



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ Ι: Τομέας Χημικών Επιστημών  
*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας*

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ  
ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΤΣΙΜΕΝΤΑ  
ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΞΗΡΗΣ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ  
ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΑΣΒΕΣΤΗ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Ευγενία Α. Γκικόκα**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Σ. Τσίμας  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ 2014**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: «Χαρακτηρισμός και έλεγχος της συνεργασιμότητας με τσιμέντα του προϊόντος ξηρής αποθείωσης των καυσαερίων με ασβέστη» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία με το Εργαστήριο Κονιαμάτων και Ανάπτυξης Νέων Προϊόντων της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Ανώνυμης Εταιρείας Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ, από το Μάιο του 2013 έως τον Σεπτέμβριο του 2014.

Για την ανάθεση και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Σταμάτη Τσίμα, υπεύθυνο αυτής της εργασίας, ο οποίος με την πολύτιμη και ουσιαστική καθοδήγησή του, τις στοχευμένες παρατηρήσεις και συμβουλές του συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ στον Δρ. Στέλιο Αντίοχο για το χρόνο που μου διέθεσε, την υπομονή του να μου μεταδώσει τις γνώσεις του και την προθυμία του να με συμβουλεύει για οποιοδήποτε πρόβλημα. Η βοήθειά του ήταν καταλυτική. Ευχαριστώ ακόμη το Θανάση Αγάθη για τις άπειρες δοκιμές, αλλά και για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας, το Χρήστο Λεπτοκαρίδη για την ευγενή διάθεση να προσφέρει τη βοήθειά του, αλλά και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Κονιαμάτων και Ανάπτυξης Νέων Προϊόντων της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας του ΤΙΤΑΝ που το καθένα ξεχωριστά συνέβαλε με το δικό του τρόπο στη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

Για την απλόχερη βοήθεια και τη συμβουλευτική της διάθεση ευχαριστώ επίσης την Καθηγήτρια κ. Αγγελική Μουτσάτσου.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για την πολύτιμη παρουσία τους κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων και των μετρήσεων και ιδιαίτερος στην Ελένη Κατσίκια, τη Χριστίνα Αμαλία Δρόσου αλλά και την Αφροδίτη Ντζιούνη, που ήταν πάντα εκεί για να λύσουν κάθε μου απορία και να μου προσφέρουν ανεμπόδιστα τη βοήθειά τους.

Πάνω από όλους ευχαριστώ την Δρ. πλέον Μόνικα Ζερβάκη για την άριστη συνεργασία μας, την ανιδιοτελή βοήθεια, την άψογη καθοδήγηση για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας και κυρίως για τη φιλία της. Της είμαι ευγνώμων.

Μέσα από την καρδιά μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που όλα αυτά τα χρόνια βρίσκεται δίπλα μου στηρίζοντας κάθε μου επιλογή και βοηθώντας με να ξεπεράσω την κάθε δυσκολία και να της αφιερώσω την παραπάνω εργασία.

Τελειώνοντας, ιδιαίτερη αναφορά οφείλω στο Σταύρο, τη Μαρία, τη Φένια, το Γιάννη, το Θάνο και το Λάμπρο, τους ανθρώπους που σε κάθε στιγμή της καθημερινότητάς μου κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας, ήταν παρόντες και με βοηθούσαν να συνεχίσω ακάθεκτη προς την ολοκλήρωσή της.

Αθήνα, Οκτώβριος 2014  
Ευγενία Α. Γκικόκα

# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b><u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u></b>	<b>iv</b>
<b><u>ABSTRACT</u></b>	<b>v</b>
<b><u>I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u></b>	<b>1</b>
<b>1.1 Αειφόρος ανάπτυξη</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Προϊόντα καύσης άνθρακα – CCPs</b>	<b>3</b>
<b>1.2.1 Ορισμός προϊόντων καύσης άνθρακα</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2 Παραγωγή προϊόντων καύσης άνθρακα</b>	<b>6</b>
<b>1.2.3 Χρήση προϊόντων καύσης άνθρακα</b>	<b>7</b>
<b>1.2.4 Ενδεικτικές εφαρμογές προϊόντων καύσης άνθρακα</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Διεργασία αποθείωσης καυσαερίων – FGD</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1 Χημικές αρχές διεργασίας FGD</b>	<b>11</b>
<b>1.3.2 Επιλογή μεθόδου FGD</b>	<b>12</b>
<b>1.3.3 Διαδικασία παραγωγής του προϊόντος FGD</b>	<b>13</b>
<b>1.4 Διεργασία αποθείωσης ξηρού ψεκασμού – SDA</b>	<b>16</b>
<b>1.4.1 Μοντελοποίηση της διαδικασίας παραγωγής του προϊόντος SDA</b>	<b>16</b>
<b>1.4.2 Τί προσφέρει η μέθοδος SDA;</b>	<b>19</b>
<b>1.4.3 Διαδικασία παραγωγής του προϊόντος SDA</b>	<b>20</b>
<b>1.4.4 Προϊόν SDA</b>	<b>22</b>
<b>1.5 Χρήσεις προϊόντος SDA στην Ευρώπη</b>	<b>23</b>
<b>1.5.1 Εισαγωγή</b>	<b>23</b>
<b>1.5.2 Χημική σύνθεση και εφαρμογή του προϊόντος SDA στη Γερμανία</b>	<b>24</b>
<b>1.5.3 Χημική σύνθεση και εφαρμογή του προϊόντος SDA στη Σουηδία</b>	<b>26</b>
<b>1.5.4 Χημική σύνθεση και εφαρμογή του προϊόντος SDA στη Δανία</b>	<b>28</b>
<b>1.6 Συνεργιστική δράση τσιμέντου και προϊόντος SDA</b>	<b>29</b>

<b>1.6.1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>29</b>
<b>1.6.2</b>	<b>Μηχανικές αντοχές τσιμέντου</b>	<b>29</b>
<b>1.6.3</b>	<b>Ενυδάτωση τσιμέντου</b>	<b>30</b>
<b>1.6.4</b>	<b>Πήξη τσιμέντου</b>	<b>33</b>
<b>1.6.4.1</b>	<b>Βέλτιστο ποσοστό περιεχομένων θεικών ιόντων</b>	<b>36</b>
<b>1.6.4.2</b>	<b>Διαλυτότητα θεικών ιόντων</b>	<b>36</b>
<b>1.6.5</b>	<b>Εργασιμότητα τσιμέντου</b>	<b>37</b>
<b>1.7</b>	<b>Έρευνα</b>	<b>39</b>
<b>1.8</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>40</b>
<b><u>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u></b>		<b>41</b>
<b>Τοποθέτηση θέματος</b>		<b>42</b>
<b>2.1</b>	<b>Χαρακτηρισμός προϊόντος SDA</b>	<b>43</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Χημική ανάλυση</b>	<b>43</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Ορυκτολογική ανάλυση</b>	<b>45</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Θερμική ανάλυση</b>	<b>47</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Οπτική ανάλυση</b>	<b>48</b>
<b>2.1.5</b>	<b>Κοκκομετρική ανάλυση</b>	<b>49</b>
<b>2.1.6</b>	<b>Υπολογισμός απώλειας πύρωσης</b>	<b>51</b>
<b>2.1.7</b>	<b>Υπολογισμός υγρασίας</b>	<b>52</b>
<b>2.1.8</b>	<b>Προσδιορισμός κύριων στοιχείων</b>	<b>53</b>
<b>2.1.8.1</b>	<b>Προσδιορισμός διοξειδίου του πυριτίου</b>	<b>53</b>
<b>2.1.8.2</b>	<b>Προσδιορισμός ελευθέρως άσβεστου</b>	<b>55</b>
<b>2.1.8.3</b>	<b>Προσδιορισμός θεικών ιόντων</b>	<b>56</b>
<b>2.1.8.4</b>	<b>Προσδιορισμός διαλυτών θεικών ιόντων</b>	<b>57</b>

2.1.8.5 Προσδιορισμός ποζολανικότητας προϊόντος SDA	57
2.1.8.6 Προσδιορισμός χλωριόντων	58
2.1.9 Σύνοψη αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού προϊόντος SDA	60
<b>2.2 Εργαστηριακή παραγωγή τσιμέντων</b>	<b>61</b>
2.2.1 Τσιμέντα I	61
2.2.1.1 Σύσταση τσιμέντων I	61
2.2.1.2 Φυσικομηχανικές ιδιότητες τσιμέντων I	62
2.2.1.3 Κέρδος θλιπτικής αντοχής τσιμέντων I	68
2.2.1.4 Συνοπτικά αποτελέσματα	70
2.2.2 Τσιμέντα II	71
2.2.2.1 Σύσταση τσιμέντων II	71
2.2.2.2 Φυσικομηχανικές ιδιότητες τσιμέντων II	71
2.2.2.3 Μείωση χρόνου πήξης τσιμέντων II	75
2.2.2.4 Εργασιμότητα τσιμέντων II	76
2.2.3 Μελέτη ενυδάτωσης – Χημικώς ενωμένα νερά	78
<b><u>III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u></b>	<b>83</b>
<b><u>IV. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u></b>	<b>86</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το SDAP (Spray Dry Absorption Product) αποτελεί το προκύπτον παραπροϊόν της διεργασίας αποθείωσης των καυσαερίων μέσω απορρόφησης ξηρού ψεκασμού (Spray Dry Absorption- SDA) με ασβέστη. Η μέθοδος στηρίζεται στην τροφοδοσία της ροής του καυσαερίου με πυκνό αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ώστε να απομακρυνθούν μέσω χημικής αντίδρασης τα όξινα συστατικά του, όπως είναι το διοξείδιο του θείου  $\text{SO}_2$ , τα θειικά ιόντα  $\text{SO}_3$  και το υδροχλώριο  $\text{HCl}$ . Το τελικό προϊόν είναι ένα ξηρό κονιοποιημένο μίγμα ενώσεων του ασβεστίου.

Η διεργασία SDA ανήκει στις ημίξηρες μεθόδους αποθείωσης των καυσαερίων (Flue Gas Desulfurization- FGD) και είναι μία από τις πλέον δημοφιλείς, καθώς εφαρμόζεται ευρέως σε όλο και περισσότερα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής στην Ευρώπη. Για το λόγο αυτό, έχουν διεξαχθεί έρευνες με σκοπό να εξεταστούν οι δυνατότητες αξιοποίησης του SDAP. Σήμερα, το SDAP χρησιμοποιείται κυρίως στον κλάδο της γεωργίας ως λίπασμα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε θείο, ή εναποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται έρευνες που στοχεύουν στην αξιοποίηση του προϊόντος SDA σε συστήματα τσιμέντου, όπως και η παρούσα διπλωματική εργασία. Στόχος της είναι ο πλήρης χαρακτηρισμός ενός δείγματος SDA, το οποίο στάλθηκε από Γερμανική μονάδα ηλεκτροπαραγωγής ενέργειας και ο έλεγχος της συνεργιστικής δράσης του υλικού με το τσιμέντο. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, κατασκευάστηκαν δοκίμια κοινού τύπου τσιμέντου OPC, αλλά και σύνθετου τύπου CEM II/B-M 32.5N, ο οποίος και κινείται περισσότερο στην ελληνική αγορά. Στα περισσότερα εμπορικά τσιμέντα η προσθήκη του SDAP βασίστηκε στο πρότυπο EN 197-1, ενώ ο προσδιορισμός των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-2. Στη συνέχεια επιχειρήθηκε η ερμηνεία της επίδρασης του SDAP στις φυσικομηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου μέσω της μελέτης ενυδάτωσής του.

Ο χαρακτηρισμός του δείγματος SDA έδειξε πως η ένωση που επικρατεί στη χημική σύστασή του είναι ο ημιυδρίτης θειώδους ασβεστίου  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , μία ένωση που δεν απαντάται εύκολα αλλά που επηρεάζει αισθητά τις ιδιότητες του τσιμέντου. Συγκεκριμένα, η προσθήκη SDAP φαίνεται να επιδρά θετικά στην ανάπτυξη των πρώιμων κυρίως αντοχών του τσιμέντου, προκαλώντας όμως παράλληλα καθυστέρηση στο χρόνο πήξης του.

## **ABSTRACT**

SDAP is the resulting byproduct of the Spray Drying Absorption (SDA) method. In the spray-dry process, concentrated lime (calcium hydroxide) slurry is injected into the flue gas, to react with and remove acidic compounds such as SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> and HCl. The final product is a dry powdered mixture of calcium compounds.

Spray dry absorption is a semi-dry Flue Gas Desulfurization (FGD) system and nowadays is quite popular, since an increasing number of power plants have implemented it. A great number of investigations have been conducted, in order for the potential utilization of SDAP to be examined. The SDAP is mainly used in agriculture as a fertilizer due to its high sulfur content, or it is disposed in landfills.

Lately, more specific investigations have been conducted aiming to the potential use of SDAP in cement systems, including the current diploma thesis does. The research focuses on the complete characterization of a sample of SDAP sent from a Germany Power Plant and the examination of its synergistic action with cement. For this purpose, laboratory cements of two types were produced. The first one is the common OPC cement and the other the composite cement CEM II/B-M 32.5N, which is more popular in the Greek market. In the latter, the addition of the SDAP was complying with EN 197-1, while the identification of their physicochemical properties with EN 196-2. Additionally, there has been an attempt to explain the effect of SDAP (Spray Dry Absorption Product) on the physicochemical properties of cements.

The results of the characterization of the SDA sample showed that the dominant compound is calcium sulfite hemihydrate CaSO<sub>3</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O, which is not very common but has a great effect on cement properties. Specifically, it was found that the addition of SDAP in cement systems improves the early strength development but acts as retarder when it comes to their setting time.

# **I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## 1.1 Αειφόρος ανάπτυξη

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τον συνεχώς αυξανόμενο αριθμό στερεών αποβλήτων, καθιστούν την άμεση και ολοκληρωμένη διαχείρισή τους αναγκαία.

Στα στερεά απόβλητα συμπεριλαμβάνεται ένα ευρύ φάσμα επιμέρους ρευμάτων αποβλήτων, κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετική προέλευση και χαρακτηριστικά. Μία από τις κύριες κατηγορίες στερεών αποβλήτων αποτελούν τα στερεά βιομηχανικά απόβλητα. Τα στερεά βιομηχανικά απόβλητα παράγονται από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους.

Ο κλάδος που διαπραγματεύεται η παρούσα διπλωματική εργασία, είναι οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Από την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται, παράγονται εκτός άλλων, απόβλητα αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την αποθείωση των καυσαερίων· το προϊόν απορρόφησης ξηρού ψεκασμού (Spray Drying Absorption Product- SDAP) είναι ένα από αυτά.

Σύμφωνα με τις βασικές αρχές της περιβαλλοντικής πολιτικής και νομοθεσίας, η ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων πρέπει να αναπτύσσεται με βάση τα εξής στάδια:

- Πρόληψη παραγωγής αποβλήτων
- Μείωση παραγόμενης ποσότητας ή/και ρυπαντικού φορτίου
- Ανάκτηση υλικών με σκοπό την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίησή τους
- Ανάκτηση ενέργειας
- Αποτελεσματική επεξεργασία των αποβλήτων μετά την εφαρμογή διαδικασιών ανάκτησης
- Υγειονομική ταφή των υπολειμμάτων που προκύπτουν από τις παραπάνω διεργασίες

Αν κι εφόσον τα δύο πρώτα στάδια είναι ανέφικτα, η βέλτιστη λύση είναι η επαναχρησιμοποίηση του αποβλήτου.

Η επαναχρησιμοποίηση λοιπόν του SDAP στην τσιμεντοβιομηχανία θα αποτελούσε μια ορθή πρακτική διαχείρισής του. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του SDAP ως δευτερεύον συστατικό του εμπορικού τσιμέντου Portland:

- θα μείωνε την ανάγκη για χρήση και εκμετάλλευση φυσικού μη ανανεώσιμου πόρου,
- θα αποφεύγονταν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και η κατανάλωση ενέργειας από την εξόρυξη των πρωτογενών πρώτων υλών, καθώς και από τη μεταποίηση των πρώτων υλών κατά την παραγωγική διαδικασία,

- θα μειωνόταν η ποσότητα των απορριπτόμενων υλικών και κατά συνέπεια θα περιορίζονταν οι αναγκαίοι χώροι εναπόθεσής τους και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνεπάγονται,
- θα μειωνόταν το κόστος παραγωγής λόγω χαμηλού ή μηδενικού κόστους του SDAP και
- θα βελτιωνόταν η ποιότητα παραγωγής λόγω ευεργετικής δράσης του SDAP.

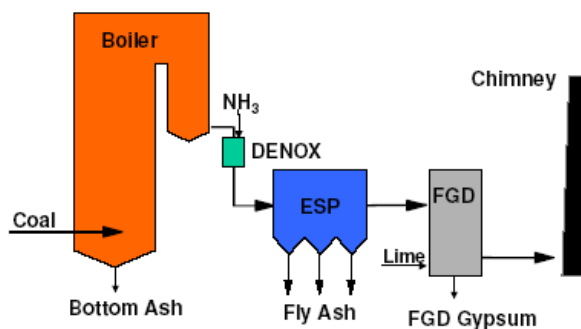
Μ'αυτόν τον τρόπο λοιπόν υλοποιούνται οι στόχοι της αιεφόρου ανάπτυξης, καθώς επιτυγχάνεται οικονομικό όφελος, λαμβάνοντας υπόψη την προστασία του περιβάλλοντος και τη βιωσιμότητα.<sup>[1]</sup>

## 1.2 Προϊόντα καύσης άνθρακα - CCPs

### 1.2.1 Ορισμός προϊόντων καύσης άνθρακα

Τα προϊόντα καύσης άνθρακα (Coal Combustion Products- CCPs) παράγονται σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που λειτουργούν με την καύση είτε σκληρού άνθρακα, είτε λιγνίτη (*Εικόνα 1.1*).

Λόγω των ανόργανων συστατικών του άνθρακα και την τεχνολογία της καύσης, παράγονται ιπτάμενη τέφρα (fly ash- FA), τέφρα πυθμένα (bottom ash- BA), σκωρία λέβητα (boiler slag- BS) και τέφρα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed combustion- FBC) ως παραπροϊόντα καύσης, καθώς και προϊόντα που προέρχονται από την ξηρή ή υγρή μέθοδο αποθείωσης των καυσαερίων και ιδιαίτερα το προϊόν της ημίξηρης απορρόφησης (semi dry absorption- SDA) και τη γύψο της αποθείωσης καυσαερίων (flue gas desulfurization- FGD).<sup>[2]</sup>

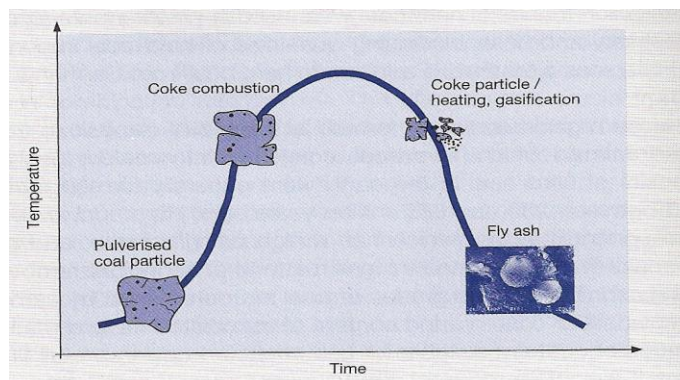


*Εικόνα 1.1. Διαδικασία καύσης και παραγωγή CCPs σε μονάδα παραγωγής ενέργειας καύσης λιγνίτη*

Πιο αναλυτικά περιγράφονται παρακάτω τα παραγόμενα CCPs:

*i. FA*

Η ιπτάμενη τέφρα (**Εικόνα 1.2**) λαμβάνεται με ηλεκτροστατική ή μηχανική καθίζηση των σωματιδίων σκόνης των καυσαερίων από τους λέβητες άνθρακα ή λιγνίτη σε θερμοκρασία 1100-1400°C. Πρόκειται για μία λεπτή σκόνη, η οποία αποτελείται κυρίως από σφαιρικά υαλώδη σωματίδια. Ανάλογα με τον τύπο του λέβητα και τον τύπο του άνθρακα, παράγονται πυριτικές και ασβεστούχες τέφρες με ποζολανικές ή/και λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Στον **Πίνακα 1.1** παρουσιάζεται η χημική σύνθεση των ιπτάμενων τεφρών, ενώ στον **Πίνακα 1.2** παρατίθενται οι φυσικές τους ιδιότητες. <sup>[3]</sup>



**Εικόνα 1.2.** Από τα σωματίδια του άνθρακα στην ιπτάμενη τέφρα

Στο Ηνωμένο Βασίλειο χρησιμοποιείται ο όρος της κονιοποιημένης ιπτάμενης τέφρας (pulverized fly ash- PFA), η οποία προέρχεται από λέβητες κονιοποιημένου άνθρακα.

Οι κενόσφαιρες (floaters) έπειτα, ανακτώνται από την επιφάνεια των λιμνών διάθεσης τέφρας και έχουν παρόμοια χημική σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα. Επιπλέον στο νερό και ουσιαστικά πρόκειται για μικρές, κοίλες σφαίρες με λεπτότοιχο, σκληρό κέλυφος. Έχουν συγκεκριμένο ειδικό βάρος (σχετική πυκνότητα), μικρότερο από 1,0 kg/dm<sup>3</sup>.

Πίνακας 1.1. Χημική σύνθεση ιπτάμενων τεφρών

Συστατικά	Πυριτικές ιπτάμενες τέφρες	Ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες
SiO <sub>2</sub>	36-59	23-52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-35	12-22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-19	4-10
CaO	1-12	5-41
MgO	0,7-4,8	1,5-4
K <sub>2</sub> O	0,5-6	1,2-3
Na <sub>2</sub> O	0,1-3,5	0,3-1
SO <sub>3</sub>	0,1-2	2-10
TiO <sub>2</sub>	0,5-1,8	
LOI	0,5-5	<5

Πίνακας 1.2. Φυσικές ιδιότητες ιπτάμενων τεφρών

Ιδιότητες	Πυριτικές τέφρες	Ασβεστούχες τέφρες
Particle density (Kg/m <sup>3</sup> )	2000 - 2500	2100-2800
Bulk density (Kg/m <sup>3</sup> )	800 - 1100	700-1500
Mean particle size d <sub>50</sub> (μm)	20-40	10-30
Specific surface (cm <sup>2</sup> /g)	10000-50000 (BET)	2500-5000 (Blaine)

### ii. (Furnace) BA

Η τέφρα πυθμένα είναι ένα κοκκώδες υλικό που αφαιρείται από τον πυθμένα των ξηρών λεβητών και είναι πιο χονδρό υλικό από την ιπτάμενη τέφρα, παρά το γεγονός πως σχηματίζεται κι εκείνο κατά την καύση του άνθρακα.

**iii. BS**

Η σκωρία λέβητα είναι ένα υαλώδες κοκκώδες υλικό που προέρχεται από την καύση του άνθρακα σε λέβητες σε θερμοκρασία 1500-1700°C και ακολουθείται από την απομάκρυνση της υγρής τέφρας από τον υγρό πυθμένα των λεβητών.

**iv. FBC Ash**

Η τέφρα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης παράγεται σε λέβητες καύσης ρευστοποιημένης κλίνης. Η τεχνική συνδυάζει την καύση του άνθρακα και την αποθείωση των καυσαερίων στο λέβητα σε θερμοκρασίες 800-900°C. Η συγκεκριμένη τέφρα είναι πλούσια σε ασβέστη και θείο.

**v. SDA Product**

Το προϊόν SDA είναι ένα λεπτόκοκκο υλικό που προκύπτει από τη μέθοδο ξηρής αποθείωσης των καυσαερίων με ασβέστη, όπου ενεργεί ως προσροφητικό.

**vi. FGD Gypsum**

Η γύψος FGD είναι ένα φυσικό, ομοειδές της γύψου προϊόν, το οποίο λαμβάνεται κατά την υγρή αποθείωση των καυσαερίων και την ειδική μεταχείριση των προσροφημένων προϊόντων.<sup>[2]</sup>

Από τα προαναφερθέντα προϊόντα καύσης του άνθρακα, στη συνέχεια η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει κατ'αρχήν στο προϊόν της διαδικασίας FGD (§1.3) και ειδικότερα στο προϊόν της διαδικασίας SDA (§1.4).

## 1.2.2 Παραγωγή προϊόντων καύσης άνθρακα

Κάθε χρόνο, η ECOBA (European Coal Combustion Products Association) ετοιμάζει έναν πίνακα στατιστικών στοιχείων για την παραγωγή και τη χρησιμοποίηση των προϊόντων καύσης του άνθρακα στις χώρες των μελών του. Από το 1992, τα στατιστικά στοιχεία καλύπτουν τα δεδομένα 15 χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 15 χωρών, η παραγωγή ανερχόταν στους 52 εκατομμύρια περίπου τόνους και στην ευρύτερη Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 κρατών μελών, η συνολική παραγωγή εκτιμάται στους 100 εκατομμύρια τόνους. Ακριβή στοιχεία για όλα τα κράτη μέλη δεν είναι ακόμα διαθέσιμα.

Τα στατιστικά στοιχεία της ECOBA για την παραγωγή και τη χρησιμοποίηση των προϊόντων καύσης του άνθρακα στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 15 χωρών για το έτος 2010 δίνονται στον **Πίνακα 1.3**.<sup>[2]</sup>

Πίνακας 1.3. Παραγωγή και χρήση των CCPs στην Ευρώπη για το έτος 2010

**Production and Utilisation of CCPs in 2010 in Europe (EU 15) [kilo tonnes (metric)]**

	Fly Ash	Bottom Ash	Boiler Slag	FBC-Ash	Other <sup>1)</sup>	SDA-Product	FGD-Gypsum		
	1	2	3	4	5	6	7		
<b>CCP Production</b>	31.616	4.052	1.000	912	107	413	10.227		
Subtotal 1 - 5					37.687				
Subtotal 6 - 7						10.640			
<b>Total 1 - 7</b>							48.327		
<b>CCP Utilisation</b>								Total	%
Cement raw material	1	2.152	178		24			2.354	4,8
Blended cement	2	1.947	1		5			1.953	4,0
Concrete addition	3	4.947	62	3				5.012	10,2
Aerated concrete blocks	4	536	8			43		587	1,2
Non-aerated concrete blocks	5	224	790					1.014	2,1
Lightweight aggregate	6		18						
Bricks + ceramics	7	83	16					99	0,2
Grouting	8	253		36				289	0,6
Asphalt filler	9	59						59	0,1
Subgrade stabilisation	10	154	140		40			334	0,7
Pavement base course	11	5	144	315				464	0,9
General engineering fill	12	1.126	393		42			1.561	3,2
Structural fill	13	1.668	120		22		142	1.952	4,0
Soil amendment	14	115					2	117	0,2
Infill	15	380			48		76	504	1,0
Blasting grt	16			620				620	1,3
Plant nutrition	17							0	0,0
Set retarder for cement	18					612		612	1,3
Projection plaster	19					694		694	1,4
Plaster boards	20					5.171		5.171	10,6
Gypsum blocks	21					256		256	0,5
Self levelling floor screeds	22					1.300		1.300	2,7
Other uses	23	136	20	26	30	8	46	320	0,7
Reclamation, Restoration	24	15.771	2.083		488	53	41	1.023	19,459
Temporary stockpile	25	201	87	0	6	3	0	765	1,662
Disposal	26	2.260	87	0	207		106	447	3,107
<b>Total utilisation 1 - 23</b>	<b>27</b>	<b>13.785</b>	<b>1.890</b>	<b>1.000</b>	<b>211</b>	<b>51</b>	<b>266</b>	<b>8.087</b>	<b>25.290</b>
<b>Utilisation rate in %</b>	<b>28</b>	<b>43</b>	<b>46</b>	<b>100</b>	<b>23</b>	<b>48</b>	<b>64</b>	<b>78</b>	<b>51,7</b>
<b>Average utilisation rate in %</b>	<b>29</b>							<b>52</b>	
<b>Total utilisation 1 - 24</b>	<b>30</b>	<b>29.556</b>	<b>3.973</b>	<b>1.000</b>	<b>699</b>	<b>104</b>	<b>307</b>	<b>9.110</b>	<b>44.749</b>
<b>Utilisation rate in %</b>	<b>31</b>	<b>92</b>	<b>96</b>	<b>100</b>	<b>77</b>	<b>97</b>	<b>74</b>	<b>88</b>	<b>91,5</b>
<b>Average utilisation rate in %</b>	<b>32</b>							<b>91</b>	
Reuse of stockpiled CCPs	33	401	95	0	0	0	0	95	1,2
<b>Total production 1-26 incl. reuse</b>	<b>34</b>	<b>32.017</b>	<b>4.147</b>	<b>1.000</b>	<b>912</b>	<b>107</b>	<b>413</b>	<b>10.322</b>	<b>48.918</b>

<sup>1)</sup> cenospheres, sludges, fly ash and slag from coal gasification

ECOBA e.V. Postfach 103932 D-45039 Essen Phone: +49-201-8128 274 Fax: +49-201-8128 364  
 website: www.ecoba.org e-mail: info@ecoba.org

### 1.2.3 Χρήση προϊόντων καύσης άνθρακα

Η χρήση ανόργανων συστατικών του άνθρακα στην οικοδομική βιομηχανία στοχεύει στα εξής:

- Στη διατήρηση των φυσικών, πρωτογενών ορυκτών πόρων και γενικότερα στην αιφόρο ανάπτυξη
- Στην παροχή πρώτων υλών, οι οποίες βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων
- Στην ενδυνάμωση του δομικού περιβάλλοντος μέσω της ενίσχυσης της αντοχής του σκυροδέματος
- Στην προσθήκη πράσινης ετικέτας στις κατασκευές

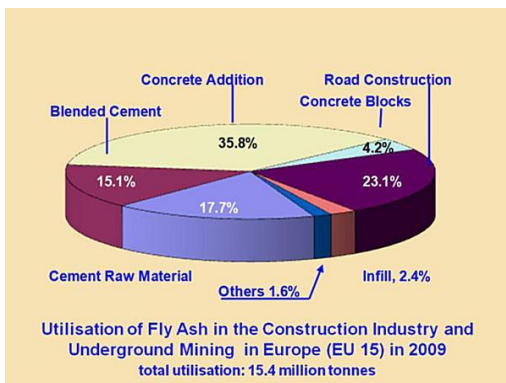
Οι κυβερνήσεις ευνοούν όλο και περισσότερο τη χρήση των δευτερογενών πρώτων υλών. Η νομοθεσία και οι κανόνες της εν λόγω χρήσης βελτιώνονται συνεχώς. Σε αρκετές περιπτώσεις, τα ορυκτά του άνθρακα φέρουν καλύτερη ποιότητα και υψηλότερες αποδόσεις σε σύγκριση με τις κύριες πρώτες ύλες που αντικαθιστούν. Η εφαρμογή ανόργανων

συστατικών του άνθρακα δίνει έναν οικολογικό χαρακτήρα στον τομέα των κατασκευών, καθώς πετυχαίνει εξοικονόμηση ενέργειας αλλά και διατήρηση των φυσικών πόρων.

Όπως προαναφέρθηκε, στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 15 κρατών μελών, περίπου 52 εκατομμύρια τόνοι προϊόντων καύσης του άνθρακα παράχθηκαν το έτος 2009. Η ιπτάμενη τέφρα αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής παραγωγής των προϊόντων αυτών. Εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στη βιομηχανία των κατασκευών ανέρχεται σήμερα στο 48%, της τέφρας πυθμένα γύρω στο 45%, ενώ το ποσοστό χρήσης της σκωρίας λέβητα φτάνει στο 100%. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, τα προϊόντα καύσης του άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα των φυσικών πόρων και ως εκ τούτου, προσφέρουν περιβαλλοντικά οφέλη, εξαλείφοντας την ανάγκη για λατόμηση και εξόρυξη αυτών των πόρων. Επίσης, βοηθούν στη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας, καθώς και των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), οι οποίες προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής των προϊόντων που αντικαθίστανται.

Τα προϊόντα καύσης του άνθρακα χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στο δομικό και κατασκευαστικό τομέα. Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση των προϊόντων ως πρόσθετα υλικά στο σκυρόδεμα, ως υλικά αντικατάστασης του τσιμέντου και ως συνδετικά υλικά ή συσσωματώματα στην οδοποιία. Μπορούν επιπλέον, να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά υλικά και ως ανόργανα λιπάσματα. Εφόσον κριθεί αναγκαίο, τα προϊόντα καύσης του άνθρακα ανταποκρίνονται σε όλα τα σχετικά εθνικά και ευρωπαϊκά πρότυπα δομικών υλικών και τους κανονισμούς.

Στην **Εικόνα 1.3** δίνεται ένα γράφημα απεικόνισης της αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας στον κλάδο των κατασκευών και της υπόγειας εξόρυξης στην Ευρώπη για το έτος 2009.<sup>[4]</sup>



**Εικόνα 1.3. Αξιοποίηση ιπτάμενων τεφρών στον κλάδο των κατασκευών και της υπόγειας εξόρυξης στην Ευρώπη για το έτος 2009**

Από τα ανόργανα συστατικά του άνθρακα, αξίζει να σημειωθεί πως ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς αποτελεί βασικό συστατικό του υλικού πάνω στο οποίο βασίζεται η παρούσα διπλωματική εργασία. Η εξήγηση για την προέλευση του δείγματος θα αναλυθεί αργότερα.

## 1.2.4 Ενδεικτικές εφαρμογές προϊόντων καύσης άνθρακα

### *i. Χρήση στο σκυρόδεμα*

Η ιπτάμενη τέφρα έχει ένα επιτυχημένο ιστορικό χρήσης στο σκυρόδεμα, σε όλο τον κόσμο, για πάνω από 50 χρόνια. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, πάνω από 6 εκατομμύρια τόνοι, και στην Ευρώπη περισσότεροι από 9 εκατομμύρια τόνοι, χρησιμοποιούνται ετησίως στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος. Για αυτό το λόγο πλέον, είναι δύσκολο να σκεφτεί κανείς μια συγκεκριμένη κατασκευή, χωρίς να λάβει υπόψιν του τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας. Μερικά από τα πιο διάσημα έργα των τελευταίων χρόνων έχουν στηριχθεί στο σκυρόδεμα ιπτάμενης τέφρας, συμπεριλαμβανομένων φραγμάτων, σταθμών ηλεκτροπαραγωγής, εξεδρών ανοιχτής θάλασσας, της σήραγγας της Μάγχης, αυτοκινητόδρομων, αεροδρομίων, εμπορικών και οικιστικών κτιρίων, γεφυρών, αγωγών και σιλό. Δεν είναι λοιπόν περίεργο που η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας σκυροδέματος, καλύπτοντας τις εφαρμογές έτοιμου, προκατασκευασμένου αλλά και επί τόπου σκυροδέματος. Μια σειρά από σημαντικές κατασκευές με σκυρόδεμα ιπτάμενης τέφρας σε όλη την Ευρώπη, υπογραμμίζει τη σημασία αυτού του πολύτιμου δομικού υλικού.

### *ii. Παροχές στο σκυρόδεμα*

Η ιπτάμενη τέφρα έχει ορισμένες μοναδικές ιδιότητες, ιδιαίτερα χρήσιμες σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών, όπως ο κλάδος του πολιτικού μηχανικού, των κατασκευών και της οικοδόμησης. Όταν ιπτάμενη τέφρα προστίθεται στο σκυρόδεμα, αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) και σχηματίζει σταθερούς υδρίτες πυριτικού και αργλικού ασβεστίου. Το προκύπτον σκυρόδεμα δεν είναι μόνο ισχυρότερο και ανθεκτικότερο, αλλά και λιγότερο διαπερατό. Αυτό καθιστά το σκυρόδεμα ανθεκτικότερο σε χημικές ουσίες. Η μείωση της διείσδυσης των χλωριούχων αλάτων αλλά και η αντοχή του σκυροδέματος στα θειικά, βελτιώνονται με τη χρήση της τέφρας. Επιπρόσθετα, η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στη μάζα του σκυροδέματος είναι σημαντική για τη μείωση του σχηματισμού ρωγμών, λόγω της χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας είναι σφαιρικά και ενεργούν σαν <<ρουλεμάν>> στο μίγμα, βελτιώνοντας την εργασιμότητα και τα ροϊκά χαρακτηριστικά του σκυροδέματος. Ακόμα, η ιπτάμενη τέφρα βελτιώνει την κοκκομετρική καμπύλη του μίγματος του σκυροδέματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά έχουν σπουδαία επίδραση στην απαίτηση σε νερό, καθώς η απαιτούμενη ποσότητα νερού μειώνεται.



iii. Παραδείγματα εφαρμογής των προϊόντων καύσης του άνθρακα μπορεί κανείς να δει σε όλη την Ευρώπη.<sup>[2]</sup>



*Εικόνα 1.4. Castor & Pollux towers,  
Frankfurt*



*Εικόνα 1.5. Picasso Tower,  
Madrid*



*Εικόνα 1.6. Theater in Den Haag*



*Εικόνα 1.7. Great Belt East Bridge*



*Εικόνα 1.8. Puylaurent dam*



*Εικόνα 1.9. Φράγμα*

*Πλατανόβρσης*



*Εικόνα 1.10. Fly ash storage towers,  
Genk-Langerlo*



*Εικόνα 1.11. Cooling tower, Niederaußem,  
Germany*

## 1.3 Διεργασία αποθείωσης καυσαερίων - FGD

### 1.3.1 Χημικές αρχές διεργασίας FGD

Η μέθοδος FGD (Flue Gas Desulphurization) είναι ευρέως εφαρμόσιμη ως ένα μέσο για τον έλεγχο των εκπομπών του διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) από μεγάλες, σταθερές πηγές, όπως σταθμοί παραγωγής ενέργειας, διυλιστήρια και μεταλλουργικές εγκαταστάσεις. Η ευρεία υιοθέτηση της τεχνικής FGD, μαζί με τα υπάρχοντα μέτρα για τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του θείου από άλλες πηγές (π.χ. αντικατάσταση του άνθρακα από ηλεκτρική ενέργεια ή φυσικό αέριο για οικιακή θέρμανση· καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο) θα μειώσει σημαντικά τις ανθρωπογενείς εκπομπές θείου σε όλο τον κόσμο και έτσι, θα συμβάλει στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, προς όφελος τόσο της ανθρώπινης υγείας, όσο και του περιβάλλοντος.

Οι εκπομπές του διοξειδίου του θείου μπορεί να ελεγχθούν με διάφορους τρόπους. Μπορεί να είναι δυνατή η στροφή σε κάποια καύσιμο ή μέταλλευμα που να έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο, ή η βελτίωση της αποτελεσματικότητας της βιομηχανικής διαδικασίας, έτσι ώστε να απαιτείται μικρότερη ποσότητα καυσίμου. Το περιεχόμενο θείο στο καύσιμο ή στο μέταλλευμα μπορεί να αφαιρεθεί κατ'αρχήν, πριν από τη χήση. Ωστόσο, πρακτικά, είναι αντικοινωνικό ν'αφαιρεθεί περισσότερο από ένα μικρό ποσοστό του θείου. Το θείο μπορεί επίσης να αφαιρείται καθ'όλη τη διάρκεια της χρήσης. Παρ'όλα αυτά, σε πολλές εφαρμογές, τα πιο αποτελεσματικά μέσα ελέγχου των εκπομπών διοξειδίου του θείου είναι να αφαιρείται το διοξείδιο του θείου από τα καυσαέρια, προτού αυτά απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Πολλές διαφορετικές τεχνολογίες FGD έχουν αναπτυχθεί γι'αυτό το σκοπό.

Σχεδόν όλες οι εμπορικές διεργασίες FGD βασίζονται στο γεγονός ότι το διοξείδιο του θείου είναι όξινο στη φύση και το αφαιρούν από τα αερία με αντίδραση με την κατάλληλη αλκαλική ουσία. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα αλκαλικά υλικά είναι ο ασβεστόλιθος (ανθρακικό ασβέστιο-  $\text{CaCO}_3$ ), η άσβεστος (οξείδιο του ασβεστίου-  $\text{CaO}$ ) και η ένυδρη άσβεστος (υδροξείδιο του ασβεστίου-  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Ο ασβεστόλιθος είναι ένα άφθονο και συνεπώς, σχετικά φθηνό υλικό και τόσο η άσβεστος, όσο και η υδράσβεστος, παράγονται από τον ασβεστόλιθο με θέρμανση. Άλλα αλκάλια που χρησιμοποιούνται κάποιες φορές είναι το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), το ανθρακικό μαγνήσιο ( $\text{MgCO}_3$ ) και η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ).

Τα αλκάλια που χρησιμοποιούνται, αντιδρούν με το διοξείδιο του θείου που περιέχεται στα καυσαέρια, για να παραχθεί ένα μίγμα με θειώδη και θειικά άλατα (ασβεστίου, νατρίου, μαγνησίου ή αμμωνίου, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο αλκάλιο). Οι αναλογίες θειώδους και θειικού καθορίζονται από τις συνθήκες της μεθόδου· σε ορισμένες διεργασίες, όλα τα θειώδη μετατρέπονται σε θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Η αντίδραση μεταξύ του διοξειδίου του θείου και του αλκαλίου μπορεί να λάβει χώρα είτε στον όγκο του διαλύματος (υγρή FGD μέθοδος), είτε στη νωπή επιφάνεια του στερεού αλκαλίου (ξηρή ή ημίξηρη FGD μέθοδος).

Στα υγρά συστήματα FGD, το αλκάλιο (συνήθως υπό μορφή διαλύματος, ή ακόμα συχνότερα ως πολτός) και το καυσαέριο έρχονται σε επαφή σε έναν πύργο ψεκασμού. Το διοξείδιο του θείου που περιέχεται στο καυσαέριο, διαλύεται στο νερό για να σχηματίσει ένα αραιό διάλυμα οξέος, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά και εξουδετερώνεται από το αλκαλικό διάλυμα. Τα θειώδη και θειικά άλατα που παράγονται, καθιζάνουν στο διάλυμα, ανάλογα με τη διαλυτότητα των διάφορων παρόντων αλάτων. Το θειικό ασβέστιο, παραδείγματος χάρη, είναι σχετικά αδιάλυτο και καθιζάνει εύκολα. Ενώ τα θειικά άλατα νατρίου και αμμωνίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα.

Στα ξηρά και ημίξηρα συστήματα, το στερεό, αλκαλικό προσροφητικό μέσο φέρεται σε επαφή με το καυσαέριο, είτε με έγχυση ή ψεκασμό του αλκαλίου στο αέριο ρεύμα, είτε με διέλευση του καυσαερίου μέσω μίας κλίνης αλκαλίων. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, το διοξείδιο του θείου αντιδρά άμεσα με το στερεό, σχηματίζοντας το αντίστοιχο θειώδες και θειικό άλας. Για να θεωρηθεί η διαδικασία αποτελεσματική, θα πρέπει το στερεό να είναι αρκετά πορώδες ή/ και λεπτοδιαμερισμένο. Στα ημίξηρα συστήματα, το νερό προστίθεται στο καυσαέριο, ώστε να σχηματιστεί ένα υγρό φιλμ (μεμβράνη) επί των σωματιδίων, στα οποία το διοξείδιο του θείου θα διαλυθεί, προωθώντας την αντίδραση με το στερεό.

### 1.3.2 Επιλογή μεθόδου FGD

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα διεργασιών FGD που προσφέρονται, οι οποίες διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό μέσο, τα παραπροϊόντα που παράγονται, την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης και το κόστος κεφαλαίου. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου FGD για μια συγκεκριμένη εφαρμογή θα πρέπει κανονικά να γίνει βάσει οικονομικών στοιχείων, η μέθοδος δηλαδή με το χαμηλότερο συνολικό, δια βίου κόστος. Ωστόσο, υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί παράγοντες που επηρεάζουν το συνολικό κόστος. Αυτοί περιλαμβάνουν:

- **Τεχνικά ζητήματα:** Αφορούν στο βαθμό αποθείωσης που μπορεί η διεργασία να πετύχει, την ευελιξία της διαδικασίας, το χώρο που απαιτεί η μονάδα FGD και τους τεχνικούς κινδύνους.
- **Οικονομικά ζητήματα:** Πρόκειται για το κόστος κεφαλαίου και το λειτουργικό κόστος, συμπεριλαμβανομένης της μελέτης του κόστους της ίδιας της μονάδας (που μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερο, αν η μονάδα πρόκειται να τοποθετηθεί σε έναν ήδη υπάρχοντα λέβητα), το κόστος του προσροφητικού μέσου που θα χρησιμοποιηθεί, τυχόν έσοδα ή δαπάνες που προκύπτουν από τη διάθεση των παραπροϊόντων και το κόστος συντήρησης.

- Εμπορικές εκτιμήσεις: Αφορούν στο μέγεθος του εμπορικού κινδύνου, την ωριμότητα της τεχνολογίας, τον αριθμό και το μέγεθος των μονάδων που έχουν ήδη τεθεί σε λειτουργία και τις εγγυήσεις των προμηθευτών.

Ορισμένες από τις σημαντικότερες διεργασίες FGD αναφέρονται παρακάτω:

- **Υγρές διεργασίες:**

- a) Υγρός καθαρισμός με γύψο ασβεστόλιθου
- b) Πλύση με θαλασσινό νερό
- c) Καθαρισμός με αμμωνία
- d) Μέθοδος Wellman-Lord

- **Ημίξηρες διεργασίες:**

- a) Με κυκλοφορία ρευστοποιημένης κλίνης
- b) Με ξηρό ψεκασμό
- c) Με ξηρό ψεκασμό στους πόρους

- **Ξηρές διεργασίες:**

- a) Με έγχυση του προσροφητικού μέσου στον κλίβανο
- b) Με έγχυση όξινου ανθρακικού νατρίου ( $\text{NaHCO}_3$ )

### 1.3.3 Διαδικασία παραγωγής του προϊόντος FGD

Στην υγρή μέθοδο καθαρισμού με γύψο ασβεστόλιθου, το καυσαέριο κατεργάζεται με αιώρημα ασβεστόλιθου, προκειμένου ν'αφαιρεθεί το διοξείδιο του θείου και να εξουδετερωθεί. Το τελικό προϊόν είναι διένυδρο θειικό ασβέστιο (γύψος-  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Αυτή είναι η πιο κοινή διαδικασία FGD που εγκαθίσταται αυτή τη στιγμή σε όλο τον κόσμο, όπως αυτή έχει εξελιχθεί τα τελευταία 30 περίπου χρόνια. Σήμερα, μια μονάδα FGD θα πρέπει κανονικά να σχεδιάζεται με στόχο την επίτευξη ενός υψηλής ποιότητας προϊόντος γύψου, το οποίο θα είναι κατάλληλο για την κατασκευή γυψοσανίδων. Σε προγενέστερες τεχνικές FGD που βασίζονταν στον ασβεστόλιθο, παράγονταν θειώδης λάσπη ή γύψος για απόρριψη, αλλά αυτοί οι τύποι σχεδιασμού δεν εγκρίνονται πλέον συχνά.

Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές της μεθόδου και διατάξεις του εξοπλισμού, οι οποίες μπορούν να υιοθετηθούν. Τέτοιες παραλλαγές αφορούν στον τύπο απορρόφησης και τις μεθόδους αναθέρμανσης που ποικίλλουν ανάλογα με τον προμηθευτή και τις απαιτήσεις του

πελάτη. Η παρούσα επιλογή του σχεδιασμού για ενδεικτικούς λόγους, είναι μία από τις πιο κοινές, όπου η μονάδα αποτελείται από έναν ενιαίο πύργο ψεκασμού με έναν περιστροφικό αναγεννητικό αναθερμαντήρα. Η μονάδα βρίσκεται κάτω από τον ηλεκτροστατικό ιζηματοποιητή (ElectroStatic Precipitator- ESP) ή το σακόφιλτρο, έτσι ώστε η μεγαλύτερη ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας να αφαιρείται πριν το αέριο φτάσει στη μονάδα FGD. Συγκεκριμένα, για τις μονάδες που λειτουργούν με άνθρακα, το ποσοστό απομάκρυνσης της ιπτάμενης τέφρας φτάνει σχεδόν στο 99,5%.

Το καυσαέριο από το σακόφιλτρο περνά μέσα από μία επαγόμενη σχεδία (Induced Drought-ID) ή και ενισχυτή ανεμιστήρα και εισέρχεται σε έναν αναθερμαντήρα αερίου-αερίου. Εδώ το αέριο ψύχεται, καθώς εξάγεται θερμότητα. Το θερμό αέριο από τον αναθερμαντήρα εισέρχεται στον απορροφητή και αναμιγνύεται με το υγρό υλικό της μεθόδου. Κάποια ποσότητα νερού εξατμίζεται, προκαλώντας την περαιτέρω ψύξη του αερίου. Έπειτα, το αέριο τρίβεται με το ανακυκλούμενο αιώρημα ασβεστόλιθου, ώστε να αφαιρεθεί η απαιτούμενη ποσότητα του διοξειδίου του θείου. Οι κατασκευαστές των μονάδων FGD, γενικά, ισχυρίζονται ότι εντός του απορροφητή μπορεί να απομακρυνθεί περισσότερο από το 95% του διοξειδίου του θείου. Επιπλέον, η διαδικασία αφαιρεί σχεδόν το 100% των υδροχλωριδίων (HCl) του καυσαερίου. Στην κορυφή του απορροφητή, το αέριο διέρχεται από εκνεφωτές, με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρούμενων σταγονιδίων νερού.

Μετά την έξοδο από τον απορροφητή, το αέριο διέρχεται μέσω του αναθερμαντήρα ξανά, για να αυξηθεί η θερμοκρασία του, προτού εξατμιστεί στην καπνοδόχο. Η θερμοκρασία εξόδου του απορροφητή κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 50-70°C, ανάλογα κυρίως με τον τύπο των καιόμενων καυσίμων. Η ελάχιστη θερμοκρασία του αερίου στην καπνοδόχο συχνά καθορίζεται από τα εθνικά πρότυπα εκπομπών. Στην ηπειρωτική Ευρώπη, το ελάχιστο όριο βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από τους 80°C. Οι περισσότερες μονάδες έχουν έναν αγωγό-παράκαμψη, εφοδιασμένο με έναν αποσβέστη που υπό κανονικές συνθήκες είναι κλειστός. Σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης ή κατά την εκκίνηση, αυτός ο αποσβέστης ανοίγει, για να επιτρέψει στο καυσαέριο να εκτραπεί άμεσα στην καπνοδόχο, μετά τη μονάδα FGD.

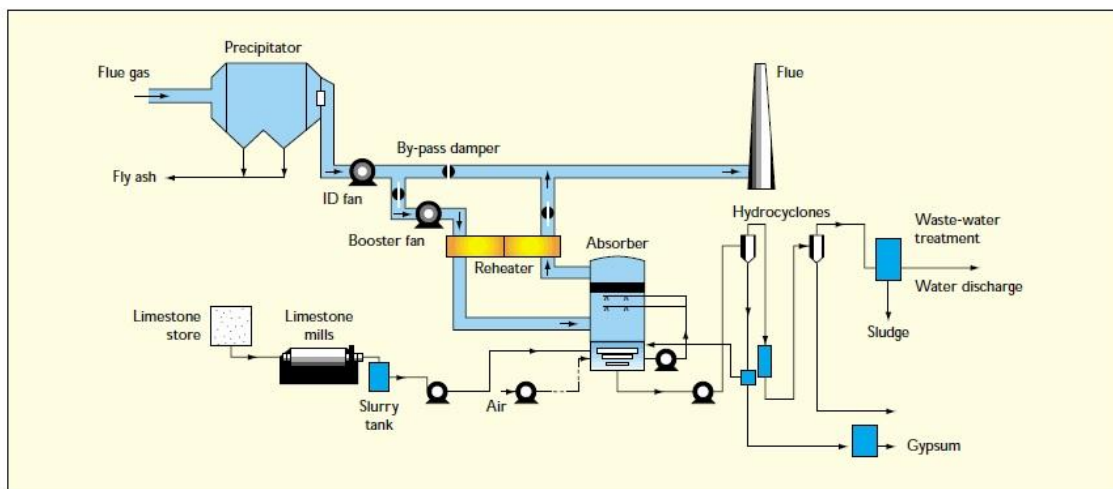
Ο πολτός ασβεστόλιθου/γύψου αντλείται από το κάρτερ του απορροφητή στις κεφαλές ψεκασμού, στην κορυφή του καθαριστή. Καθώς το αιώρημα πέφτει κάτω από τον πύργο, συναντά τα αναδύομενα καυσαέρια. Το διοξείδιο του θείου διαλύεται στο νερό, εξουδετερώνεται και έτσι απομακρύνεται από το καυσαέριο. Το ανθρακικό ασβέστιο του ασβεστόλιθου αντιδρά με το διοξείδιο του θείου και το οξυγόνο (O<sub>2</sub> από τον αέρα), και τελικά παράγεται γύψος, η οποία καθιζάνει στο κάρτερ. Το υδροχλώριο (HCl) έχει επίσης διαλυθεί στο νερό και εξουδετερωθεί, παράγοντας διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου (CaCl<sub>2</sub>).

Ο νωπός πολτός ασβεστόλιθου αντλείται εντός του κάρτερ, για να διατηρήσει το απαιτούμενο pH. Σε πολλές μονάδες, ο θρυμματισμένος ασβεστόλιθος αλέθεται στο χώρο της εγκατάστασης, προτού πολτοποιηθεί και διοχετευτεί εντός του κάρτερ του απορροφητή. Αν και παρατηρείται μία κάποια φυσική οξείδωση του υρού λόγω της περίσσειας αέρα στο καυσαέριο, το υγρό του κάρτερ διασκορπίζεται στον αέρα, οξειδώνοντας οποιοδήποτε εναπομείναν διθειώδες άλας σε θειικό. Τελικά, πολτός γύψου (μολυσμένο με ασβεστόλιθο σε ποσότητα 3%) εξάγεται από το κάρτερ του απορροφητή, παχύρρεστο, εκπλυμένο και

πλυμένο για την επακόλουθη αποθήκευσή του πριν τη μεταφορά του από το χώρο της εγκατάστασης.

Όπως προαναφέρθηκε, απομακρύνονται υδροχλωρίδια από το καυσαέριο στον καθαριστή, παράγοντας διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου. Επιπλέον, απομακρύνονται και ίχνη ιπτάμενης τέφρας από το καυσαέριο. Αυτά μαζί με τις ακάθαρτες προσμίξεις του ασβεστόλιθου, συσσωρεύονται στο υγρό στοιχείο της διεργασίας, ως διαλυτοποιημένα άλατα μετάλλων και αιωρούμενα οργανικά συστατικά, όπως ο χαλαζίας. Οι συγκεντρώσεις αυτών των προσμίξεων πρέπει να ελέγχονται για να εξασφαλίζεται πως η καθαρότητα της γύψου διατηρείται στα απαιτούμενα επίπεδα και οι υψηλές συγκεντρώσεις των χλωριδίων δεν αναστέλλουν τη χημεία της διαδικασίας αποθείωσης. Το σύστημα καθαρίζεται με νερό, ώστε να ελέγχονται οι παραπάνω μολυσματικοί παράγοντες. Καθαρό νερό προστίθεται στον απορροφητή μέσω της πλύσης του εκνεφωτή. Το καθαρό, πλέον, ρεύμα «απογειώνεται» ως την υπερχειλίση του συστήματος υδροκυκλώνων που χρησιμοποιείται για την πάχυνση της γύψου. Έπειτα, καθώς το ρεύμα περιέχει διαλυμένα στερεά και λεπτά αιωρούμενα σωματίδια, αποστέλλεται στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Εκεί προστίθεται άσβεστος στο ρεύμα, ώστε να αυξηθεί το pH και να καθιζάνουν τα βαρέα μέταλλα του διαλύματος. Το επεξεργασμένο νερό στη συνέχεια, απορρίπτεται από την εγκατάσταση.

Σχηματικά, η παραπάνω διαδικασία παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.12**.<sup>[5]</sup>



**Εικόνα 1.12. Διάγραμμα διεργασίας FGD ασβεστολιθικής γύψου**

## 1.4 Διεργασία αποθείωσης ξηρού ψεκασμού - SDA

### 1.4.1 Μοντελοποίηση της διαδικασίας παραγωγής του προϊόντος SDA

Στην απορρόφηση ξηρού ψεκασμού ένα λεπτό αιώρημα ασβεστοπολτού φέρεται σε επαφή με το καυσαέριο μέσα σε ξηραντήρα ψεκασμού, προκειμένου να απομακρυνθεί το διοξείδιο του θείου με χημική απορρόφηση. Ταυτόχρονα, το νερό εξατμίζεται από τα σταγονίδια αφήνοντας μία ξηρή σκόνη, η οποία αποτελείται από το μη αντιδράσαν υδροξείδιο του ασβεστίου και το προϊόν της αντίδρασης του διοξειδίου του θείου με το υδροξείδιο του ασβεστίου ως το τελικό προϊόν. Η σκόνη διαχωρίζεται από το καθαρισμένο καυσαέριο από ένα υφασμάτινο φίλτρο ή από έναν ηλεκτροστατικό ιζηματοποιητή και χρησιμοποιείται συνήθως για υγειονομική ταφή.

Για να επιτευχθεί μία υψηλή απόδοση απορρόφησης, απαιτείται περίσσεια υδροξειδίου του ασβεστίου. Κατά συνέπεια, η μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου στη διαδικασία είναι ατελής. Μία πρώτη θεωρητική έρευνα για την απορρόφηση ξηρού ψεκασμού έγινε από τους Getler και άλλους. Το συμπέρασμα από την κατανομή των στοιχείων στο εσωτερικό των σωματιδίων ήταν πως η απορρόφηση παραμένει ατελής, διότι σχηματίζεται ένα στρώμα προϊόντος στον μη αντιδράσαν πυρήνα.

Από τους Kizney και Newton προέκυψε ένα μοντέλο για την απορρόφηση ξηρού ψεκασμού, λαμβάνοντας υπόψη το αέριο και τις αντιστάσεις κατά τη μεταφοράς μάζας της υγρής φάσης. Θεώρησαν πως η αφαίρεση του διοξειδίου του θείου γίνεται μόνο κατά τη διάρκεια του σταδίου της υγρής σταγόνας. Αυτά τα μοντέλα υποτιμούν την αποτελεσματικότητα της απορρόφησης που παρατηρείται σε ένα εργοστάσιο καύσης άνθρακα, την οποία ο Shih ερμήνευσε ως μία πρόσθετη αντίδραση του διοξειδίου του θείου με το τελικό (ξηρό) προϊόν.

Είναι γνωστό ότι η ξήρανση των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν σωματίδια εξαρτάται έντονα από τη διαλυτότητα αυτών των σωματιδίων. Σε περίπτωση που το καυσαέριο περιέχει διάφορα όξινα συστατικά, όπως το υδροχλωρικό οξύ, τα προϊόντα της αντίδρασης που περιέχουν υδροξείδιο του ασβεστίου έχουν αυξημένη διαλυτότητα.

Σύμφωνα με πειράματα που διεξήχθησαν σε τεχνητό καυσαέριο, το οποίο περιείχε μόνο διοξείδιο του θείου ως συστατικό οξέος, προκειμένου να καθοριστεί η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη συστηματική ικανότητα απορρόφησης, παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Σε υψηλή περίσσεια υδροξειδίου του ασβεστίου, η ικανότητα απορρόφησης του διοξειδίου του θείου περιορίζεται από τις συνθήκες ξήρανσης.

- Δεδομένου ότι σημαντική απορρόφηση και η αντίδραση λαμβάνουν χώρα μόνο παρουσία νερού, η απόδοση της απορρόφησης εξαρτάται έντονα από το λόγο του βαθμού εξάτμισης προς το βαθμό απορρόφησης.
- Σε μέτρια περίσσεια υδροξειδίου του ασβεστίου, η ικανότητα απορρόφησης του διοξειδίου του θείου μειώνεται λόγω των επιπρόσθετων αντιστάσεων κατά τη μεταφορά μάζας της υγρής φάσης.
- Η επιρροή της αρχικής διαμέτρου των σταγονιδίων στην ικανότητα απορρόφησης του διοξειδίου του θείου είναι αμελητέα.
- Σε μέτριες στοιχειομετρικές αναλογίες, η απόδοση της απορρόφησης του διοξειδίου του θείου μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση ενός πολτού άσβεστου με μικρότερα σωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου.<sup>[6]</sup>

Η διεργασία απορρόφησης του διοξειδίου του θείου μπορεί να σχηματοποιηθεί ως μία σειρά βημάτων:

- i. Διάχυση της αέριας φάσης του διοξειδίου του θείου από τον κύριο όγκο του αερίου στην επιφάνεια των σταγονιδίων
- ii. Διάλυση του διοξειδίου του θείου στην επιφάνεια του σταγονιδίου
- iii. Σχηματισμός θειούχου οξέος και διάστασή του σε θειικά ιόντα, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:
  1.  $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$
  2.  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$
  3.  $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$
- iv. Διάχυση της υγρής φάσης των θειούχων ενώσεων προς το κέντρο του σταγονιδίου
- v. Παράλληλη διάλυση του υδροξειδίου του ασβεστίου
- vi. Διάχυση της υγρής φάσης των αλκαλικών ενώσεων προς την επιφάνεια των σωματιδίων
- vii. Εξουδετέρωση με αντίδραση μεταξύ οξέος και των αλκαλικών ενώσεων

Προκειμένου να απλοποιηθεί η διεργασία της διάχυσης/αντίδρασης της υγρής φάσης, θεωρείται πως όλες οι θειούχες ενώσεις εξετάζονται ως ένα είδος με μία μέση διαχυτότητα. Αυτή η υπόθεση βασίζεται στην παρατήρηση ότι τα ιόντα  $\text{HSO}_3^-$  πιθανολογούνται να είναι η κυρίαρχη θειούχα ένωση στην υγρή φάση.

Η διφασική ροή στο εσωτερικό της στήλης ξηρού ψεκασμού περιγράφεται ως μία σταθερή κατάσταση μονοδιάστατου μοντέλου που επιτρέπει στις μεταβλητές να αλλάζουν μόνο κατά



μήκος της αξονικής κατεύθυνσης. Η στήλη σχηματοποιείται ως ένα σταθερό τμήμα αγωγού που ξεκινά από την άκρη του ψεκαστήρα. Γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές:

1. Τα αέρια έχουν ιδανική συμπεριφορά.
2. Το καυσαέριο είναι στη ροή του βύσματος.
3. Η στήλη ξηρού ψεκσμού είναι αδιαβατική.
4. Η ξήρανση των σταγονιδίων του πολτού μπορεί να περιγραφεί ως ξήρανση των σταγονιδίων του καθαρού νερού.
5. Η ταυτόχρονη διάχυση του διοξειδίου του θείου και των υδρατμών στην αέρια φάση δεν έχει σημαντική επιρροή στις μεμονωμένες ροές των δύο ενώσεων, έτσι ώστε η εξάτμιση του νερού και η απορρόφηση του διοξειδίου του θείου να μπορούν να αποσυνδεθούν.
6. Τα σταγονίδια είναι σφαιρικά, άκαμπτα και ισοθερμοκρασιακά.
7. Σε κάθε τμήμα της στήλης τα σταγονίδια είναι ομοιόμορφα σε μέγεθος, ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο καυσαέριο και δεν έρχονται σε σύγκρουση μεταξύ τους (δηλ. ο αριθμός των σταγόνων δεν μεταβάλλεται κατά μήκος της στήλης).
8. Θερμοδυναμική ισορροπία διατηρείται στην επιφάνεια των σταγονιδίων (νόμος Henry).
9. Οι θερμότητες της αντίδρασης και της διάλυσης είναι μικρές και μπορούν να αγνοηθούν.
10. Τόσο τα αέρια, όσο και τα στερεά αντιδραστήρια έχουν χαμηλή διαπερατότητα στο υγρό.
11. Η ψευδοστατική θεώρηση όσον αφορά στο προφίλ των συγκεντρώσεων των σταγονιδίων είναι έγκυρη.
12. Η ιονική αντίδραση μεταξύ των θειούχων ενώσεων και του υδροξειδίου του ασβεστίου είναι μη αντιστρεπτή και στιγμιαία.
13. Τα προϊόντα θεωρείται πως καθιζάνουν στιγμιαία και πως η επιρροή της καθίζησης στη διαδικασία είναι αμελητέα.
14. Τα στερεά σωματίδια είναι σφαιρικά, με ομοιόμορφο μέγεθος και διασπείρονται ομοιόμορφα στα υγρά σταγονίδια και δεν συσσωματώνονται.
15. Το νερό και τα σωματίδια της άσβεστου δεν κυκλοφορούν μέσα στη σταγόνα.
16. Η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα στα καυσαέρια δεν έχει καμία επιρροή στη διαδικασία της αποθείωσης. Αυτή η υπόθεση βασίζεται στο πειραματικό εύρημα ότι ο σχηματισμός του ανθρακικού ασβεστίου σύμφωνα με τις συνθήκες ξηρού ψεκασμού είναι αμελητέος και ότι η απορρόφηση του διοξειδίου του θείου δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στο καυσαέριο.<sup>[7]</sup>

### 1.4.2 Τί προσφέρει η μέθοδος SDA;

Η μέθοδος SDA υιοθετήθηκε πολύ γρήγορα από τις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα σε όλο τον κόσμο λόγω των πολλών και αποδεδειγμένων οφελών της. Η μέθοδος αφαιρεί τα όξινα αέρια και σωματίδια από τα καυσαέρια, σε τιμές πολύ πάνω από τους νομοθετικούς στόχους, μετατρέποντάς τα σε μία ελαφριά σκόνη, ελευθέρως ρέουσα. Ωστόσο, η πραγματική αξία της μεθόδου έγκειται στην εξαιρετική της απλότητα. Χρησιμοποιώντας στο ελάχιστο εξοπλισμό και πρώτες ύλες, η μέθοδος SDA απαιτεί πολύ μικρότερο κεφάλαιο εξαρχής και έχει πολύ χαμηλότερο λειτουργικό κόστος συγκριτικά με πολλές αντίπαλες τεχνολογίες, όπως οι υγρές διατάξεις καθαρισμού, όπου η μέθοδος SDA προσφέρει τεράστια εξοικονόμηση ενεργειακών πόρων, λιγότερη κατανάλωση νερού και χαμηλότερα κόστη λειτουργίας και συντήρησης. Η απλή βάση της διαδικασίας SDA την καθιστά εξαιρετικά ανθεκτική και εύκολη στη χρήση. Το σύστημα μπορεί να χειριστεί ένα ευρύ φάσμα καυσίμων και να ρυθμίζεται μόνο του ώστε να ακολουθεί τις αλλαγές του φορτίου του λέβητα και της σύνθεσης των καυσαερίων.

#### Πλεονεκτήματα “κλειδιά” του συστήματος SDA:

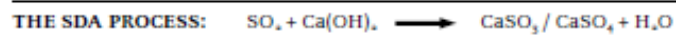
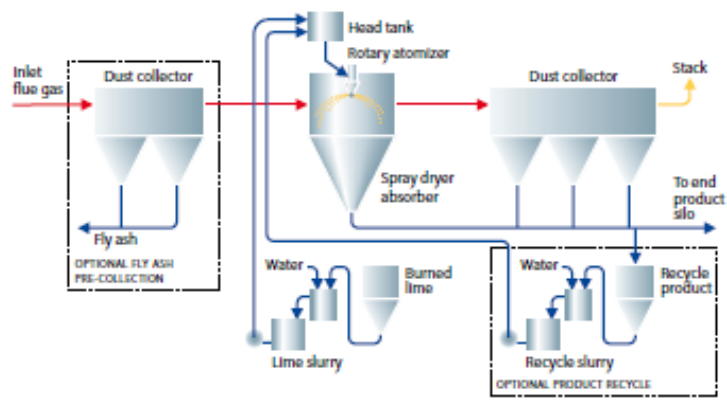
- Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης διοξειδίου του θείου  $SO_2^{2-}$  σε ποσοστό πάνω από 98%
- Ανώτατο ποσοστό δέσμευσης τριοξειδίου του θείου  $SO_3$
- Ανώτατο ποσοστό δέσμευσης μικρο-ρύπων
- Πατενταρισμένη διαδικασία απομάκρυνσης υδραργύρου Hg
- Χαμηλές δαπάνες κεφαλαίου
- Χαμηλή κατανάλωση νερού
- Χαμηλή κατανάλωση αποθεματικής ενέργειας
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης
- Υψηλή διαθεσιμότητα
- Εξαιρετικά ευέλικτο: προσαρμόζεται εύκολα στις μεταβολές των καυσίμων και του φορτίου του λέβητα
- Δεν απαιτεί θέρμανση του καυσαερίου
- Απορροφητές κατασκευασμένοι από μαλακό χάλυβα- δεν υπάρχουν υλικά με υψηλό λόγο κράματος
- Ικανότητα χρήσης νερού χαμηλής ποιότητας, συμπεριλαμβανομένου και του νερού αποχέτευσης ή του θαλασσινού νερού
- Δεν απαιτείται επένδυση

- Δεν παράγονται λύματα
- Κανένας εξοπλισμός επεξεργασίας λυματολάσπης
- Προαιρετική προ-συλλογή ιπτάμενης τέφρας

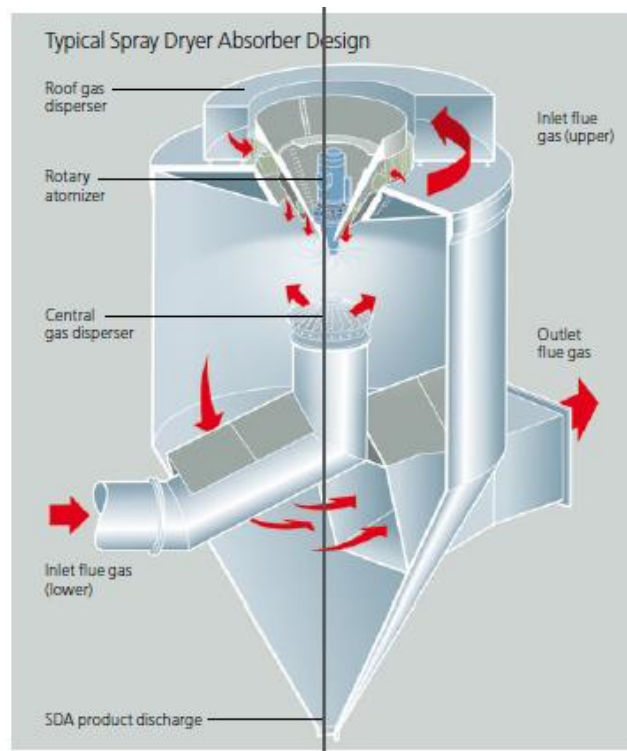
### 1.4.3 Διαδικασία παραγωγής του προϊόντος SDA

Η διαδικασία SDA βασίζεται σε μία απλή ιδέα, η οποία με τα χρόνια διαμορφώθηκε σε ένα ακριβές και αποτελεσματικό σύστημα. Θερμό, μη επεξεργασμένο καυσαέριο τροφοδοτείται σε ένα θάλαμο απορρόφησης ξηρού ψεκασμού και έρχεται αμέσως σε επαφή με ένα λεπτό εκνέφωμα αλκαλικού πολτού (συνήθως ένυδρης άσβεστου). Όλα σχεδόν τα όξινα συστατικά του καυσαερίου απορροφώνται εντός των αλκαλικών σταγονιδίων, ενώ ταυτόχρονα το νερό εξατμίζεται. Ο ακριβής έλεγχος της διανομής του αερίου, του ρυθμού ροής του πολτού και του μεγέθους των σταγονιδίων διασφαλίζει ότι όλα τα σταγονίδια μετατρέπονται σε μία λεπτή σκόνη. Μερική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και κάποια προϊόντα της αντίδρασης πέφτουν στον πυθμένα του απορροφητή και αποβάλλονται. Το επεξεργασμένο καυσαέριο συνεχίζει σε ένα συλλέκτη σκόνης, όπου τυχόν εναπομείναντα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται. Τα καθαρισμένα αέρια εξόδου στη συνέχεια αποβάλλονται μέσω της στοίβας. Εν τω μεταξύ, η ξηρή σκόνη του πυθμένα και του συλλέκτη σκόνης μεταφέρεται σε ένα σιλό. Η μέθοδος SDA μπορεί προαιρετικά να περιλαμβάνει μία μερική ανακύκλωση των προϊόντων της αντίδρασης στον πολτό τροφοδοσίας, για να βελτιώσει την απόδοση της απορρόφησης και της ξήρανσης.

Σχηματικά η διαδικασία SDA παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.13**. Το σημαντικότερο ίσως τμήμα του μηχανολογικού εξοπλισμού της μεθόδου είναι ο απορροφητής ξηρού ψεκασμού και έπειτα ο περιστροφικός ψεκαστήρας. Ο πρώτος νεφοποιεί τον πολτό τροφοδοσίας σε δισεκατομμύρια σταγονίδια, ενώ ο δεύτερος εξασφαλίζει τη σωστή διασπορά του αερίου για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών ξήρανσης και αντίδρασης. Ένας τυπικός απορροφητής παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.14**.<sup>[8]</sup>



Εικόνα 1.13. Διάγραμμα διεργασίας SDA



Εικόνα 1.14. Τοπικός απορροφητής ξηρού ψεκασμού

### 1.4.4 Προϊόν SDA

Το προϊόν της διαδικασίας αποθείωσης με τη μέθοδο του ξηρού ψεκασμού αποτελείται κυρίως από θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), θειώδες ασβέστιο ( $\text{CaSO}_3$ ), ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ), υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) και γλωριούχο ασβέστιο ( $\text{CaCl}_2$ ). Αυτή του η σύσταση οφείλεται στο γεγονός πως η ημίξηρη μέθοδος αποθείωσης, όπως έχει προαναφερθεί, συνίσταται στην απορρόφηση του διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ) από ασβεστούχο προσροφητικό μέσο.

Η διαδικασία της αποθείωσης μπορεί χημικά να περιγραφεί ως εξής:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Το τυπικό εύρος της θερμοκρασίας στην οποία διεξάγονται οι παραπάνω χημικές αντιδράσεις είναι 50 ως 150°C. Το προϊόν της αποθείωσης, σε μορφή μίγματος με τέφρα ή σε καθαρή μορφή, συλλέγεται εν μέρει σε κάποιο σημείο του πυθμένα του αντιδραστήρα και ως επί το πλείστον, στη συσκευή αποκονίωσης. Η υγρασία του προϊόντος κυμαίνεται στο 1 με 2%. Το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας εξαρτάται από την καθαρότητα του προϊόντος της αποθείωσης. Υπάρχει επίσης, και κάποια ποσότητα μη αντιδράσαντος προσροφητικού μέσου.

Η χημική σύνθεση του προϊόντος αποθείωσης παρουσιάζεται στον **Πίνακα 1.4**, ως επί τοις εκατό μάζα των συστατικών του.<sup>[9]</sup>

*Πίνακας 1.4. Χημική σύνθεση SDA P*

Συστατικό	Min (%)	Max (%)
Διένυδρο γλωριούχο ασβέστιο	0	50
Διυδροξείδιο ασβεστίου	1	50
Διένυδρο θειικό ασβέστιο	0	79
Ανθρακικό ασβέστιο	1	35
Ημιυδρίτης θειώδους ασβεστίου	0	70
Φθοριούχο ασβέστιο	0	5

## 1.5 Χρήσεις προϊόντος SDA στην Ευρώπη

### 1.5.1 Εισαγωγή

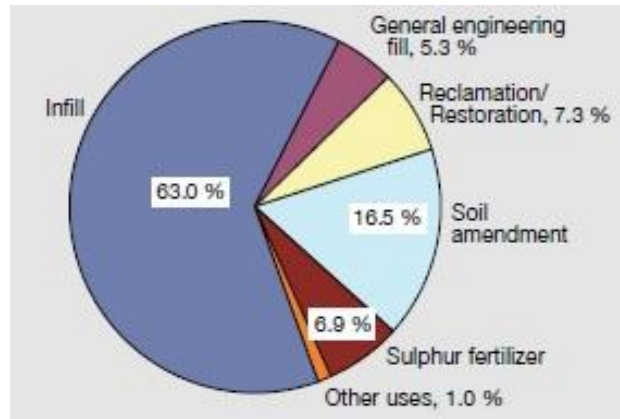
Στις ευρωπαϊκές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, όπου χρησιμοποιείται η τεχνική απορρόφησης ξηρού ψεκασμού για την αποθείωση των καυσαερίων, παράχθηκαν περίπου 500.000 τόνοι προϊόντος SDA κατά το έτος 1999. Το προϊόν SDA αποτελείται κυρίως από ένα μίγμα των ακόλουθων μετάλλων: θειώδης ημιωδρίτης ασβεστίου, διένυδρο θειικό ασβέστιο (γύψος), ανθρακικό ασβέστιο, υδροξείδιο του ασβεστίου, χλωριούχο ασβέστιο και φθοριούχο ασβέστιο.

Ανάλογα με τη θέση της εγκατάστασης SDA στο ρεύμα των καυσαερίων (ανάντη ή κατάντη του ηλεκτροστατικού φίλτρου αέρα ESP), το SDAP μπορεί να περιέχει ως και 60%, κατά μάζα, ιπτάμενη τέφρα. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε θείο και σε χλώριο, θεωρητικά, το SDAP δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα συνδεδεμένα με το τσιμέντο, για κατασκευαστικούς λόγους, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος της μη σταθερότητας όγκου.

Το SDAP χρησιμοποιείται στη βιομηχανία εξόρυξης, ως συστατικό του κονιάματος εξόρυξης για τη σταθεροποίηση υπόγειων κοιλοτήτων. Στη βιομηχανία των οικοδομικών υλικών, χρησιμοποιείται ως μία προσθήκη στην παραγωγή τούβλων από ασβεστολιθική άμμο και έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου σε μία ειδική μέθοδο παραγωγής κλίνκερ (Müller-Kühne Process). Το SDAP χρησιμοποιείται, επίσης, με επιτυχία ως προσροφητικό μέσο σε μία υγρή μέθοδο FGD σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Έχει αποδειχθεί ότι το SDAP μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα θείου στη γεωργία, χωρίς να βλάπτει το περιβάλλον.

Το έτος 1999, περίπου το 98% του συνολικού SDAP χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία των κατασκευών και στον κλάδο των υπόγειων εξορύξεων. Το υπόλοιπο 2% εναποτέθηκε σε χώρους απόρριψης.

Στο παρακάτω σχήμα (*Εικόνα 1.15*), παρουσιάζονται οι παραπάνω χρήσεις, οι οποίες αναφέρονται στο έτος 1999 και σε συνολική χρήση 500.000 τόνων SDAP.<sup>[4]</sup>



*Εικόνα 1.15. Αξιοποίηση SDA στην Ευρώπη, στον κλάδο των κατασκευών και της υπόγειας εξόρυξης, για το έτος 1999.*

Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω οι χημικές συνθέσεις του προϊόντος SDA στη Γερμανία, τη Σουηδία και τη Δανία, όπου η χρήση του SDA είναι ευρεία.

### 1.5.2 Χημική σύνθεση και εφαρμογή του προϊόντος SDA στη Γερμανία

Όσον αφορά στη Γερμανία, κατά το έτος 2000, παράχθηκαν περίπου 360.000 τόνοι προϊόντος SDA.

Οι χρήσεις του προϊόντος ποικίλουν και παρουσιάζονται παρακάτω:

- Ως πληρωτικό υλικό σε φαινολικά πολυμερή, πολυεστέρες και καουτσούκ (στο πίσω μέρος των χαλιών).
- Για πάχυνση της ιλύος λυμάτων ή της λάσπης ποταμών και λιμανιών λόγω της υψηλής λεπτότητάς του, στα σημεία όπου η περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα είναι χαμηλή. Όμως, η ύπαρξη  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  φαίνεται να προκαλεί ταχεία σκλήρυνση.
- Λόγω της ύπαρξης  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως λίπασμα, αλλά περιέχει χαμηλές ποσότητες αυτών. Μπορεί όμως να λειτουργήσει αποτελεσματικά, ως φορέας θείου. Πρέπει πρώτα να αποσαφηνιστούν τα αρνητικά αποτελέσματα που ίσως να έχει η απόθεση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος και η πιθανή μόλυνση των υπογείων υδάτων απ' την επαναλαμβανόμενη χρήση λιπασμάτων.
- Μπορεί να αναμιχθεί με το κλίνκερ του τσιμέντου Portland και να αντικαταστήσει τη γύψο, η οποία δρα ως επιβραδυντής της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Συγκεκριμένα, αντικαθιστά το θειικό άλας με θειώδες. Πρέπει όμως να ελεγχθεί, αν μακροχρόνια το θειώδες άλας οξειδώνεται ή αν προκαλείται διόγκωση.

- Ως υποκατάστατο του φυσικού χαλικιού σε οδοστρώματα δεσμευμένα με τσιμέντο ή πίσσα, και σε τούβλα οικοδομής δεσμευμένα με τσιμέντο. Έπειτα από ανάμιξη με νερό (10-20%) και τσιμέντο χαμηλής περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα (5%), μπορεί να δημιουργηθεί τεχνητό χαλίκι. Η χαμηλή όμως αντοχή σε παγετό και η διόγκωση, αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα.
- Λόγω πιθανής διάβρωσης του χαλύβδινου οπλισμού από χλωρίδια, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο μη-οπλισμένο σκυρόδεμα. Περιέχει 70% ιπτάμενη τέφρα και μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα σε θειικά/θειώδη, και μπορεί να αντικαταστήσει μέχρι και 20% της αναλογίας σε τσιμέντο. Όμως, παρουσιάζονται τόσο φαινόμενα διόγκωσης λόγω σχηματισμού ετρινγκίτη, όσο και μειωμένη αντοχή σε παγετό, και συνεπώς η χρήση του σε στερεά ή κοίλα τούβλα εσωτερικών τοίχων ή τούβλα στήριξης, είναι περιορισμένη.
- Για την κατασκευή ινοσανίδων (σκληρό υλικό από πεπιεσμένες ίνες), σε ποσοστό ως κα 30%. Οι ινοσανίδες είναι κατάλληλες για εσωτερικές χρήσεις σε κατοκούμενα κτίρια, νοσοκομεία, σχολεία και βιομηχανικά κτίρια.
- Για την κατασκευή τούβλων από άμμο-ασβέστη, αντικαθιστώντας την άμμο σε ποσοστό 50%. Απαιτείται όμως να έχει 70% περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα και λιγότερο από 6% σε άνθρακα. Στην περίπτωση στερεών τούβλων, η αντικατάσταση της άμμου θα πρέπει να μειωθεί στο 20%.
- Στην οδοποιία, για χωματουργικές εργασίες και εξωραϊσμό, αν αναμιχθεί σε ποσοστό 35% με τσιμέντο (5-20%).
- Σε επιφανειακά και υπόγεια ορυχεία, για την επιχωμάτωση σηραγγών ορυχείων ασβέστη, μεταλλευμάτων και άνθρακα.
- Για την παραγωγή θειικού οξέος από ανυδρίτη.
- Για την κατασκευή πολυφασικού συνδετικού υλικού.<sup>[10]</sup>

Η τυπική χημική σύσταση του προϊόντος SDA εμφανίζεται στον *Πίνακα 1.5*.



Πίνακας 1.5. Χημική σύνθεση SDAΡ στη Γερμανία

Συστατικά (% κατά βάρος)	Θέση 1	Θέση 2	Θέση 3
Ιπτάμενη τέφρα	60-75	25-35	15-30
$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	10-20	30-40	55-65
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<1	4-8	3-8
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1-2	1-2	4-6
$\text{CaCO}_3$	4-8	10-20	4-6
$\text{CaF}_2$	ca. 0,1	ca. 0,1	<3
$\text{CaCl}_2$	1-2	1-2	<5
$\text{SiO}_2$	30-40	10-20	10-15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5-8	8-10	5-10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	18-25	5-8	2-3
$\text{CaO}$	10-15	30-40	35-45
$\text{MgO}$	2-3	2-3	2-3
$\text{Na}_2\text{O}$	<1	0,5-1	<1
$\text{K}_2\text{O}$	1-3	0,5-1	<1
$\text{SO}_3$	<1	2-4	2-3
$\text{SO}_2$	5-10	12-20	20-25
Cl	<1,5	<1,5	<1

### 1.5.3 Χημική σύνθεση και εφαρμογή του προϊόντος SDA στη Σουηδία

Το προϊόν της ημίξηρης μεθόδου FGD, από την καύση άνθρακα έχει κάποιες δεκαετίες που χρησιμοποιείται στη Σουηδία. Οι κύριες εφαρμογές του προϊόντος είναι ως κατασκευαστικό πληρωτικό υλικό και ως υλικό φραγμού σε χώρους υγειονομικής ταφής. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως με την ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας και προϊόντος FGD σε αναλογία 2:1, αντίστοιχα και έπειτα, με την προσθήκη 5-10% w/w τσιμέντου. Αφού

προστίθεται νερό στο παραπάνω μίγμα, προκύπτει ένα αυτοσκληρυνόμενο υλικό, το οποίο έχει υψηλή φέρουσα ικανότητα και αντοχή σε θλίψη, καθώς και χαμηλή διαπερατότητα. Το προαναφερθέν προϊόν εισήχθη στη σουηδική αγορά, με την ονομασία Cefill. Το Cefill παράγεται κυρίως από ιπτάμενες τέφρες και προϊόντα FGD απ'το εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας της Västerås.

Το ξηρό προϊόν της αποθείωσης είναι αναμεμιγμένο με ιπτάμενη τέφρα (**Πίνακας 1.7**), την οποία όμως μπορούμε και να διαχωρίσουμε (**Πίνακας 1.6**), αν επιθυμούμε.

*Πίνακας 1.6. Χημική σύνθεση SDAP χωρίς ιπτάμενη τέφρα στη Σουηδία*

Σύσταση προϊόντος χωρίς ιπτάμενη τέφρα	Ποσοστό %
CaSO <sub>3</sub>	55
CaSO <sub>4</sub>	2
CaCl <sub>2</sub>	5
Ca(OH) <sub>2</sub>	5
CaCO <sub>3</sub>	22

*Πίνακας 1.7. Χημική σύνθεση SDAP με ιπτάμενη τέφρα στη Σουηδία*

Σύσταση προϊόντος με ιπτάμενη τέφρα	Ποσοστό %
CaSO <sub>3</sub>	19
CaSO <sub>4</sub>	2
CaCl <sub>2</sub>	2
Ca(OH) <sub>2</sub>	2
CaCO <sub>3</sub>	8
Ιπτάμενη τέφρα	61

Οι κυριότερες χρήσεις του προϊόντος είναι:

- Στην ανάκτηση χώρων υγειονομικής ταφής (π.χ. επέκταση λιμανιού)

- Ως πληρωτικό υλικό (π.χ. αναχώματα και υποστρώματα σε οδοστρώματα)
- Ως στρώμα στεγανοποίησης (π.χ. υλικό φραγμού σε χώρους υγειονομικής ταφής)<sup>[11]</sup>

### 1.5.4 Χημική σύνθεση και εφαρμογή του προϊόντος SDA στη Δανία

Η μετατροπή του SDAP σε γύψο σε συγκρότημα υγρής αποθείωσης, ερευνήθηκε στο εργοστάσιο Elsam της Δανίας. Η εναπομένουσα αλκαλικότητα του SDAP μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην υγρή μέθοδο, και το θειώδες περιεχόμενό του οξειδώνεται προς θειικό και μετατρέπεται σε γύψο (*Πίνακας 1.8*).

*Πίνακας 1.8. Χημική σύνθεση SDAP στη Δανία*

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΣΧΟΛΙΑ
Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	2-4% 22-24%	ενυδατωμένος τσιμεντόλιθος: ισοδύναμη ποσότητα CaCO <sub>3</sub> 25-35%
CaSO <sub>3</sub> ·1/2 H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	44-49% 14-16%	γύψος θειώδους ασβεστίου: ισοδύναμη ποσότητα θείου 13-15%
Χλωρίδια	2%	κυρίως χλωρίδια αλκαλίων και ασβεστίου
HCl αδιάλυτο	1-2%	κατάλοιπα ιπτάμενης τέφρας και προσμίξεις απορροφητικού της SDA διαδικασίας (CaO, καμμένη άσβεστος)

Οι έρευνες έδειξαν ότι:

- Η εγγενής υψηλή δραστηριότητα του απορροφητικού του SDAP αυξάνει την απόδοση και τη σταθερότητα της αποθείωσης.
- Βελτιώνεται η ποιότητα της γύψου.
- Η επεξεργασία των λυμάτων υφίσταται κάποια μείωση, η οποία όμως μπορεί να αποκατασταθεί.<sup>[12]</sup>

## 1.6 Συνεργιστική δράση τσιμέντου και προϊόντος SDA

### 1.6.1 Εισαγωγή

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, θελήσαμε να αξιολογήσουμε κατά πόσο μπορεί το SDAP να αποτελέσει συστατικό συστημάτων τσιμέντου. Για να ελέγξουμε τη συνεργασιμότητα των υλικών, εξετάσαμε την επίδραση του SDAP σε σημαντικές φυσικομηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

### 1.6.2 Μηχανικές αντοχές τσιμέντου

Οι μηχανικές αντοχές του τσιμέντου αποτελούν την πιο χαρακτηριστική του ιδιότητα. Κυρίως μετρώνται η αντοχή σε θλίψη (compressive strength) και εφελκυσμό (flexural strength).

Η μέτρηση των αντοχών σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1, γίνεται σε κατάλληλα δοκίμια ηλικιών 1, 2, 7 και 28 ημερών.

Δύο είναι οι βασικοί παράγοντες που επιδρούν στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών: η χημική-ορυκτολογική σύσταση και η λεπτότητα.

Όσον αφορά στην ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου, τέσσερα βασικά ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ καθορίζουν την ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου, τα  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_2S$  και  $C_4AF$ . Τα δύο πρώτα συντελούν στην ανάπτυξη των αντοχών μέχρι και τις 28 ημέρες, ενώ τα δύο ακόλουθα προσδίδουν τις αντοχές στις μεγαλύτερες ηλικίες.

Σχετικά με τη χημική σύσταση του τσιμέντου, η ανάπτυξη των αντοχών επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ελεύθερα-διαλυτά αλκάλια, σε θειικά ιόντα  $SO_3$  και σε ελεύθερη άσβεστο  $fCaO$ .

Τα διαλυτά αλκάλια υπάρχουν στο κλίνκερ υπό μορφή θεικών ενώσεων και η περιεκτικότητά τους εκφράζεται με το ισοδύναμο  $K_2O$  και κυμαίνεται από 0-1,5% κ.β.. Τα διαλυτά αλκάλια έχουν θετική επίδραση στις πρώιμες αντοχές και αρνητική στις αντοχές μετά τις 7 ημέρες.

Τα θειικά ιόντα  $SO_3$  προέρχονται κυρίως από την περιεχόμενη γύψο. Σύμφωνα με το EN 196-1, η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα είναι 3,5-4%, ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου. Αυξημένη περιεκτικότητα σε θειικά οδηγεί σε μείωση των αντοχών.

Σχετικά με την ελεύθερη άσβεστο fCaO, η αυξημένη περιεκτικότητά της στο τσιμέντο προοδευτικά συντελεί αρνητικά στην ανάπτυξη μηχανικών αντοχών της τσιμεντόπαστας, λόγω της ρηγματώσης που προκαλεί η καθυστερημένη ενυδάτωσή του και ο σχηματισμός υδροξειδίου του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Τέλος, η λεπτότητα του τσιμέντου είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη των αντοχών του. Τα περισσότερα τσιμέντα έχουν λεπτότητα 2500-4500  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αύξηση της λεπτότητας κατά 100  $\text{cm}^2/\text{g}$ , οδηγεί σε αύξηση της  $F_{28}$  από 0,5-1 MPa. Η επίδραση της λεπτότητας είναι ιδιαίτερα σημαντική στις πρώιμες αντοχές και λιγότερο στις μεγαλύτερες ηλικίες.<sup>[13]</sup>

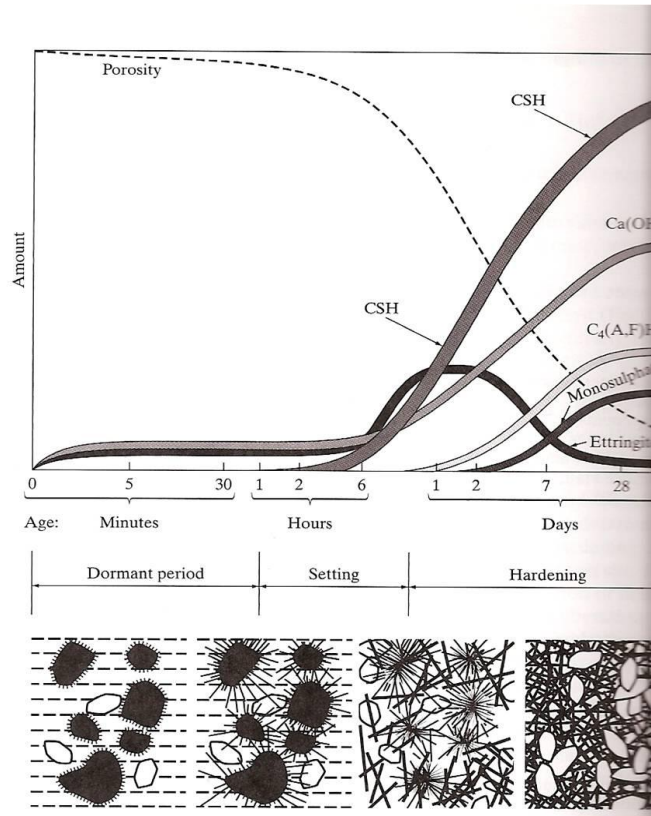
### 1.6.3 Ενυδάτωση τσιμέντου

Το κλίνκερ αποτελείται από ασβεστοπυριτικές, ασβεσταργλικές και ασβεστοσιδηραργλικές ενώσεις, σύμφωνα με τον **Πίνακα 1.9**.

*Πίνακας 1.9. Χημική σύσταση κλίνκερ*

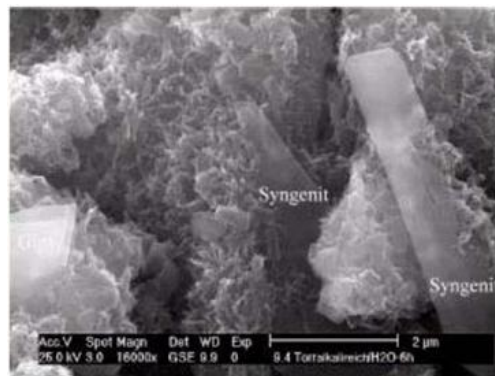
+Χημικός τύπος	Σύντηξη	Ονομασία ορυκτού	Ποσοστό
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	Αλίτης	40-80 %
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	Βελίτης	2-30%
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	Αργλική φάση	3-15%
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	Φάση του φερρίτη	4-15%
$\text{CaO}$	C	Ελευθέρα άσβεστος	~1%
$\text{MgO}$	---	Περίκλαστο	2-3%

Ενυδάτωση ονομάζεται η χημική αντίδραση του τσιμέντου με το νερό. Στην **Εικόνα 1.16** συνοψίζονται τα στάδια της ενυδάτωσης του τσιμέντου.



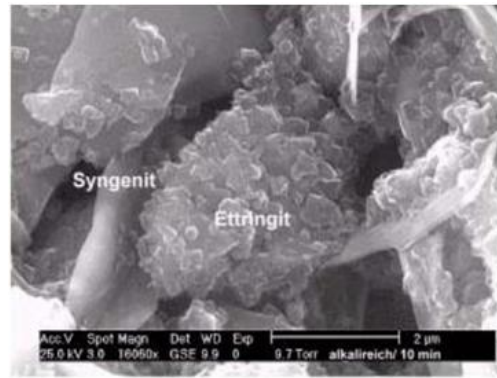
*Εικόνα 1.16. Μοντέλο ενυδάτωσης τσιμέντου*

Κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών παρατηρείται προσωρινός σχηματισμός συγγκενίτη  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$  (Syngenite). Μετά από περίπου 5 ώρες οι κρύσταλλοι του συγγκενίτη αντικαθίστονται από κρυστάλλους γύψου ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) και θειικού καλίου ( $K_2SO_4$ ).



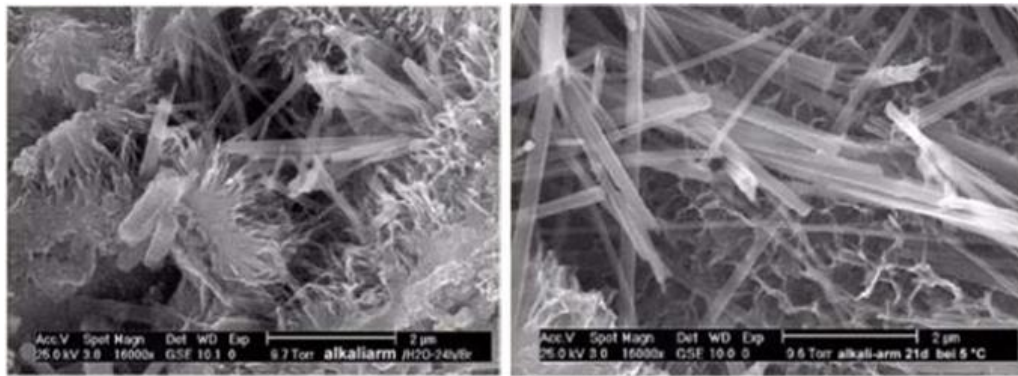
*Εικόνα 1.17. Κρύσταλλοι συγγκενίτη*

Δέκα λεπτά μετά την αρχή της ενυδάτωσης, μαζί με τον συγγκενίτη δημιουργούνται κρύσταλλοι εττρινγκίτη  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  (Ettringite), που αρχικά έχουν μήκος 300-500 nm και πάχος από 50 έως 250 μm.



*Εικόνα 1.18. Κρύσταλλοι εττρινγκίτη και συγκενίτη*

Μεταξύ 12 και 24 ωρών αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων του εττρινγκίτη στον διαμήκη άξονα έως και 2,5 µm.



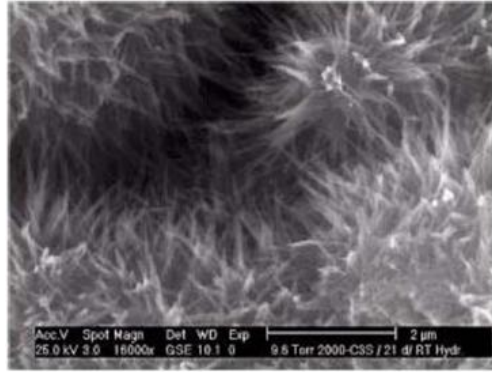
*Εικόνα 1.19. Εττρινγκίτης μετά 24 ώρες (αριστερά) και 21 ημέρες (δεξιά)*

Μετά την πάροδο 24 ωρών σχηματίζονται κρύσταλλοι ενός ένυδρου ασβεσταργλικού άλατος  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  σε μορφή λεπτών εξάγωνων πλακών, που συνυπάρχουν με τους κρυστάλλους του εττρινγκίτη στα τελικά προϊόντα της ενυδάτωσης του τσιμέντου.



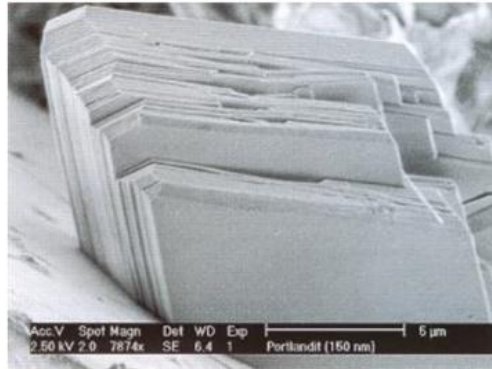
*Εικόνα 1.20. Πλάκες ένυδρου ασβεσταργλικού άλατος στο τσιμέντο*

Κατά το στάδιο της επιτάχυνσης της ενυδάτωσης σχηματίζονται ένυδρες φάσεις πυριτικού ασβεστίου C-S-H (Calcium Silicate Hydrate phases) στην επιφάνεια των κόκκων της φάσης C<sub>3</sub>S του κλίνκερ. Εντός 24 ωρών οι φάσεις C-S-H αναπτύσσονται σταθερά με μήκος έως 600 nm, οι δε αιχμές των ινών έχουν διάμετρο μόλις 5 nm. Το αποτέλεσμα είναι μία ισχυρή αλληλοεμπλοκή της μικροδομής ένεκα των εξαιρετικά αιχμηρών, σε μορφή βελόνας, φάσεων C-S-H.



*Εικόνα 1.21. Αλληλοεμπλεκόμενες φάσεις C-S-H*

Επίσης αναπτύσσονται ογκώδεις κρύσταλλοι πορτλαντίτη Ca(OH)<sub>2</sub>, που χαρακτηρίζονται από στοίβες κρυστάλλων με πάχος 20 έως 200 nm και ανομοιογενή καταμερισμό στο σκληρυμένο τσιμέντο.<sup>[14]</sup>



*Εικόνα 1.22. Ογκώδεις κρύσταλλοι πορτλαντίτη*

#### 1.6.4 Πήξη τσιμέντου

Πήξη είναι μια διαδικασία κατά την οποία μία φρέσκια πάστα τσιμέντου με ελεύθερη ροϊκή ή πλαστική συνοχή μετατρέπεται σε ένα σταθερό υλικό, το οποίο έχει χάσει την απεριόριστη παραμορφωσιμότητα του και θρυμματίζεται κάτω από την επίδραση μίας



αρκετά μεγάλης εξωτερικής δύναμης. Αυτό ακολουθείται από την σκλήρυνση της πάστας, στην οποία η σκληρότητα, η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας αυξάνονται μέχρι την επίτευξη μίας τελικής τιμής αυτών των παραμέτρων. Προηγείται ένα είδος σκλήρυνση της πάστας, στην οποία το φαινομενικό ιξώδες του υλικού αυξάνεται, χωρίς να χάσει την πλαστική του συμπεριφορά.

Μετά από την ανάμιξη ενός τσιμέντου Portland με επαρκή ποσότητα νερού ( $w/c \sim 0,3-0,7$ ), οι κόκκοι τσιμέντου αρχικά είναι ομοιόμορφα κατανομημένοι στην υγρή φάση. Μια φρέσκια πάστα τσιμέντου διαμορφώνεται, της οποίας οι ρεολογικές ιδιότητες (που ονομάζονται επίσης συνοχή) εξαρτώνται από την αναλογία νερού/ τσιμέντου, τη λεπτότητα του τσιμέντου και τη σύνθεσή του. Μέσα σε λίγα λεπτά μετά την ανάμιξη, λαμβάνει χώρα η κροκίδωση των σωματιδίων του τσιμέντου, η οποία σχετίζεται με την αύξηση του ιξώδους της πάστας. Σχηματίζονται διακριτά συσσωματώματα των σωματιδίων του τσιμέντου, τα οποία εγκλωβίζουν ένα κλάσμα του νερού ανάμιξης, καθιστώντας το έτσι σε θέση να συμμετάσχει στη ροή της πάστας. Η αρχική αυτή κροκίδωση των σωματιδίων του τσιμέντου επιφέρεται από τους αντίθετους δεσμούς ζήτα και την αδυναμία των δυνάμεων van der Waals.

Πριν από την πήξη, δηλαδή κατά την περίοδο της αδράνειας και στην αρχή του σταδίου της επιτάχυνσης, η κροκίδωση της πάστας είναι αναστρέψιμη. Ένα νέο ανακάτεμα ή η εφαρμογή υπερήχων μπορεί να καταστρέψει την υπάρχουσα δομή.

Εκτός από την κροκίδωση, το φαινομενικό ιξώδες της πάστας αυξάνεται επίσης, λόγω της προοδευτικής ενυδάτωσης του τσιμέντου που έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της υπάρχουσας αναλογίας στερεού/ υγρού και της τραχύτητα της επιφάνειας των σωματιδίων του τσιμέντου, η οποία προκαλείται από την καθίζηση των ένυδρων αλάτων που σχηματίζονται.

Στο επιταχυνόμενο στάδιο της ενυδάτωσης, η ποσότητα του ενυδατωμένου υλικού αυξάνεται γρήγορα, καθώς ο όγκος της υγρής φάσης μειώνεται. Χημικοί δεσμοί αναπτύσσονται στα σημεία επαφής μεταξύ των μεμονωμένων σωματιδίων του τσιμέντου που έχουν καλυφθεί με το ενυδατωμένο υλικό. Οι τελευταίες επαφές είναι ισχυρότερες από εκείνες που οφείλονται στους δεσμούς van der Waals και στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που είναι υπεύθυνες για την κροκίδωση και δεν μπορούν να αποκατασταθούν, αν σπάσουν, π.χ. από την έντονη ανάμιξη. Καθώς η ποσότητα του ενυδατωμένου υλικού αυξάνεται, ο αριθμός των επαφών μεταξύ των σωματιδίων αυξάνεται ομοίως και τελικά ένα συνεχές, τρισδιάστατο δίκτυο στερεών αναπτύσσεται εντός της πάστας, και το οποίο συνδέεται με την απώλεια της απεριορίστης παραμορφωσιμότητας η πάστα πήζει. Λίγο μετά την πήξη, ο αριθμός των επαφών μεταξύ των σωματιδίων είναι ακόμη χαμηλός και έτσι το στερεό δίκτυο μπορεί εύκολα να διαλυθεί από εξωτερικές δυνάμεις η αντοχή του υλικού είναι ακόμη χαμηλή. Ωστόσο, καθώς η ενυδάτωση εξελίσσεται και η ποσότητα του ενυδατωμένου υλικού αυξάνεται σε βάρος του χώρου των πόρων, που είναι γεμάτοι νερό, οι δεσμοί μεταξύ των στερεών σωματιδίων ενισχύονται, με αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της αντοχής της συνολικής πάστας.

Η κανονική πήξη του τσιμέντου Portland φαίνεται να είναι συνέπεια της ενυδάτωσης των  $C_3S$  και  $C_3A$  και το σχηματισμό των CSH και AFt. Οι απόψεις δίστανται για τη σπουδαιότητα του σχηματισμού CSH και AFt κατά τη διαδικασία πήξης, αν και οι περισσότερες έρευνες υποστηρίζουν ότι η πήξη των κοινών τύπων τσιμέντου Portland οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό της φάσης του CSH. Σύμφωνα με άλλη υπόθεση, η πήξη του τσιμέντου Portland οφείλεται στην ανακρυστάλλωση των πρωτογενών μικροκρυστάλλων του ετρινγκίτη σε καλώς ανεπτυγμένα κρύσταλλα.

Το ποσό των  $C_3S$  και  $C_3A + C_2(A,F)$  που ενυδατώνεται κατά το χρόνο της πήξης διαφέρει στο εκάστοτε τσιμέντο και γενικά αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας νερού/τσιμέντου. Σε πάστες με  $w/c = 0,3$ , βρέθηκαν οι τιμές 1-5,5 g/100g τσιμέντου για το  $C_3S$  και 1-2,5 g/100g τσιμέντου για τα  $C_3A + C_2(A,F)$ .

Σε μία συνηθισμένη πάστα τσιμέντου Portland τη στιγμή της πήξης, ένα στρώμα άμορφου ή μικροκρυσταλλικού υλικού φαίνεται να καθιζάνει στην επιφάνεια των κόκκων του τσιμέντου. Διακριτοί κρύσταλλοι ετρινγκίτη συνήθως δεν μπορούν να ανιχνευθούν σε πάστες που παράγονται με μια κανονική αναλογία νερού/τσιμέντου, καθώς αυτή η φάση εμφανίζεται σε υψηλά διασπαρμένη μορφή.

Για να παραχθεί ένα τσιμέντο με αποδεκτά χαρακτηριστικά πήξης, το θειικό ασβέστιο  $CaSO_4$  που ενεργεί ως ρυθμιστής της πήξης, πρέπει να προστεθεί ή να ενδοαλεθεί με το κλίνκερ στις περισσότερες περιπτώσεις. Υπό την παρουσία επαρκών ποσοτήτων ιόντων ασβεστίου  $Ca^{2+}$  και θεικών ιόντων  $SO_4^{2-}$  στην υγρή φάση, η ποσότητα των ενυδατωμένων  $C_3A$  και  $C_4AF$  στην αρχική προ-επαγωγής περίοδο μειώνεται και κατά την ενυδάτωση σχηματίζεται AFt. Η φάση AFt καθιζάνει στην επιφάνεια των κόκκων του τσιμέντου υπό τη μορφή ενός μικροκρυσταλλικού στρώματος. Υπό αυτές τις συνθήκες, η ρευστότητα και η πλαστικότητα της πάστας διατηρείται μέχρι ο σχηματισμός περισσότερων υδριτών, ιδίως CSH, να προκαλέσει την κανονική πήξη. Σε αντίθετη κατάσταση, στην απουσία θεικού ασβεστίου  $CaSO_4$  δηλαδή, πλακοειδείς κρύσταλλοι από  $C_4(A,F)Hx(AFm)$  σχηματίζονται και προκαλούν μια γρήγορη (flash) πήξη της πάστας, που συνδέεται με μια εντατική απελευθέρωση θερμότητας αμέσως μετά την ανάμιξη με το νερό. Η επακόλουθη αντοχή που αναπτύσσεται από μία τέτοια πάστα συνήθως μειώνεται· αυτή η μείωση πιθανώς να οφείλεται σε μια αποδυνάμωση της μικροδομής από τη φάση του AFm. Ένα τέτοιο φαινόμενο δεν μπορεί να φανεί σε τσιμέντα με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε  $C_3A$ , στο οποίο μια κανονική πήξη μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και εν απουσία θεικού ασβεστίου  $CaSO_4$ .

Καθώς η δραστηριότητα του  $C_3A$  σε διαφορετικά τσιμέντα μπορεί να διαφέρει, η διαθεσιμότητα των θεικών ιόντων  $SO_4^{2-}$  θα πρέπει να προσαρμόζεται με την ταχύτητα με την οποία τα ιόντα αργιλίου  $Al^{3+}$  εισέρχονται στην υγρή φάση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω του συνδυασμού του βραδέως διαλυτού ανυδρίτη  $CaSO_4$  με το ταχέως διαλυτό  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (γύψος), ως πηγές του θεικού ασβεστίου. Υπό τις υπάρχουσες συνθήκες στους βιομηχανικούς μύλους τσιμέντου (σφαιρόμυλοι), η τελευταία ένωση αποσυντίθεται εν μέρει ή πλήρως σε  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$  (ημιυδρίτης), μια μορφή του θεικού ασβεστίου που διαλύεται ακόμα πιο γρήγορα. Εάν ο λόγος της άνυδρης φάσης προς τη διένυδρη φάση δεν

έχει ρυθμιστεί σωστά και η διάλυση του θεικού ασβεστίου είναι πολύ χαμηλή, λόγω της ανεπαρκούς παρούσας ποσότητας ημιυδρίτη, σχηματίζεται ένυδρο πλακοειδές αργιλικό ασβέστιο ή / και μονοθεικό (AFm) αντί του εττρινγκίτη και μία ταχεία πήξη της πάστας μπορεί να παρατηρηθεί, ακόμα και αν το συνολικό ποσό του παρόντος ημιυδρίτη είναι επαρκές.

Σε τσιμέντα με  $C_3A$  χαμηλής δραστηριότητας ή με πολύ μικρή ή και μηδενική περιεκτικότητα σε  $C_3A$ , μέρος της ημιένυδρης φάσης μπορεί να καθιζάνει και να δώσει κρυστάλλους διένυδρου θεικού ασβεστίου (δευτερεύουσα γύψος) που μπορούν να προκαλέσουν ακαμψία ή ακόμα και μια ψευδή πήξη της πάστας. Στην περίπτωση της ψευδούς πήξης, σε αντίθεση με την κατάσταση ταχείας πήξης, η πλαστικότητα του μίγματος μπορεί να αποκατασταθεί με την εντατική ανάμιξη. Επιπλέον, η διαδικασία πήξης δεν συνδέεται με την έκλυση ασυνήθιστα υψηλών ποσών θερμότητας και η επακόλουθη ανάπτυξη της δύναμης δεν επηρεάζεται αρνητικά.

Μια επιταχυνόμενη πήξη μπορεί επίσης να παρατηρηθεί σε τσιμέντα, σε κυλινδρικό μύλο υψηλής πίεσης, και όχι σε σφαιρόμυλο, κυρίως λόγω της απουσίας μετατροπής διυδρίτη σε ημιυδρίτη, υπό αυτές τις συνθήκες. Ψευδή ή ακόμη και ταχεία πήξη μπορεί να εμφανιστεί σε τσιμέντα υψηλής περιεκτικότητας σε οξειδίο του καλίου  $K_2O$ , λόγω της καθίζησης του συγκενίτη,  $K_2Ca(SO_4)_2$ .

Τέλος, ψευδής πήξη παρατηρείται σε τσιμέντα με υψηλή περιεκτικότητα σε  $C_3A$  λόγω του υπερβολικού σχηματισμού AFt.<sup>[15]</sup>

#### 1.6.4.1 Βέλτιστο ποσοστό περιεχομένων θεικών ιόντων

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επιδρούν στην πορεία της ενυδάτωσης και συνεπώς στην πήξη του τσιμέντου είναι η περιεκτικότητά του σε θεικά ιόντα  $SO_3$ .

Η συνολική περιεκτικότητα σε θεικά ιόντα  $SO_3$  του τσιμέντου Portland σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 δεν πρέπει να υπερβαίνει το ποσοστό του ~3-4% (εξαρτάται από τον τύπο του τσιμέντου και τις αντοχές του), για να αποφευχθεί η επέκταση των θεικών ιόντων  $SO_3$  στην μετέπειτα πορεία της ενυδάτωσης, λόγω της υπερβολικής δημιουργίας εττρινγκίτη.<sup>[13][15]</sup>

Αν το ποσοστό των περιεχομένων θεικών ιόντων  $SO_3$  είναι αυξημένο, τότε τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης παρατείνονται και μειώνονται οι αντοχές· προκαλείται διόγκωση. Αντίθετα, αν το ποσοστό των περιεχομένων θεικών ιόντων  $SO_3$  είναι μειωμένο, τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης ολοκληρώνονται ταχέως και αργεί να αναπτυχθεί η δομή του C-S-H. Συνεπώς, η παρουσία του βέλτιστου ποσοστού θεικών ιόντων  $SO_3$  οδηγεί στους επιθυμητούς ρυθμούς αρχικής ενυδάτωσης, στη μείωση του μεγέθους των πόρων και στην αύξηση των αντοχών.

### 1.6.4.2 Διαλυτότητα θεικών ιόντων

Στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης, το θειώδες ασβέστιο  $\text{CaSO}_3$  αντιδρά με τα  $\text{C}_3\text{A}$  και  $\text{C}_4\text{AF}$ , δημιουργώντας επτρινγκίτη, ο οποίος δεν επιτρέπει την απευθείας ενυδάτωση του  $\text{C}_3\text{A}$ . Για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω αντίδραση, πρέπει το θειώδες ασβέστιο  $\text{CaSO}_3$  να διασπαστεί σε ιόντα ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$  και θειικά ιόντα  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Ο ρυθμός όμως, με τον οποίο τα ιόντα αυτά απελευθερώνονται στο διάλυμα, είναι διαφορετικός. Αυτή η διαφορά λοιπόν στη διαλυτοποίηση των  $\text{SO}_3$  μεταβάλλει τόσο την πήξη, όσο και την ανάπτυξη αντοχών του τσιμέντου.<sup>[13][16]</sup>

### 1.6.5 Εργασιμότητα τσιμέντου

Με τον όρο εργασιμότητα χαρακτηρίζεται γενικά η ευκολία με την οποία είναι δυνατόν να μεταφερθεί, διαστρωθεί και συμπυκνωθεί το σκυρόδεμα. Σύμφωνα με έναν άλλο ορισμό, η εργασιμότητα αφορά στο έργο που απαιτείται για να υπερνικηθούν οι εσωτερικές τριβές και να επιτευχθεί πλήρης συμπύκνωση.

Πρόκειται για μία έννοια πολύ χρήσιμη στην πράξη, καθώς αποδίδει αυτό ακριβώς που ενδιαφέρει τον κατασκευαστή κατά τη σκυροδέτηση. Είναι μία σύνθετη ιδιότητα που συνδέεται με άλλες ρεολογικές, όπως οι παρακάτω:

- Ρευστότητα: Η ευκολία με την οποία ρέει το υλικό. Εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα του νερού ανάμιξης.
- Πλαστικότητα: Η ικανότητα του υλικού να παραμορφώνεται χωρίς διακοπή της συνέχειάς του.
- Συνοχή: Το αποτέλεσμα των δυνάμεων που έλκουν τα μόρια μεταξύ τους. Είναι μία από τις ιδιότητες που συντελούν στην πλαστικότητα.
- Συμπυκνωσιμότητα: Η δυνατότητα του υλικού να συμπυκνώνεται και εξαρτάται από τον αρχικό βαθμό συμπύκνωσης.

Η εργασιμότητα ετράται τόσο εργαστηριακά, όσο και εργοταξιακά, με διάφορες μεθόδους, που είναι αποτελεσματικές ανάλογα με την υφή του υλικού. Αυτές δίνονται παρακάτω:

- Δοκιμή κάθισης
- Vebe

- Συμπύκνωση
- Εξάπλωση

Η παρουσία υψηλού ποσοστού πόρων λόγω ελλιπούς συμπύκνωσης στο σκυρόδεμα συνεπάγεται δραστική μείωση της αντοχής του, σε σχέση με το πλήρως συμπυκνωμένο υλικό. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να συμπυκνωθεί το υλικό με ανάλογο έργο (εργασιμότητα), ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη αντοχή.

Γενικά, τα κενά στο σκυρόδεμα προέρχονται από κενά που έμειναν από την απώλεια του περιεχόμενου νερού που περίσσεψε (συνάρτηση του λόγου νερού/ τσιμέντου, N/T) ή από τυχαίες φυσαλίδες λόγω πρότερων κενών μεταξύ των κόκκων (συνάρτηση της κοκκομετρίας).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εργασιμότητα, αναφέρονται παρακάτω:

- Περιεκτικότητα σε νερό

Καθοριστικός παράγοντας είναι το περιεχόμενο νερό: Ο λόγος N/T. Επηρεάζει το ποσοστό των κενών – πόρων στο τελικό προϊόν, άρα επηρεάζει καθοριστικά την αντοχή του. Με αύξηση του λόγου N/T μειώνεται η αντοχή.

Σκυρόδεμα με αυξημένη εργασιμότητα είναι μεν εργάσιμο, αλλά τείνει να εμφανίσει εξίδρωση και απόμιξη, ενώ σκυρόδεμα με μειωμένη εργασιμότητα είναι δύσκολο να διαστρωθεί και θα είναι δύσκολο να συμπυκνωθεί και πάλι θα έχει απόμιξη.

- Περιεκτικότητα σε τσιμέντο

Για συμβατικά σκυροδέματα, σε δεδομένο λόγο N/T, η υψηλή περιεκτικότητα σε τσιμέντο δίνει σφιχτά σκυροδέματα. Γενικά, η υψηλή περιεκτικότητα σε τσιμέντο ή σε λεπτόκοκκα δίνει σκυροδέματα με υψηλή συνοχή.

- Κοκκομετρία και χαρακτηριστικά αδρανών

Η κοκκομετρία επηρεάζει την απαίτηση σε νερό για δεδομένη συνεκτικότητα. Πολύ λεπτές άμμοι ή γωνιώδεις απαιτούν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, και παράγουν πολύ σφιχτά σκυροδέματα σε λόγο N/T που πιο χονδρόκοκκα ή στρογγυλεμένα αδρανή θα παρήγαγαν καλή εργασιμότητα.<sup>[13][17]</sup>

## 1.7 Έρευνα

Έρευνες έχουν δείξει ότι η υποκατάσταση έως και 10% ιπτάμενης τέφρας FA από προϊόντα SDA, σε κονιάματα σύστασης 80% τσιμέντο RHPC (Rapid Hardening Portland Cement), 10-20% FA (Fly Ash) και 0-10% SDAP, οδηγεί σε χαμηλές πρώιμες αντοχές της ίδιας τάξης με τα κονιάματα που περιέχουν 80% RHPC και 20% FA.

Μετά από αποθήκευση 3 μηνών, σε συνθήκες υγρασίας, οι αντοχές κάποιων κονιαμάτων που περιείχαν SDAP είχαν ξεπεράσει τις αντοχές των κονιαμάτων που περιείχαν 80% RPC και 20% FA. Τα κονιάματα που περιείχαν SDAP αλλά είχαν αποθηκευθεί σε ξηρό περιβάλλον, έδειξαν αυξημένη τάση ξήρανσης. Ο προσδιορισμός των θειούχων ιόντων  $SO_3^{2-}$ , έδειξε ταχεία οξείδωση σε θειικά ιόντα  $SO_4^{2-}$  και τα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων X (XRD) έδειξαν το σχηματισμό ετρινγκίτη.

Μετά την πάροδο ενός χρόνου και την αποθήκευση σε συνθήκες υγρασίας, οι αντοχές των κονιαμάτων που παρασκευάστηκαν από 100% RHPC, από 80% RHPC και 20% FA, και από 80% RHPC, 10% FA και 10% SDAP, βρέθηκαν ίσες.

Έγιναν προσπάθειες να χρησιμοποιηθεί συνθετικός ημιυδρίτης θειώδους ασβεστίου  $CaSO_3 \cdot 1/2 H_2O$  ή  $CS \cdot 1/2 H$  ως επιβραδυντικός παράγοντας για την ενυδάτωση του τσιμέντου αλλά απέτυχαν. Οι μετρήσεις όμως της αγωγιμότητας των μιγμάτων αργλικού τριασβεστίου  $C_3A$  με το  $CS \cdot 1/2 H$ , έδειξαν πως πραγματοποιείται αντίδραση.

Οι μετρήσεις της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της μεθόδου XRD ταυτοποίησαν το ένυδρο θειώδες αργλικό ασβέστιο  $C_4ASH_8$ , ενώ οι μετρήσεις της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του συνθετικού  $C_4ASH_8$ , έδειξαν πως ο χημικός τύπος είναι  $C_4ASH_{11}$ .

Μία τροποποίηση των οδηγιών για την προετοιμασία των πρισμάτων κονιάματος, κατέληξε στην επιθυμητή αντίδραση επιβράδυνσης μεταξύ του  $C_3A$ , του κλίκερ από το τσιμέντο Portland (PC) και των συνθετικών  $CS \cdot 1/2 H$ , καθώς και των προϊόντων SDA. Το προκύπτον  $C_4ASH_{11}$  αποδείχθηκε πως είναι πολύ ασταθές και μετατράπηκε σε ετρινγκίτη σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Η χρήση των τροποποιημένων οδηγιών για την παρασκευή των πρισμάτων κονιάματος που περιείχαν SDAP, οδήγησε σε ικανοποιητικές πρώιμες αντοχές.

Μία σειρά από πρίσματα κονιάματος με αυξημένη περιεκτικότητα σε SDAP (x% RHPC, (100-x)% SDAP στο τσιμέντο,  $0 < x < 80$ ) παρασκευάστηκαν και αποθηκεύτηκαν υπό συνθήκες υγρασίας, αλλά και σε ξηρό περιβάλλον. Τα κονιάματα αυτά, μετά την πάροδο ενός χρόνου, έδειξαν μία σταδιακή ανάπτυξη των ιδιοτήτων τους. Κονιάματα με περιεκτικότητα SDAP στο τσιμέντο μεγαλύτερη από 80%, δεν μπορούν να διατηρηθούν σε συνθήκες υγρασίας.<sup>[18]</sup>

## 1.8 Βιβλιογραφία

1. Μ. Λοϊζίδου, Στερεά απόβλητα, 2006, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
2. <http://www.ecoba.com/ecobaccps.html>, ECOBA Statistics on Production and Utilization of CCPs in Europe
3. S. Tsimas, Incorporation of high calcium fly ashes in cement and concrete. Current status- Problems- Perspectives, Conference at University of Udine under Erasmus Program, 2012
4. P. Brennan, Utilisation of Coal Combustion Products in Europe, VGB Power Tech 7/2002, pp 50-52
5. Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies, Technology status report, Cleaner Coal Technology Programme, March 2000, p. 15
6. F.F. Hill, J. Zank, Flue Gas Desulphurization by Spray Dry Absorption, Chemical Engineering and Processing 39 (2000), pp 45-52
7. Fabrizio Scala, Michele D'Ascenzo, Amedeo Lancia, Modeling Flue Gas Desulphurization by Spray Dry Absorption, Separation and Purification Technology 34 (2004), pp 143-153
8. GEA Niro Spray Drying Absorption, GEA Process Engineering, Educational leaflet at: <http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/webb8c1g5y?opendocument&q=SDA>
9. Product of Flue Gas Desulphurization- Semi-Dry Absorption method, Educational leaflet at: [http://www.vgb.org/vgbmultimedia/SIP\\_SDA\\_10\\_2010-p-4352.pdf](http://www.vgb.org/vgbmultimedia/SIP_SDA_10_2010-p-4352.pdf)
10. Karl Heinz, SDAP - Utilization in Germany, VGB Power Tech e.V., Essen, Germany
11. Jens Neren, Evert Lundqvist, Ingrid Bystrom, Jan Rogbeck, Utilisation of Semi-Dry FGD Products on cefill in civil engineering. Experiences from the Vasteras power plant, Sweden
12. Ph.D., M.Sc. Fogh F., ELSAM/Techwise, SDAP- an efficient absorbent for wet desulfurization
13. Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου, 2010, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
14. Δρ. Παναγιώτης Χατζηαγοράστου, Μηχανισμός δράσης ρευστοποιητών σκυροδέματος και αλληλεπιδράσεις με το τσιμέντο, 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, 2008
15. Peter C. Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, pp 271-274
16. Γ. Τζουβαλάς, Διερεύνηση της επίδρασης εναλλακτικών μορφών θειικού ασβεστίου στην παραγωγή και τις ιδιότητες του τσιμέντου Πόρτλαντ, Διδακτορική διατριβή
17. Ζέρης Χ., Στοιχεία τεχνολογίας σκυροδέματος- Ιδιότητες του πρώιμου σκυροδέματος, σκυροδέτηση και συντήρηση
18. K. G . Jeppesen, The Long-Term Effect on Cement Mortar by Admixture of Spray Drying Absorption Products, Symposium Q – Fly Ash and Coal Conversion By-Products IV, Volume 113, 1987

## **II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## Τοποθέτηση θέματος

Βασικός στόχος των πειραματικών διαδικασιών που εκτελέστηκαν κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο πλήρης χαρακτηρισμός του προϊόντος SDA και η δυνατότητα αξιοποίησής του ως συστατικό συστημάτων τσιμέντου.

Αρχικά λοιπόν, με τη χρήση φυσικών μεθόδων ανάλυσης, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού SDAP. Προσδιορίστηκαν η χημική και ορυκτολογική σύσταση του υλικού, η μορφολογία του, αλλά και η λεπτότητά του. Εκτός από τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων του, εντοπίστηκαν και σημαντικές χημικές ιδιότητες του SDAP, όπως οι ποσότητες συγκεκριμένων οξειδίων, τα οποία με τη δράση τους επηρεάζουν τις ιδιότητες του τσιμέντου ή επιρροή των ενεργών αυτών οξειδίων στα χαρακτηριστικά του τσιμέντου ενδιαφέρει την εργαστηριακή παραγωγή απλών και σύνθετων τσιμέντων που θα αναλυθεί παρακάτω.

Ο διεξοδικός έλεγχος τόσο των φυσικών, όσο και των χημικών ιδιοτήτων του SDAP, έδωσε όχι μόνο σημαντικές πληροφορίες για το υλικό, αλλά κι ένα γερό πάτημα για να συνεχιστεί η έρευνα και να εξακριβωθεί αργότερα, η επίδρασή του στις φυσικομηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου. Απώτερος σκοπός ήταν να εδραιωθεί στο μέλλον η χρήση του SDAP στην τσιμεντοβιομηχανία.

## 2.1 Χαρακτηρισμός προϊόντος SDA

Το δείγμα SDAP στάλθηκε από την εταιρεία GFR-mbH, η οποία δραστηριοποιείται στον τομέα της διαχείρισης και ανακύκλωσης βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων από βιομηχανικές διεργασίες. Ασχολείται κυρίως με υπολείμματα από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής και μονάδες αποτέφρωσης αποβλήτων, καθώς και με την παραγωγή λιπασμάτων ελεγχόμενης ποιότητας.

Συγκεκριμένα, η εταιρεία επιβλέπει εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής όπου η παραγωγή τους σε προϊόντα καύσης κυμαίνεται από 1.000 μέχρι και 100.000 τόνους.

Το δείγμα που στάλθηκε είχε βάρος περίπου 5 kg.

Αξίζει να σημειωθεί πως η σύσταση του SDAP διαφέρει ανάλογα με τη λειτουργία κάθε εγκατάστασης, αλλά η πιο κοινή αφορά σε ανάμιξη του προϊόντος σε κάποιο ποσοστό με τέφρα.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

- Χημική ανάλυση με χρήση της μεθόδου φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF).
- Ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).
- Θερμική ανάλυση με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής (Thermal Gravimetric, TG) και της διαφορικής θερμοβαρυμετρικής (Differential Thermal Gravimetric, DTG) ανάλυσης.
- Οπτική ανάλυση με τη μέθοδο της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).
- Κοκκομετρική ανάλυση (i) με τη βοήθεια της συσκευής Malvern, που βασίζεται στην περίθλαση με λέιζερ, και (ii) με πρότυπα κόσκινα.

Αξίζει να αναφερθεί πως παρά το γεγονός ότι το υλικό ήταν αρκετά ομοιογενές εξαρχής, πριν τη διεξαγωγή των κάτωθι αναλύσεων πραγματοποιήθηκε τεταρτομερισμός του υλικού και έπειτα λήψη του προς ανάλυση δείγματος. Η δειγματοληψία με τη μέθοδο του τεταρτομερισμού εξασφαλίζει την ανάλυση ενός δείγματος που είναι αντιπροσωπευτικό και που συνεπώς, εκφράζει πιστά όλες τις ιδιότητες της συνολικής ποσότητας του υλικού.

### 2.1.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση του SDAP έγινε με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων X (XRF) της Oxford τύπου MDX1000. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον **Πίνακα 2.1**.

Πίνακας 2.1. Χημική ανάλυση SDAP

Στοιχείο/ Οξείδιο	% w/w
SiO <sub>2</sub>	30,95
CaO	20,50
SO <sub>3</sub>	14,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,82
Na <sub>2</sub> O	2,38
K <sub>2</sub> O	1,40
Cl	0,73
TiO <sub>2</sub>	0,63
MnO	0,03
LOI	12,88

- Προετοιμασία δείγματος

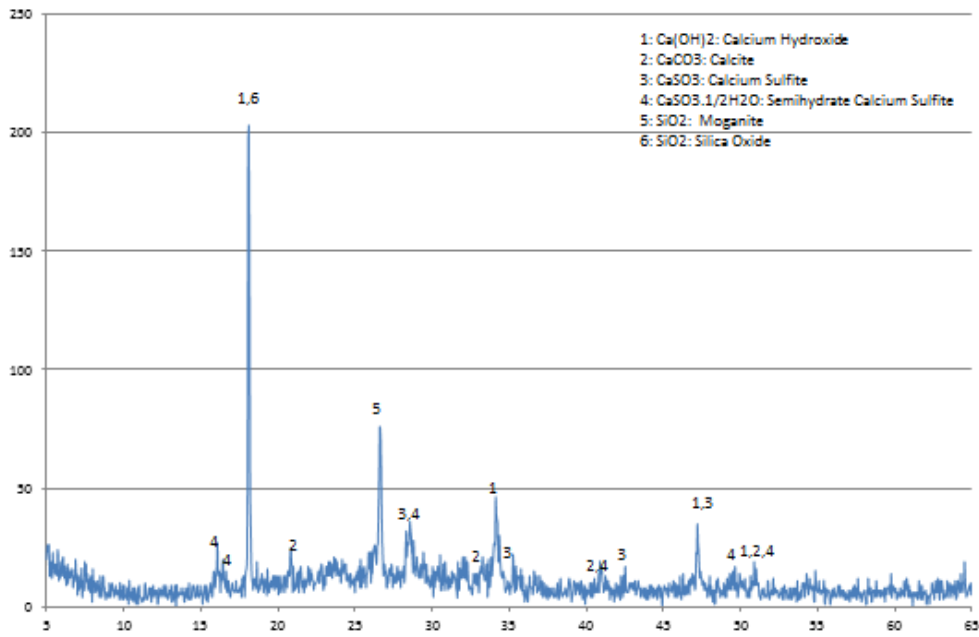
Παρασκευάστηκαν τετηγμένα δισκία (fused beads), τα οποία αναλύθηκαν με το σύστημα φθορισμού ακτίνων X για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης, εκφρασμένης σε οξείδια. Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων έγινε βαθμονόμηση του οργάνου, δηλαδή κατασκευή καμπύλης για κάθε οξείδιο, που συσχετίζει τη μετρούμενη ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού με τη συγκέντρωση του οξειδίου στο δείγμα. Κατόπιν, βάσει των καμπυλών αυτών, οι μετρούμενες εντάσεις από το υπό ανάλυση δείγμα μετατράπηκαν σε συγκέντρωση οξειδίων, το οποίο ήταν και το τελικό αποτέλεσμα της ανάλυσης.

- Σχολιασμός

Από τη χημική ανάλυση του υλικού, ενδιαφέρον παρουσιάζει η τιμή LOI, η οποία θεωρείται υψηλή. Γενικώς, μία υψηλή τιμή LOI είναι ανεπιθύμητη σε συστήματα τσιμέντου. Όμως, όπως φαίνεται στα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης TGA, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της απώλειας αποδίδεται στη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου CaCO<sub>3</sub> και του υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub>, αλλά και στα νερά του ημιυδρίτη θειώδους ασβεστίου CaSO<sub>3</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O, φάση που εμφανίζεται κατά την ορυκτολογική ανάλυση XRD. Λιγότερο μερίδιο ‘ευθύνης’ φαίνεται να έχει ο άκαυστος άνθρακας που πιθανόν υπάρχει στην περιεχόμενη στο υλικό τέφρα. Οπότε, η υψηλή τιμή LOI δεν είναι ανησυχητική.

## 2.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Ο εντοπισμός των κύριων ορυκτολογικών φάσεων σε κρυσταλλική μορφή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD), με τη χρήση περιθλασίμετρου Siemens X-Ray Diffractometer (Cu K $\alpha$  ακτινοβολία, 40 kV, 30 mA, σε εύρος ανίχνευσης 5-70° σε κλίμακα γωνίας 2 $\theta$ ). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στο ακτινοδιάγραμμα της **Εικόνας 2.1**.



*Εικόνα 2.1. Ακτινοδιάγραμμα SDAP*

Οι βασικές ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν είναι οι εξής:

- i.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - Πορτλαντίτης
- ii.  $\text{SiO}_2$  - Quartz
- iii.  $\text{SiO}_2$  - Μογκανίτης
- iv.  $\text{CaSO}_3$  – Θειώδες ασβέστιο
- v.  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  – Ημυδρίτης θειώδους ασβεστίου
- vi.  $\text{CaCO}_3$  – Ασβεστίτης

- Σχολιασμός 1

Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φάση του ημιυδρίτη θειώδους ασβεστίου  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Πρόκειται για το σημαντικότερο φορέα θειικών ιόντων  $\text{SO}_3$  στο SDAP.

Επιπλέον, οι κρυσταλλικές φάσεις του υλικού ποσοτικοποιήθηκαν και οι ποσότητες που βρέθηκαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.2**.

*Πίνακας 2.2. Ορυκτολογικές φάσεις SDAP*

Όνομασία	Χημικός τύπος	% w/w
Quartz	$\text{SiO}_2$	7,8
Ανυδρίτης	$\text{CaSO}_4$	0,6
Ασβεστίτης	$\text{CaCO}_3$	4,7
Πορτλαντίτης	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,4
Αλμπίτης	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	2,9
Αιματίτης	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,0
Μουλίτης	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	11,5
Δολομίτης	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,1
Χλωριούχο κάλιο	KCl	0,2
Χλωριούχο νάτριο	NaCl	0,7
Λανγκμπεϊνίτης	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	6,3
Σανιδίνης	$(\text{K},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$	5,3
Ημιυδρίτης	$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	23,5
Άμορφες φάσεις		29,0

- Σχολιασμός 2

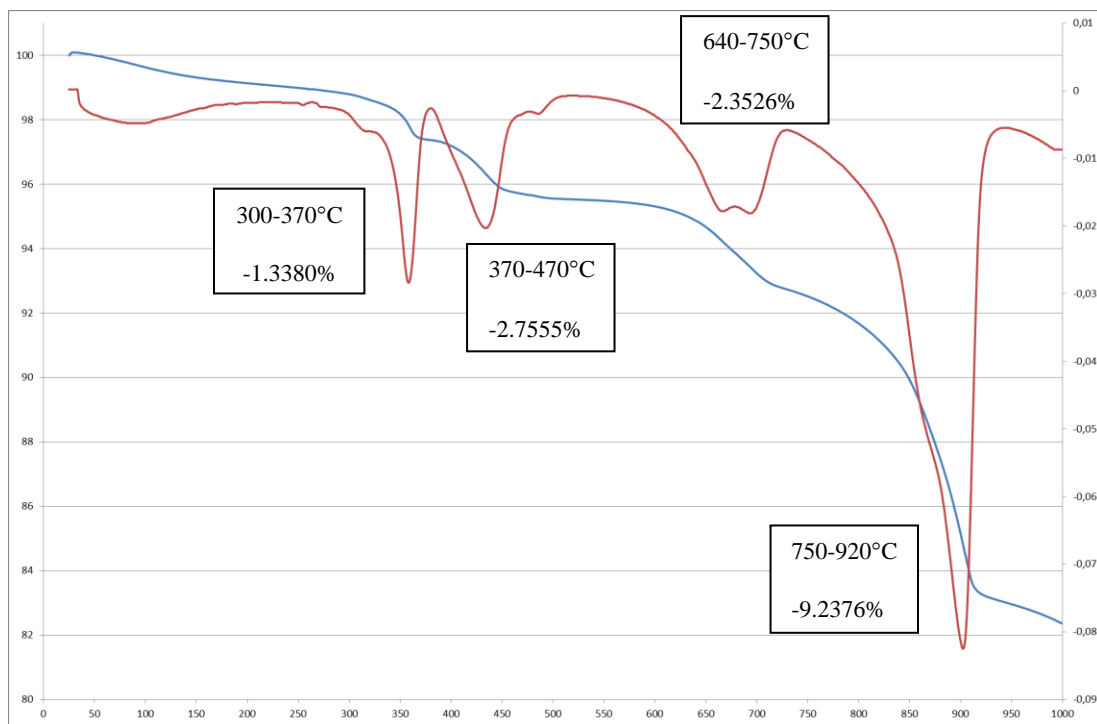
Η ύπαρξη ημιυδρίτη θειώδους ασβεστίου  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , αν ληφθεί υπόψιν η σύσταση του γερμανικού προϊόντος SDA, φανερώνει την παρουσία ιπτάμενης τέφρας. Τα δεδομένα του πίνακα για τη χημική σύσταση του γερμανικού παραπροϊόντος δείχνουν πως όσο μεγαλύτερο % ποσοστό ημιυδρίτη υπάρχει, τόσο λιγότερη είναι η ποσότητα της περιεχόμενης ιπτάμενης τέφρας. Η περιεχόμενη ιπτάμενη τέφρα του δείγματος SDAP που στάλθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία, είναι περίπου 30%.

### 2.1.3 Θερμική ανάλυση

Με τη μέθοδο της θερμοβαρουμετρικής (TG) και της διαφορικής θερμοβαρουμετρικής (DTG) ανάλυσης καταγράφηκε η μεταβολή της μάζας του εξεταζόμενου δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Χρησιμοποιήθηκε το όργανο TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Οι συνθήκες εφαρμογής της μεθόδου ήταν οι εξής:

- Εισαγωγή των δειγμάτων, βάρους της τάξης των mg, σε χωνευτήριο πλατίνας με χωρητικότητα 70 mL.
- Θερμική κατεργασία στην θερμοκρασιακή περιοχή από 25°C έως 1000°C με σταθερό βήμα ανόδου 10°C/min.
- Αποφυγή ενανθράκωσης των δειγμάτων από τον ατμοσφαιρικό αέρα, χρησιμοποιώντας άζωτο N<sub>2</sub> παροχής 50 ml/min, ως αδρανές αέριο.

Οι καμπύλες της θερμοβαρουμετρικής (TG) και της διαφορικής θερμοβαρουμετρικής (DTG) εμφανίζονται παρακάτω στην **Εικόνα 2.2**.



**Εικόνα 2.2. Καμπύλες TG και DTG δείγματος SDAP**

#### • Σχολιασμός

Σημαντική απώλεια μάζας παρατηρείται σε τέσσερις περιοχές του διαγράμματος. Η πρώτη μεταβολή παρατηρείται στους 300 με 370°C και αφορά στα κρυσταλλικά νερά του ημιυδρίτη CaSO<sub>3</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O. Η ακόλουθη μεταβολή εμφανίζεται μεταξύ των 370 και 470°C και σχετίζεται με τα χημικώς ενωμένα νερά του πορτλαντίτη Ca(OH)<sub>2</sub>. Η πιο έντονη μεταβολή βέβαια, φαίνεται στην

περιοχή διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Η διάσπασή του ξεκινά κοντά στους  $640^\circ\text{C}$  και ενισχύεται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 750 με  $920^\circ\text{C}$ , από τη διάσπαση του ημυδρίτη.

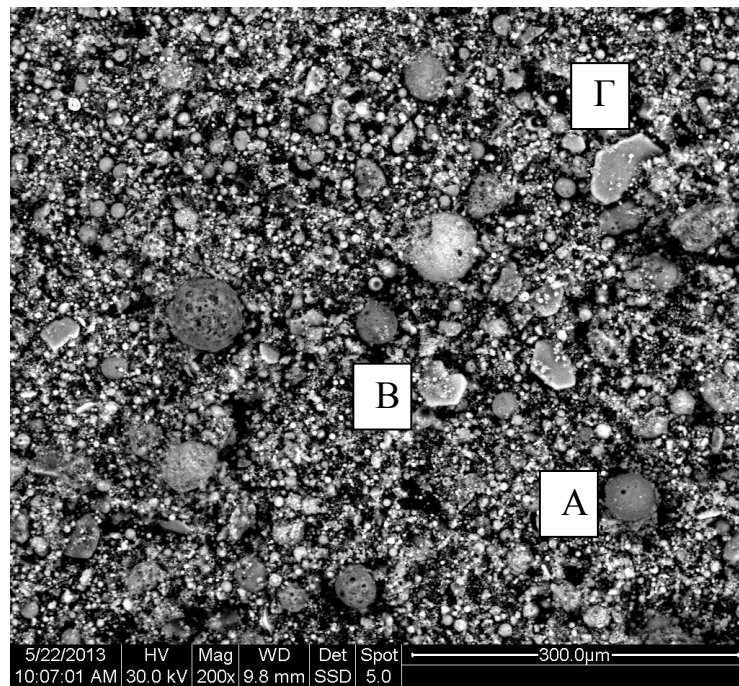
Οι προαναφερθείσες απώλειες μάζας εκφράζονται από τις παρακάτω αντιδράσεις αντίστοιχα:

- $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
- $\text{CaSO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 \uparrow$  <sup>[19]</sup>

## 2.1.4 Οπτική ανάλυση

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) πραγματοποιήθηκε η οπτική ανάλυση του δείγματος. Η μέθοδος βασίζεται στην παραγωγή μίας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, δημιουργώντας ένα εύρος σημάτων στην επιφάνεια του στερεού δείγματος. Τα σήματα που προέρχονται από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-δείγματος παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την εξωτερική μορφολογία και τη χημική σύνθεση. Η ανάλυση έγινε με τη χρήση οργάνου με μοντέλο JEOL JSM 35C σύστημα μικροσκοπίου NORAN, Voyager και ημιποσοτική ανάλυση χωρίς πρότυπα. Επίσης, για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής GSE.

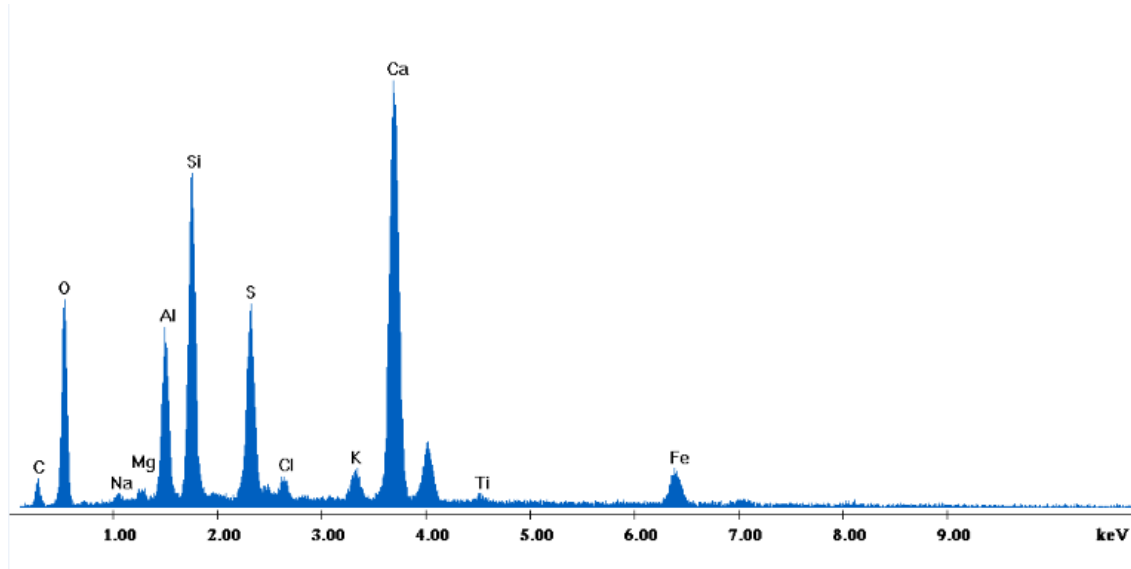
Μία τυπική εικόνα που παρουσιάζει τη μορφολογία του υλικού SDAP είναι η **Εικόνα 2.3** σε μεγέθυνση  $\times 200$ .



**Εικόνα 2.3. Εικόνα SEM SDAP**

Οι σφαιρικές δομές (Α) που εμφανίζονται στην εικόνα αφορούν στην περιεχόμενη ιπτάμενη τέφρα. Οι συμπαγείς πολυγωνικοί κρύσταλλοι (Β) φανερώνουν τον περιεχόμενο ασβεστίτη  $\text{CaCO}_3$ , ενώ λεπτοί εξαγωνικοί κρύσταλλοι (Γ) τον πορτλαντίτη  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Η στοιχειακή σύνθεση του υλικού εμφανίζεται στην **Εικόνα 2.4** και αφορά στο σημείο Α.



*Εικόνα 2.4. Στοιχειακή ανάλυση SDAP*

Η οπτική ανάλυση επιβεβαιώνει τη χημική, αλλά και την ορυκτολογική ανάλυση.

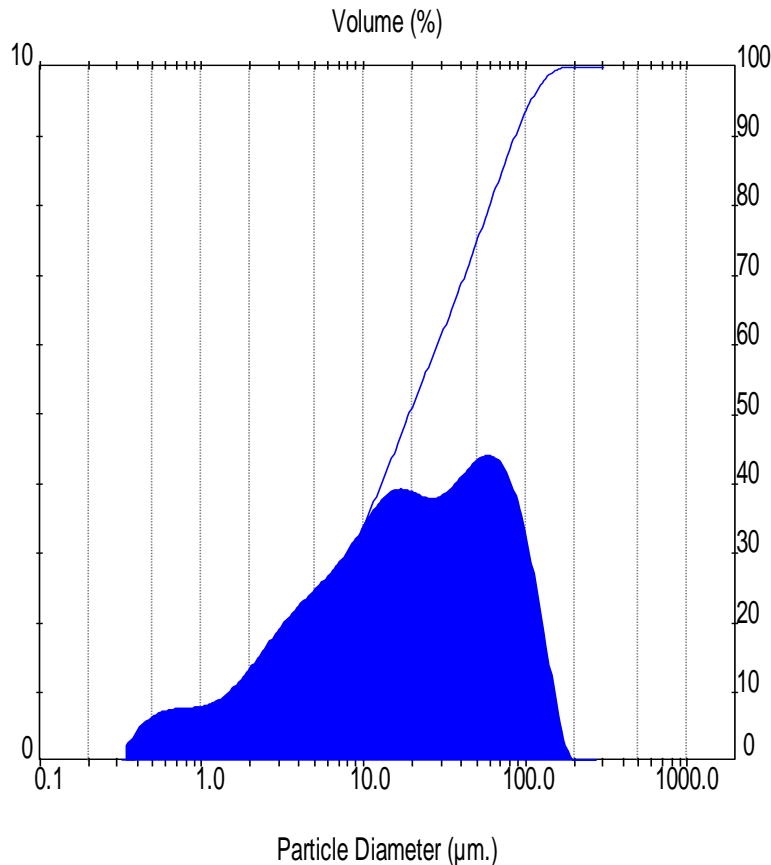
### 2.1.5 Κοκκομετρική ανάλυση

Πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση του υλικού με λέιζερ, με χρήση της συσκευής Malvern, με σκοπό τον προσδιορισμό της λεπτότητάς του. Τα αποτελέσματα της μέτρησης παρατίθενται παρακάτω στον **Πίνακα 2.3**, ενώ παρουσιάζονται και γραφικά στο ακόλουθο διάγραμμα στην **Εικόνα 2.5**.



**Πίνακας 2.3. Κοκκομετρική ανάλυση SDAP**

Result: Analysis Table							
ID: _____		Run No: 1		Measured: 25/4/2013 1:59ii			
File: SDA		Rec. No: 1		Analy sed: 25/4/2013 1:59ii			
Path: C:\SIZERMU\DATA\				Source: Analy sed			
Sampler: Internal		Analysis: Poly disperse		Measured Beam Obscuration: 20.6 %			
Presentation: 4OJD				Residual: 0.650 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.0176 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A.= 1.1430 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 33.10 μm		D[3, 2] = 5.25 μm			
D(v, 0.1) = 2.17 μm		D(v, 0.5) = 19.12 μm		D(v, 0.9) = 86.05 μm			
Span = 4.387E+00		Uniformity = 1.342E+00					
Size (μm)	Volume Under%	Size (μm)	Volume Under%	Size (μm)	Volume Under%	Size (μm)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	9.06	12.21	38.66	76.32	86.84
0.36	0.23	2.28	10.48	14.22	42.44	88.91	90.81
0.42	0.66	2.65	12.11	16.57	46.33	103.58	94.26
0.49	1.25	3.09	13.94	19.31	50.24	120.67	96.98
0.58	1.94	3.60	15.98	22.49	54.10	140.58	98.81
0.67	2.68	4.19	18.19	26.20	57.90	163.77	99.77
0.78	3.45	4.88	20.56	30.53	61.69	190.80	100.00
0.91	4.23	5.69	23.08	35.56	65.56	222.28	100.00
1.06	5.02	6.63	25.77	41.43	69.60	258.95	100.00
1.24	5.86	7.72	28.64	48.27	73.82	301.68	100.00
1.44	6.78	9.00	31.74	56.23	78.17		
1.68	7.84	10.48	35.07	65.51	82.56		



**Εικόνα 2.5. Κοκκομετρική κατανομή SDAP**

Κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε και με τη βοήθεια πρότυπων κοσκίνων, τα οποία έχουν ορισμένες διαμέτρους στα 32, 45 και 90 μm. Το % ποσοστό του υλικού που πέρασε από τα παραπάνω κόσκινα παρατίθενται στην αριστερή στήλη του **Πίνακα 2.4** και γίνεται σύγκριση με παρεμβολή με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της μέτρησης με τη βοήθεια της συσκευής Malvern.

Πίνακας 2.4. Συγκριτική κοκκομετρική ανάλυση SDAP

Κόσκινα	% SDAP (κόσκινα)	% SDAP (Malvern)
R32	57,3	~ 63
R45	76,6	~ 71
R90	95,5	~ 91

- Σχολιασμός

Είναι εμφανές, από την κοκκομετρική κατανομή του SDAP, πως πρόκειται για ένα υλικό αρκετά μεγάλης λεπτότητας, καθώς το 90% του υλικού βρίσκεται κάτω από τα 86μm. Το συμπέρασμα επαληθεύτηκε και από τα δύο δείγματα SDAP, στα οποία πραγματοποιήθηκε η κοκκομετρική ανάλυση.

Η αρκετά μεγάλη λεπτότητα του υλικού φαίνεται να βοηθά τόσο στην ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών του τσιμέντου, όσο και στην καλή του εργασιμότητα, όπως και αποδεικνύεται από τις αντίστοιχες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στα τσιμέντα που παράχθηκαν και αναφέρονται παρακάτω. Παρατηρείται μία απόκλιση στις τιμές των δύο μεθόδων, όχι όμως τόσο σημαντική ώστε να τεθεί υπό αμφισβήτηση το προαναφερθέν συμπέρασμα για τη λεπτότητα του υλικού.

Εκτός από τις φυσικές μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του δείγματος SDAP, εφαρμόστηκαν εξειδικευμένες τεχνικές για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων οξειδίων.

### 2.1.6 Υπολογισμός απώλειας πύρωσης

Η απώλεια πύρωσης (loss of ignition) υπολογίζεται με τον εξής τρόπο:

Αφού ζυγιστεί ένα μικρό δείγμα τσιμέντου, τοποθετείται σε χωνευτήριο πλατίνας και θερμαίνεται στους 1000±25°C, έως ώτου το βάρος του να παραμένει σταθερό. Έπειτα, υπολογίζεται η συνολική απώλεια βάρους που οφείλεται στην εξάτμιση της υγρασίας και του διοξειδίου του άνθρακα CO<sub>2</sub>.

Η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται εκφρασμένη ως % κ.β. ξηρού δείγματος βάσει του εξής τύπου:

$$\% \text{ Απώλεια πύρωσης} = 100 - [(Γ - Α)/Β] \cdot 100$$

όπου:

A: το βάρος του άδειου χωνευτηρίου σε g

B: το βάρος του προς ανάλυση ξηρού δείγματος σε g

Γ: το βάρος του χωνευτηρίου και του πυρωμένου υπολείμματος του δείγματος σε g

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε 3 δείγματα SDAP και λήφθηκε ο μέσος όρος. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται παρακάτω στον **Πίνακα 2.5**.

**Πίνακας 2.5. Απώλεια πύρωσης SDAP**

A (g)	B (g)	Γ (g)	% Απώλεια πύρωσης
<b>21,3995</b>	1,0186	22,2653	15,001
<b>19,1634</b>	1,0032	19,9992	16,687
<b>15,7810</b>	1,0067	16,6127	17,384
			<b>M.O.= 16,36</b>

- Σχολιασμός

Η τιμή της απώλειας πύρωσης LOI αποτελεί μέτρο του υπάρχοντος ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ , εφόσον έχουν ήδη προηγουμένως προσδιοριστεί τα ποσοστά των φορέων γύψου και του πορτλαντίτη.

### 2.1.7 Υπολογισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας σε δείγμα SDAP εφαρμόζεται η εξής μεθοδολογία:

Αρχικά, ξηραίνεται στους  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  γυάλινη κάψα μέχρι σταθερού βάρους και ζυγίζεται (A g). Μηδενίζεται ο ζυγός, με την κάψα επάνω στο δίσκο ζύγισης, και ζυγίζεται ορισμένο βάρος (B g) του εργαστηριακού δείγματος του SDAP, μέσα στην κάψα. Τοποθετείται η κάψα με το δείγμα στο πυριατήριο, στους  $105\text{--}110^\circ\text{C}$ . Έπειτα, λαμβάνεται το δείγμα από το πυριατήριο, τοποθετείται σε εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου). Τέλος, ζυγίζεται η κάψα με το περιεχόμενό της (Γ g). Οι διαδικασίες ξήρανσης, ψύξης και ζύγισης επαναλαμβάνονται μέχρι σταθερού βάρους.

Η υγρασία υπολογίζεται εκφρασμένη ως % κ.β. αρχικού δείγματος χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\% \text{ Υγρασία} = 100 - [(Γ - Α)/Β] \cdot 100$$

όπου:

A: το βάρος της άδειας κάψας σε g

B: το βάρος του προς ανάλυση αρχικού δείγματος σε g

Γ: το βάρος της κάψας και του ξηραμένου δείγματος σε g

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται παρακάτω στον **Πίνακα 2.6**.

Πίνακας 2.6. Περιεχόμενη υγρασία SDAP

A (g)	B (g)	Γ (g)	% Υγρασία
184,94	14,73	199,63	0,02

- Σχολιασμός

Παρατηρείται πως το υλικό είναι ξηρό, καθώς η περιεχόμενη υγρασία είναι πρακτικά μηδενική.

## 2.1.8 Προσδιορισμός κύριων στοιχείων

### 2.1.8.1 Προσδιορισμός διοξειδίου του πυριτίου

- Ο προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος γίνεται με τον παρακάτω τρόπο:*

Τοποθετούνται 1,0003 g SDAP και 25 ml νερού σε κρυσταλλωτήριο. Προστίθενται 40 ml υδροχλωρικού οξέος HCl, θερμαίνονται σε υδατόλουτρο και εξατμίζονται. Προστίθενται έπειτα 20 ml υδροχλωρικού οξέος HCl και εξατμίζονται (x2). Δηθούνται (ashless ηθμοί), μέχρι να μην υπάρχουν χλωριόντα Cl<sup>-</sup>. Το υπόλειμμα αφήνεται μέσα σε υδροξείδιο του καλίου KOH για 16 h. Μετά την πάροδο των 16 h, το υπόλειμμα τοποθετείται σε μανδύα και βράζει για 4 h. Δηθείται, μέχρι να μην υπάρχουν χλωριόντα Cl<sup>-</sup>. Το προκύπτον υπόλειμμα τοποθετείται σε χωνευτήριο πλατίνας, ζυγίζεται και μπαίνει σε φούρνο, στους 950°C για 30 min. Ζυγίζεται εκ νέου.

Μάζα χωνευτηρίου με δείγμα αρχικά: 30,9461 g

Μάζα χωνευτηρίου με δείγμα τελικά: 30,8479 g

Μάζα αδιάλυτου υπολείμματος ( $m_{17}$ ):  $30,9461 - 30,8479 = 0,0982$  g

- Η διαδικασία αποσύνθεσης με υπεροξείδιο του νατρίου Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> περιγράφεται ακολούθως:*

Σε χωνευτήριο πλατίνας τοποθετούνται  $1 \pm 0,05$  g SDAP ( $m_{17}$ ) και 2 g υπεροξειδίου του νατρίου Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και ανακατεύονται καλά. Καλύπτεται το μίγμα με 1 g υπεροξειδίου του νατρίου Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Προθερμαίνεται το χωνευτήριο με καπάκι για 2 min και έπειτα, θερμαίνεται για 30 min σε θερμοκρασία  $500 \pm 10^\circ\text{C}$ . Το δείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν πρέπει να κολλάει στα τοιχώματα. Το στερεό δείγμα μεταφέρεται σε δοχείο των 400 ml και ξεπλένεται με 150 ml κρύου νερού. Το δοχείο καλύπτεται με γυαλί και θερμαίνεται, μέχρι το στερεό να διασκορπιστεί. Προστίθενται 50 ml υδροχλωρικού οξέος HCl πρέπει το διάλυμα να είναι τελείως καθαρό. Προστίθεται 1 ml θεϊκού οξέος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και το διάλυμα βράζει για 30 min.

iii. *Έπειτα, η κατακρήμνιση και ο προσδιορισμός του διοξειδίου του πυριτίου  $SiO_2$  γίνονται ως εξής:*

Το διάλυμα εξατμίζεται στους  $105\pm 5^\circ C$  και υγραίνεται με αρκετές σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl. Το διάλυμα αφήνεται στην παραπάνω θερμοκρασία για 1 h. Αφού το διάλυμα κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται στο υπόλειμμα 10 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl και ύστερα από κάποια λεπτά αραιώνεται με 50 ml νερού. Το ζεστό διάλυμα βράζει και διηθείται σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml. Το φίλτρο και το υπόλειμμα πλένονται τρεις φορές με ζεστό νερό. Το διήθημα εξατμίζεται για δεύτερη φορά και προστίθενται 10 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl και 50 ml νερού. Το διάλυμα βράζει και διηθείται στο ίδιο φίλτρο, στην ογκομετρική φιάλη των 500 ml. Το φίλτρο και το υπόλειμμα πλένονται ξανά με ζεστό νερό, μέχρις ότου να μην υπάρχουν χλωρίοντα Cl. Ελέγχονται με νιτρικό άργυρο  $AgNO_3$ . Οι πλύσεις συλλέγονται στην ογκομετρική φιάλη των 500 ml. Το φίλτρο και το διήθημα αναφλέγονται σε χωνευτήριο πλατίνας στους  $117\pm 25^\circ C$  για 60 min, μέχρι να σταθεροποιηθεί η μάζα ( $m_{18}$ ).

iv. *Για τον προσδιορισμό του καθαρού  $SiO_2$  εργαζόμαστε, όπως αναφέρεται στη συνέχεια:*

Υγραίνεται το ίζημα με 0,5-1 ml νερού, προστίθενται 10 ml υδροφθορικού οξέος HF και 2 σταγόνες θεικού οξέος  $H_2SO_4$ . Εξατμίζεται σε ζεστό πάτο, σε απαγωγό και θερμαίνεται μέχρις ότου να μην παράγονται λευκοί καπνοί θεικού οξέος  $H_2SO_4$ . Το χωνευτήριο αναφλέγεται με το υπόλειμμα της εξάτμισης σε φούρνο, στους  $1175\pm 25^\circ C$  για 10 min (για 20 min αφού  $T=1100<1200^\circ C$ ). Το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εντός ξηραντήρα και ζυγίζεται ( $m_{22}$ ).

v. *Ακόμη, η αποσύνθεση του υπολείμματος εξάτμισης γίνεται ως εξής:*

Προστίθενται στο υπόλειμμα 2 g μίγματος ανθρακικού νατρίου  $Na_2CO_3$  και χλωριούχου νατρίου NaCl και τήκονται. Στη συνέχεια στροβιλίζεται το τήγμα, ώστε το υπόλειμμα να διαλυθεί εντελώς. Αφήνεται το χωνευτήριο να κρυώσει και μεταφέρεται σε δοχείο των 250 ml, προστίθενται 100 ml νερού και λίγες σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl. Όταν η μάζα διαλυθεί εντελώς, το χωνευτήριο βγαίνει από το διάλυμα και ξεπλένεται με νερό. Το διάλυμα θα πρέπει να είναι τελείως καθαρό. Μεταφέρεται στην ογκομετρική φιάλη των 500 ml, μαζί με το διήθημα και τις πλύσεις από την κατακρήμνιση του διοξειδίου του πυριτίου  $SiO_2$  και συμπληρώνεται με νερό. Η φιάλη κινείται και το δείγμα είναι έτοιμο για φωτομετρία, όπου προσδιορίζεται το διαλυτό διοξείδιο του πυριτίου  $SiO_2$ .

- ακάθαρτο  $SiO_2$ :  $m_{17}/m_{18} \cdot 100 = 0,0393/0,0982 \cdot 100 = 40,02\%$
- καθαρό  $SiO_2$ :  $(m_{18} - m_{22})/m_{17} \cdot 100 = (0,0393 - 0,0129)/0,0982 \cdot 100 = 26,884\%$

vi. *Τελικά, παρουσιάζεται ο προσδιορισμός του δραστικού διοξειδίου του πυριτίου ( $SiO_2$ ):*

- συνολικό  $SiO_2$ : 30,95%
- συνολικό  $SiO_2$  αδιάλυτου υπολείμματος:

$$\text{καθαρό SiO}_2 + \text{διαλυτό SiO}_2 = 26,884\% + 35,13\% = 62,014\%$$

Αφού στα 60 g SiO<sub>2</sub> αντιστοιχούν 28 g Si, τότε τα 3,219 g Si (φωτομετρία) αντιστοιχούν σε 6,898 g SiO<sub>2</sub> και επειδή, τα 6,898 g SiO<sub>2</sub> αναφέρονται στα 500 ml, στα 100 ml αναλογούν 1,38 g.

$$\text{Οπότε, το διαλυτό SiO}_2 \text{ υπολογίζεται ως εξής: } 2,5\% \cdot 1,38 / 0,0982 = 35,13\%$$

Στο 1 g SDAP η μάζα του αδιάλυτου υπολείμματος ισούται με 0,098 g. Άρα,  $0,098 \cdot 62,014\% = 6\%$  κρυσταλλικό SiO<sub>2</sub>. Τελικά,  $30,95\% - 6\% = 24,95\%$  άμορφο/δραστικό SiO<sub>2</sub>.

- Σχολιασμός

Όσο περισσότερο άμορφο/δραστικό διοξείδιο του πυριτίου SiO<sub>2</sub> υπάρχει στο τσιμέντο, τόσο εντονότερη είναι η ποζολανική δράση. Αυξάνεται δηλαδή η τάση για αντίδραση με το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub>, που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου.

#### **Ca(OH)<sub>2</sub> + ελεύθερα οξείδια του S → C-S-H**

Όσο μεγαλύτερη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub> καταναλώνεται, τόσο μεγαλύτερη ανθεκτικότητα παρουσιάζει το τσιμέντο, καθώς το Ca(OH)<sub>2</sub> είναι υδατοδιαλυτό και χημικά δραστικό. Θεωρητικά, μία ιπτάμενη τέφρα, για να γίνει αποδεκτή στο τσιμέντο, θα πρέπει να έχει δραστικό SiO<sub>2</sub> όχι λιγότερο από 25% κ.β. Οπότε, το SDAP φαίνεται να βρίσκεται εντός προδιαγραφών.

### **2.1.8.2 Προσδιορισμός ελευθέρως άσβεστου**

Για τον υπολογισμό της ελευθέρως άσβεστου ακολουθείται η παρακάτω μεθοδολογία:

Τοποθετείται 1 g δείγματος (m) σε σφαιρική φιάλη των 250 ml, αφού πρώτα έχει ελεγχθεί πως το προς ανάλυση δείγμα διέρχεται όλο από κόσκινο των 60 μm. Προστίθενται 12 ml ακετοξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetoacetate) και 80 ml βουταν-2-όλης. Πάνω από τη σφαιρική φιάλη τοποθετούνται συμπυκνωτήρας και σωλήνας απορρόφησης και ακολουθεί βράσιμο για 1 h. Το ζεστό μίγμα διηθείται και ξεπλένεται το υπόλειμμα με προπαν-2-όλη, έως ώτου το διάλυμα να φτάσει τα 100 ml και να μην περιέχει νεφελώματα. Έπειτα, προστίθενται λίγες σταγόνες δείκτη βρωμοφαινόλης στο διήθημα και πραγματοποιείται τιτλοδότηση με υδροχλωρικό οξύ HCl (c=0,1M) (v σε ml), μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει κίτρινο.

Υπολογίζεται:

$$w_{\text{CaO}} = 28,04 \cdot c \cdot v / m \cdot 1000 = 28,04 \cdot 0,1 \cdot 14,3 / 1 \cdot 1000 = 4,01\%$$

Το πείραμα επαναλαμβάνεται για επαλήθευση του αποτελέσματος.

$$w_{fCaO} = 28,04 \cdot 0,1 \cdot 22/1,5 \cdot 1000 = 4,1\%$$

- Σχολιασμός

Το ποσοστό ελευθέρως/κρυσταλλικής άσβεστου fCaO προέρχεται κυρίως από τη διαδικασία και στην παρούσα περίπτωση, είναι σχετικά μικρό. Στην περίπτωση όμως ασβεστούχας ελληνικής ιπτάμενης τέφρας, θα πρέπει να δοθεί προσοχή. Παρότι η ελευθέρως άσβεστος fCaO δε συνδέεται άμεσα με τις αντοχές του τσιμέντου, τα αυξημένα ποσοστά της οδηγούν στη μη ικανοποιητική ενυδάτωση του τσιμέντου και σε μειωμένες αντοχές, καθώς η ελευθέρως άσβεστος ενυδατώνεται αργά. Προκαλείται λοιπόν, διόγκωση και ρηγματώση στους ήδη σκληρυμένους τσιμεντοπολτούς.

### 2.1.8.3 Προσδιορισμός θεικών ιόντων

Προκειμένου να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα των θεικών ιόντων στο υλικό, πραγματοποιήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

Τοποθετείται 1 g δείγματος ( $m_9$ ) σε δοχείο των 250 ml και προστίθενται 90 ml νερού. Αναδεύονται καλά και προστίθενται στο διάλυμα 10 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl. Το διάλυμα θερμαίνεται, σπάζοντας ταυτόχρονα το δείγμα, σε υδατόλουτρο και αφήνεται για 15 min σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας βρασμού ( $T_{max} = 95^\circ\text{C}$ ). Το υπόλειμμα διηθείται σε δοχείο των 400 ml και πλένεται με ζεστό νερό, μέχρι να μην υπάρχουν χλωριόντα Cl, ελέγχοντας με νιτρικό άργυρο AgNO<sub>3</sub>, και ο όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 250 ml. Ακολουθεί βρασμός για 5 min, ώσπου το διάλυμα να καθαρίσει. Έπειτα, το διάλυμα αναδεύεται καλά, διατηρείται στη θερμοκρασία βρασμού και προστίθενται στάγδην 10 ml ζεστού χλωριούχου βαρίου BaCl<sub>2</sub>. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή για τουλάχιστον 30 min, ομοίως και ο όγκος μεταξύ 225 και 250 ml. Αφήνεται το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου για 12-24 h. Μετά την πάροδο του χρόνου, διηθείται (fine filter) και πλένεται με βραστό νερό, μέχρι να μην υπάρχουν χλωριόντα Cl. Ελέγχονται με νιτρικό άργυρο AgNO<sub>3</sub>. Το φίλτρο και το διήθημα φλέγονται στους  $925 \pm 25^\circ\text{C}$  έως σταθεροποίησης της μάζας ( $m_{10}$ ).

Υπολογίζεται:

$$\% \text{SO}_3 = m_{10} \cdot 0,343 \cdot 100/m_9 = 0,0703 \cdot 0,343 \cdot 100/1 = 2,41\%$$

### 2.1.8.4 Προσδιορισμός διαλυτών θεικών ιόντων

Τοποθετείται 1 g SDAP περίπου ( $x$ ) σε ποτήρι ζέσεως και προστίθενται σε αυτό 30 ml απιονισμένου νερού. Αναδεύονται για 1 h, χρησιμοποιώντας μαγνήτη. Διηθείται το μίγμα σε λευκό ηθμό, χωρίς να ακολουθούν εκπλύσεις. Το διάλυμα αραιώνεται στα 250 ml και θερμαίνεται μέχρι βρασμού, δημιουργώντας έτσι το διάλυμα Α. Έπειτα, θερμαίνεται διάλυμα χλωριούχου βαρίου  $BaCl_2$  10% w/w. Προστίθενται 4-5 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος HCl στο διάλυμα Α και αναδεύονται. Προστίθενται επίσης, 15 ml από το διάλυμα χλωριούχου βαρίου  $BaCl_2$  στο διάλυμα Α εν θερμώ και αναδεύονται. Το διάλυμα Α τοποθετείται στο υδατόλουτρο για 24 h. Μετά την πάροδο των 24 h, διηθείται σε μπλε ηθμό και πλένεται με ζεστό νερό. Παράλληλα, ελέγχονται τα χλωρίοντα Cl με τη μέθοδο του νιτρικού αργύρου  $AgNO_3$ , μέχρις ότου να εξαλειφθούν. Προζυγίζεται ένα χωνευτήριο πλατίνας ( $x_1$ ). Τοποθετούνται εντός του χωνευτηρίου ο ηθμός με το περιεχόμενο δείγμα και το χωνευτήριο μπαίνει στο φούρνο, στους  $950^\circ C$ . Το δείγμα παραμένει στο φούρνο για 45 min. Τελικά, ζυγίζονται το χωνευτήριο με το δείγμα ( $x_2$ ).

Ο υπολογισμός των υδατοδιαλυτών θεικών ιόντων  $SO_3$  σε g γίνεται βάσει του τύπου:

$$(x_2 - x_1) \cdot 0,343/x$$

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται παρακάτω στον **Πίνακα 2.7**:

*Πίνακας 2.7. Υδατοδιαλυτά θεικά ιόντα SDAP*

x (g)	$x_1$ (g)	$x_2$ (g)	% $SO_3$
1,0032	30,849	30,8598	0,37

- Σχολιασμός

Ο υπολογισμός των θεικών ιόντων  $SO_3$  αφορά στο γεγονός ότι το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο για κάθε τύπο τσιμέντου είναι 3,5 – 4 %.

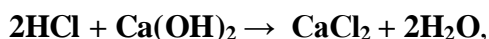
### 2.1.8.5 Προσδιορισμός ποζολανικότητας προϊόντος SDA

Σύμφωνα με τη δοκιμή Chapelle αναμιγνύονται 1 g SDAP με 1 g υδροξειδίου του ασβεστίου  $Ca(OH)_2$  και 200 ml απιονισμένου νερού μέσα σε σφαιρική φιάλη και το διάλυμα αφήνεται να βράσει για 16 h σε θερμαινόμενη φωλιά. Οι φιάλες συνδέονται με κάθετους ψυκτήρες, ώστε να παραμένει η στάθμη του διαλύματος σταθερή και να μην



υπάρχουν απώλειες. Μετά την πάροδο των 16 h διακόπτεται η θέρμανση, ψύχεται το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 10 g σακχαρόζης και ακολουθεί ανάδευση για 10 min. Ακολούθως πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό. 50 ml του διαλύματος τιτλοδοτούνται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl 1N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Με επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα g του Ca(OH)<sub>2</sub> που αντέδρασαν με το SDAP.

Σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



τα 2 moles HCl αντιστοιχούν σε 1 mol Ca(OH)<sub>2</sub>. Βάσει αυτής της στοιχειομετρικής αναλογίας, στα 2 ml HCl αναλογούν 0,074 g Ca(OH)<sub>2</sub>. Άρα, στο 1,5 ml HCl αναλογούν 0,0555 g Ca(OH)<sub>2</sub>.

Τα παραπάνω αναφέρονται σε διάλυμα όγκου 50 ml. Στο συνολικό διάλυμα των 508,7 ml, περιέχονται 0,565 g Ca(OH)<sub>2</sub>.

Συνεπώς, από το 1 g Ca(OH)<sub>2</sub> με το οποίο αναμίξαμε το SDAP, δεσμεύτηκαν 0,435 g.

- Σχολιασμός

Η τιμή της δεσμευμένης υδρασβέστου Ca(OH)<sub>2</sub> είναι σχετικά χαμηλή για μία ποζολάνη, όπως είναι η τέφρα. Είναι όμως ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα, καθώς η περιεχόμενη στο SDAP τέφρα βρίσκεται σε ένα ποσοστό 30% περίπου. Το υλικό λοιπόν, παρουσιάζει μία μέτρια ποζολανικότητα και συνεπώς, οι αντοχές θα έχουν την επιθυμητή ομαλή εξέλιξη.

### 2.1.8.6 Προσδιορισμός χλωριόντων

Ζυγίζονται  $5 \pm 0,05$  g SDAP ( $m_1$ ) και ρίχνονται σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, προστίθενται 50 ml νερού και υπό σύγχρονη ανάδευση με υάλινη ράβδο προστίθενται 50 ml αραιού νιτρικού οξέος HNO<sub>3</sub> 1-2. Θερμαίνεται το δείγμα μέχρι βρασμού, υπό ανάδευση κατά διαστήματα και βράζεται επί 1 min. Ακολουθεί διήθηση σε φιάλη των 500 ml, από έναν ηθμό, ο οποίος έχει προηγουμένως πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ HNO<sub>3</sub> 1-100. Πλένονται το ποτήρι, η υάλινη ράβδος και ο ηθμός με αραιό νιτρικό οξύ HNO<sub>3</sub> 1-100 και προστίθενται 5 ml νιτρικού αργύρου AgNO<sub>3</sub>, μέχρις ότου τα υγρά διήθησης και έκπλυσης φτάσουν τον όγκο των 200 ml. Τα υγρά αυτά ψύχονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 25°C. Προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος δείκτη και ογκομετρείται με διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου υπό σταθερή ανάδευση, μέχρις ότου μία σταγόνα αυτού του διαλύματος χρωματίσει το διάλυμα ερυθροφαιό και η χρώση δεν εξαφανίζεται πλέον κατά την ανάδευση. Σημειώνεται ο όγκος  $V_1$ .

Εκτελείται η ίδια εργασία χωρίς δείγμα SDAP και σημειώνεται ο όγκος  $V_2$  του διαλύματος θειοκυανιούχου αμμωνίου που καταναλώνεται για τον τυφλό προσδιορισμό.

$$m_1 = 5,03 \text{ g}$$

$$V_1 = 9,897 \text{ ml}$$

$$V_2 = 10 \text{ ml}$$

Υπολογισμός της περιεκτικότητας των χλωριόντων Cl (%) απ' τον τύπο:

$$Cl = 0,355 \cdot (V_2 - V_1) / m_1 = 0,73\%$$

- Σχολιασμός

Τα περιεχόμενα στο τσιμέντο χλωριόντα Cl παρουσιάζουν ενδιαφέρον, καθώς επιτρέπεται να βρίσκονται σε ποσοστά μικρότερα του 0,1%, για κάθε τύπο τσιμέντου. Κατά τη χημική ανάλυση XRF, βρέθηκαν αυξημένα προσέγγιζαν το 1%. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε η παραπάνω υγροχημική μέθοδος, ώστε να επαληθευτεί το αποτέλεσμα. Τα αυξημένα χλωριόντα Cl προσβάλλουν τον οπλισμό του σκυροδέματος, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής του.

### 2.1.9 Σύνοψη αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού προϊόντος SDA

Ο Πίνακας 2.8 περιλαμβάνει συγκεντρωμένες τις βασικότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του δείγματος SDAP.

Πίνακας 2.8. Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών SDAP

% Χημική σύσταση	SiO <sub>2</sub>	30,954	% Ορυκτολογική σύσταση	Ca(OH) <sub>2</sub> (portlandite)	4,4
	CaO	20,504		SiO <sub>2</sub> (quartz)	7,8
	SO <sub>3</sub>	14,56		SiO <sub>2</sub> (moganite)	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,569		CaSO <sub>3</sub> (calcium sulfite)	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,819		CaSO <sub>3</sub> *1/2 H <sub>2</sub> O (hemihydrate calcium sulfite)	47,5
	Na <sub>2</sub> O	2,381		CaCO <sub>3</sub> (calcite)	4,7
	K <sub>2</sub> O	1,405			
	Cl	0,9391			
	TiO <sub>2</sub>	0,633			
	MnO	0,031			
LOI	12,88				
% CaO-f	4,06				
% SiO <sub>2</sub> -reactive	24,95				
% soluble SO <sub>3</sub>	0,37				
% Υγρασία	0,02	% Απόβλητα πύρωσης LECO	16,36	S.W. (g/cm <sup>3</sup> )	2,22
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	7340	Κοκκομετρί α Malvern	D(v, 0,1)= 2,17 D(v, 0,5)= 19,12 D(v, 0,9)= 86,05	Κόσκινα Alpine (μm)	R32= 42,7 R45= 24,4 R90= 4,5

- Σχολιασμός

Συμπερασματικά, παρατηρείται πως το παραπροϊόν SDAP αποτελείται από συστατικά που κατά κανόνα απαντώνται σε υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τσιμέντου, όπως η ιπτάμενη τέφρα ή η γύψος. Επιπλέον, δε φαίνεται να φέρει κάποιο χαρακτηριστικό που θα αποτελούσε εμπόδιο για την παραγωγή συστημάτων τσιμέντου. Οπότε, η αρχική ιδέα για έλεγχο της συνεργαστικής δράσης του SDAP με το τσιμέντο, αλλά και της επίδρασής του στις φυσικομηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου, μπορεί να υλοποιηθεί.

[19] Brad Buecker, Roger Blaine Ph.D., Thermogravimetry: A Great Tool for Flue Gas Desulfurization Solids Analysis

## 2.2 Εργαστηριακή παραγωγή τσιμέντων

### 2.2.1 Τσιμέντα Ι

#### 2.2.1.1 Σύσταση τσιμέντων Ι

Στην πρώτη σειρά αλέσεων, το υλικό SDAP συναλέσθηκε σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο με κλίνκερ που παράγεται στο εργοστάσιο Καμαρίου και του οποίου η ακριβής σύσταση παρουσιάζεται παρακάτω και γύψο. Η διάρκεια κάθε συνάλεσης ήταν 45 min και ο μύλος είχε δυναμικότητα 5 kg. Η προσθήκη του SDAP έγινε σε τέτοια ποσοστά, ώστε η τιμή των θειικών ιόντων SO<sub>3</sub> να βρίσκεται μεταξύ του 3,4 και του 3,5% και να τηρούνται οι ισχύοντες κανονισμοί. Στον **Πίνακα 2.9** εμφανίζονται οι περιεκτικότητες των παραγόμενων τσιμέντων σε πρώτες ύλες, αλλά και η τιμή των SO<sub>3</sub> σε κάθε τσιμέντο ξεχωριστά.

*Πίνακας 2.9. Σύθεση τσιμέντων Ι*

Τσιμέντο	% Κλίνκερ	% Γύψος	% SDAP	% SO <sub>3</sub>
Mix 1.1	95,0	5,0	0	3,44
Mix 1.2	93,3	4,2	2,5	3,42
Mix 1.3	91,5	3,5	5,0	3,45
Mix 1.4	89,8	2,7	7,5	3,44
Mix 1.5	88,0	2,0	10,0	3,47
Mix 1.6	86,3	1,2	12,5	3,46
Mix 1.7	84,6	0,4	15,0	3,46

Στη συνέχεια, στον **Πίνακα 2.10** παρουσιάζεται η χημική σύσταση του κλίνκερ που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των εργαστηριακών τσιμέντων της πρώτης, αλλά και της δεύτερης άλεσης (§2.3).

*Πίνακας 2.10. Χημική σύσταση κλίνκερ*

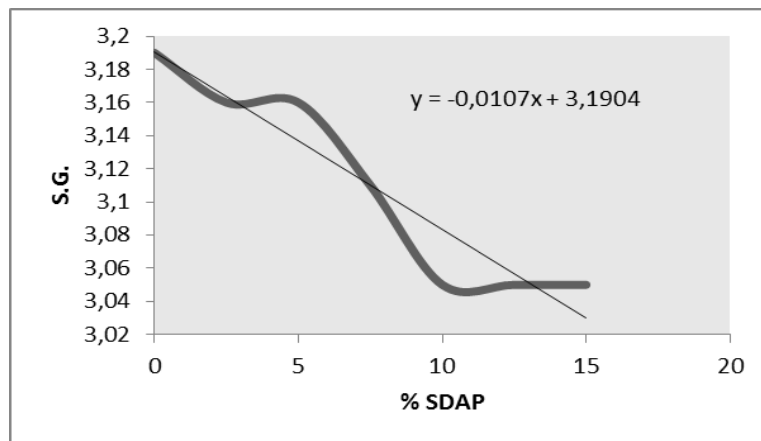
	fCaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	LOI
Κλίνκερ	0,78	20,53	4,82	3,71	64,76	3,50	0,56	0,11	1,27	0,24	0,05	0,01	0,02	0,31

### 2.2.1.2 Φυσικομηχανικές ιδιότητες τσιμέντων I

Στα παραχθέντα τσιμέντα πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ειδικού βάρους (Special Gravity, S.G.) σε  $g/cm^3$ , της καταναλισκόμενης ενέργειας του μύλου σε KWh/t, της λεπτότητας (fineness) με τη χρήση της συσκευής Blaine σε  $cm^2/g$  και κόσκινων Alpine με καθορισμένες διαμέτρους στα 32, 45 και 90  $\mu m$ , υπολογισμός του % απαιτούμενου νερού (Water Demand, W.D.), μέτρηση του χρόνου αρχής και τέλους της πήξης (Initial Setting Time, IST και Final Setting Time, FST, αντίστοιχα) σε λεπτά (min), αλλά και μέτρηση των θλιπτικών αντοχών σε δοκίμια ηλικίας 1, 2, 7 και 28 ημερών σε MPa. Τα αποτελέσματα των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των τσιμέντων παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.11, 2.12 και 2.13.

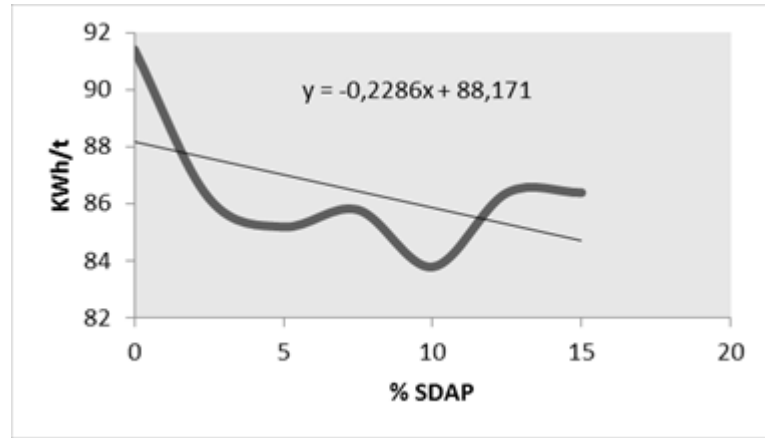
Πίνακας 2.11. Ιδιότητες τσιμέντων I πριν την πήξη

Τσιμέντο	S.G.	KWh/t	Blaine	R32 $\mu m$	R45 $\mu m$	R90 $\mu m$	% W.D.
Mix 1.1	3,19	91,4	3420	29,0	17,3	2,4	23,5
Mix 1.2	3,16	86,2	3490	28,5	17,1	2,2	23,4
Mix 1.3	3,16	85,2	3605	27,1	15,4	2,2	24,3
Mix 1.4	3,11	85,8	3690	26,5	13,9	2,2	24,8
Mix 1.5	3,05	83,8	3810	25,0	13,5	1,9	24,6
Mix 1.6	3,05	86,4	4020	24,0	13,4	2,0	24,2
Mix 1.7	3,05	86,4	4020	22,4	12,6	1,8	25,0



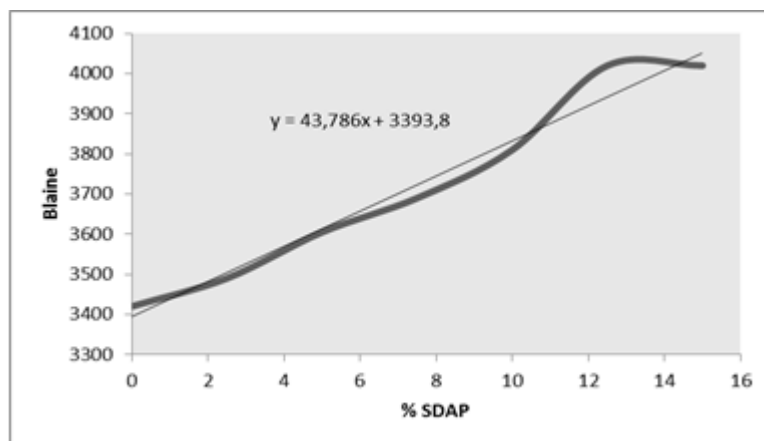
Εικόνα 2.6. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με το ειδικό βάρος των τσιμέντων I

Είναι εμφανές από την **Εικόνα 2.6** πως με την προσθήκη όλο και αυξανόμενου % ποσοστού SDAP στο τσιμέντο παρατηρείται μείωση του ειδικού βάρους S.G.. Η μείωση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς ένα βαρύ συστατικό, όπως είναι το κλίνκερ ( $S.G._{clinker}=3,15 \text{ g/cm}^3$ ), αντικαθιστάται από το SDAP που είναι σαφώς ελαφρύτερο ( $S.G._{SDAP}=2,22 \text{ g/cm}^3$ ).



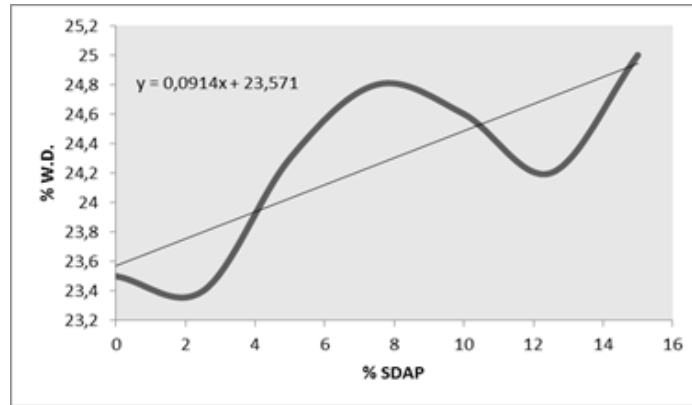
**Εικόνα 2.7.** Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με την καταναλισκόμενη ενέργεια του μύλου

Η καταναλισκόμενη ενέργεια του μύλου, εκφρασμένη σε KWh/t, δείχνει πόσο ευάλεστο ή δυσάλεστο είναι ένα υλικό. Στην περίπτωση των συστημάτων τσιμέντου με προσθήκη SDAP παρατηρείται μία ελαφριά μείωση της απαιτούμενης ενέργειας του μύλου, για την άλεση του υλικού. Συνεπώς, η προσθήκη SDAP στην πράξη, σε βιομηχανική δηλαδή κλίμακα, δε φαίνεται να είναι επιζήμια για την παραγωγικότητα του μύλου.



**Εικόνα 2.8.** Συσχέτιση % προσθήκης SDAP στην ειδική επιφάνεια των τσιμέντων I

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.8** η προσθήκη SDAP στο τσιμέντο φαίνεται να επιφέρει μία ικανοποιητική αύξηση, έως και 40 μονάδες, στην τιμή της ειδικής επιφάνειας Blaine. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αρχική λεπτότητα του υλικού, καθώς και στην ευαλεσιμότητά του. Η αυξημένη λεπτότητα έχει θετική επίδραση στις πρώιμες αντοχές του τσιμέντου, αλλά αυξάνει παράλληλα και την απαίτηση του τσιμέντου σε νερό.

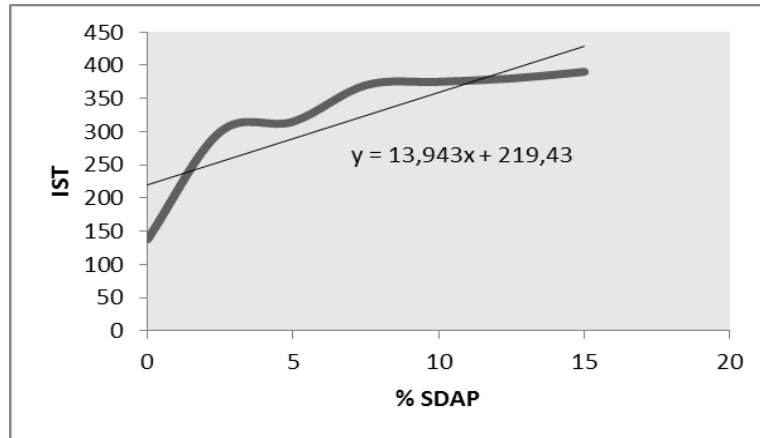


**Εικόνα 2.9.** Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με την απαίτηση των τσιμέντων I σε νερό

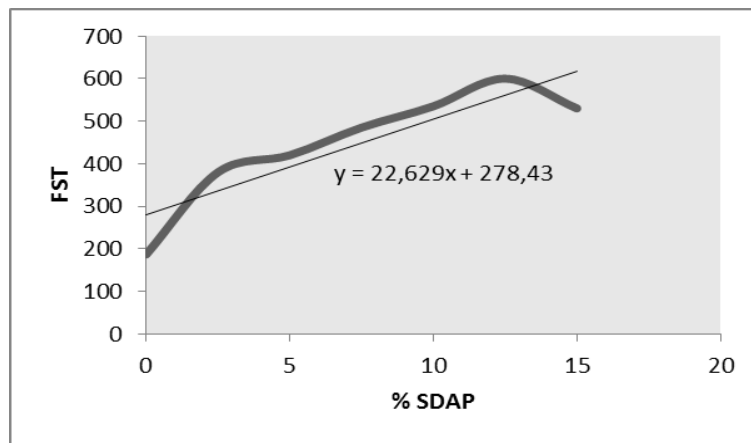
Η προσθήκη SDAP στο τσιμέντο φαίνεται και από την **Εικόνα 2.9** να δίνει μία μικρή αύξηση στην απαίτηση του τσιμέντου σε νερό. Η επίδραση αυτή μπορεί να οφείλεται είτε στην αυξημένη λεπτότητα του SDAP και του τσιμέντου, στο οποίο περιέχεται SDAP, είτε στη σύνθεση του SDAP και τη μορφολογία της περιεχόμενης σε αυτό τέφρας, όπως αυτή εμφανίζεται στην εικόνα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM. Η γερμανική τέφρα αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια, με αποτέλεσμα να έχει μία έντονη λιπαντική δράση (Lubricant Effect). Βέβαια, η ελληνική τέφρα δεν προσομοιάζει σε τίποτα τη γερμανική, καθώς περιέχει ακανόνιστα σωματίδια και έχει πολλές κοιλότητες. Άρα, αν επρόκειτο για ελληνική τέφρα, εκτιμάται πως η αύξηση της απαίτησης του τσιμέντου σε νερό θα ήταν σημαντικότερη και προφανώς ανεπιθύμητη, σε επίπεδο σκυροδέματος.

**Πίνακας 2.12.** Χρόνοι πήξης παστών τσιμέντου I

Τσιμέντο	IST	FST
Mix 1.1	138	187
Mix 1.2	300	380
Mix 1.3	315	420
Mix 1.4	370	485
Mix 1.5	375	535
Mix 1.6	380	600
Mix 1.7	390	530



*Εικόνα 2.10. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP στο χρόνο αρχής της πήξης των παστών τσιμέντου I*



*Εικόνα 2.11. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP στο χρόνο τέλους της πήξης των παστών τσιμέντου I*

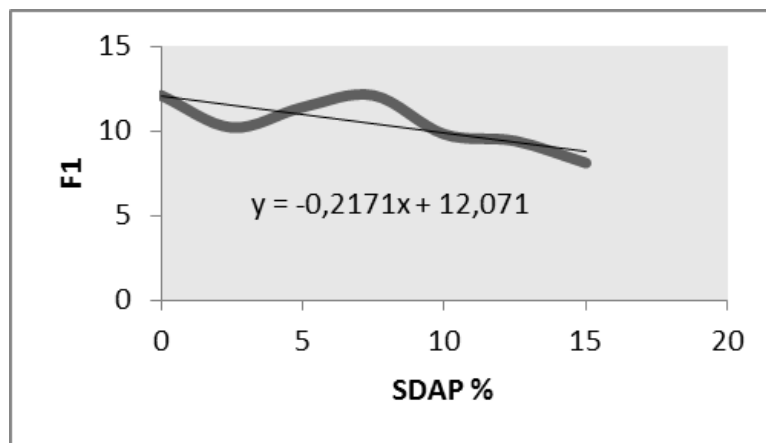
Ο επιθυμητός χρόνος αρχής της πήξης IST έχει να κάνει, κατά κύριο λόγο, με την εκάστοτε εφαρμογή του τσιμέντου. Με την προσθήκη SDAP παρατηρείται σημαντική αύξηση των χρόνων αρχής και τέλους πήξης, IST (*Εικόνα 2.10*) και FST (*Εικόνα 2.11*), αντίστοιχα. Η έντονη αυτή επιβράδυνση της πήξης μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Ο πρώτος αφορά στα διαλυτά θειικά ιόντα  $SO_3$  που περιέχονται στο SDAP. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο κύριος φορέας θεικών ιόντων  $SO_3$  του SDAP, είναι ο ημιωδρίτης θειώδους ασβεστίου  $CaSO_3 \cdot 1/2 H_2O$  και που οδηγεί σε ταχεία διαλυτοποίησή τους. Ο δεύτερος λόγος αφορά στα διαλυτά θειικά ιόντα  $SO_3$  που βρίσκονται στην τέφρα, με την οποία έχει αναμεμιχθεί το υλικό SDAP, και στην επίδρασή τους στην καθυστέρηση της πήξης.



Η πήξη αποτελεί ένα αδιαμφισβήτητο πρόβλημα, το οποίο όμως θα μπορούσε και να αξιοποιηθεί. Το υλικό SDAP αποτελεί έναν ισχυρό επιβραδυντή της πήξης και συνεπώς, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ενός ειδικού τσιμέντου, το οποίο θα προορίζονταν για χρήση την καλοκαιρινή περίοδο και γενικότερα σε περιπτώσεις μη επιθυμητής ταχείας πήξης. Ως αποτέλεσμα, θα μειωνόταν και το κόστος παραγωγής του εν λόγω τύπου τσιμέντου, καθώς ένα απόβλητο θα αντικαθιστούσε μερικώς ή ακόμα και πλήρως, τους χημικούς επιβραδυντές που χρησιμοποιούνται σήμερα.

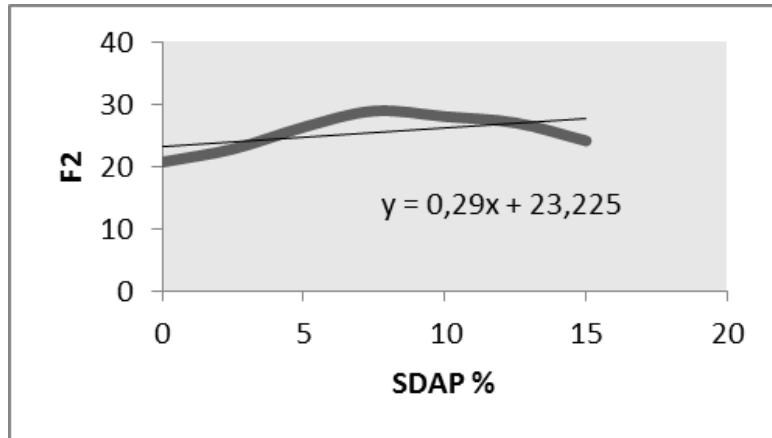
*Πίνακας 2.13. Θλιπτικές αντοχές δοκιμών τσιμέντου I και οι διαφορές σε ηλικίες 1 με 2 ημερών και 7 με 28 ημερών*

Τσιμέντο	F <sub>1</sub> (MPa)	F <sub>2</sub> (MPa)	F <sub>2-1</sub> (MPa)	F <sub>7</sub> (MPa)	F <sub>28</sub> (MPa)	F <sub>28-7</sub> (MPa)
Mix 1.1	12,2	20,7	8,5	37,2	53,0	15,8
Mix 1.2	10,2	22,8	12,6	39,4	51,8	12,4
Mix 1.3	11,4	26,3	14,9	44,7	55,8	11,1
Mix 1.4	12,1	28,9	16,8	45,7	53,6	7,9
Mix 1.5	9,8	28,0	18,2	45,5	54,5	9,0
Mix 1.6	9,4	27,0	17,6	44,1	53,1	9,0
Mix 1.7	8,1	24,1	16,0	40,4	49,4	9,0



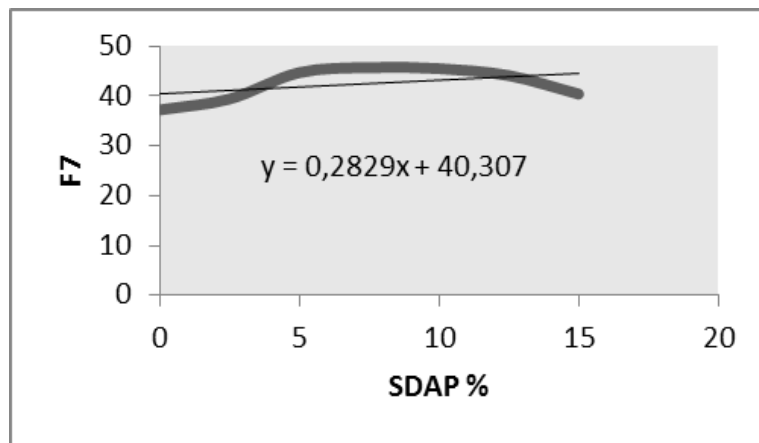
*Εικόνα 2.12. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμών τσιμέντου I σε ηλικία 1 ημέρας*

Η προσθήκη SDAP δε φαίνεται να βοηθά ιδιαίτερα στις αντοχές της πρώτης ημέρας, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.12**. Παρατηρείται μία σταδιακή μείωση, καθώς προστίθεται ποσότητα SDAP στο τσιμέντο, με εξαίρεση το τσιμέντο με περιεκτικότητα 7,5% σε SDAP, το οποίο είναι εφάμιλλο της βάρσης αναφοράς.



*Εικόνα 2.13. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP*

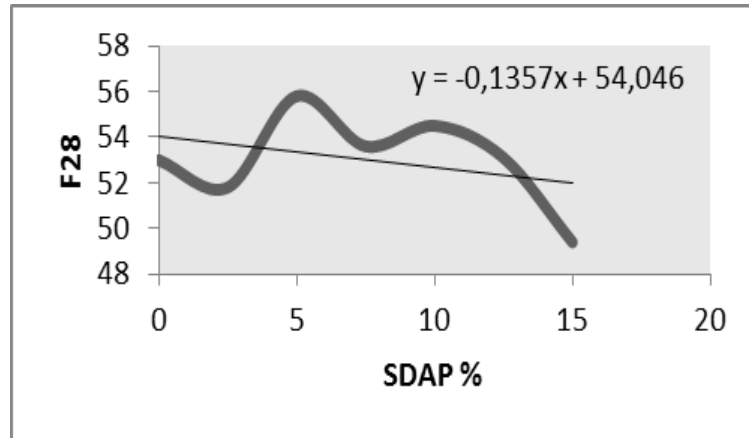
*με τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων τσιμέντου Ι σε ηλικία 2 ημερών*



*Εικόνα 2.14. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP*

*με τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων τσιμέντου σε ηλικία 7 ημερών*

Οι αντοχές στα δοκίμια των 2 ημερών φαίνεται να ευνοούνται από την προσθήκη SDAP, σε ποσοστό έως και 10%, όπως δείχνει χαρακτηριστικά και η **Εικόνα 2.13**. Παράγοντες που συντελούν στην ανάπτυξη καλών πρώιμων αντοχών είναι η λεπτότητα, εκφρασμένη κυρίως σε μονάδες Blaine, τα σχηματιζόμενα προϊόντα ενυδάτωσης και τέλος, τα περιεχόμενα χλωριόντα Cl. Οι αυξανόμενες τιμές Blaine που παρατηρήθηκαν με την αύξηση του περιεχόμενου SDAP στο τσιμέντο, οδηγούν σε αυξανόμενες τιμές πρώιμων αντοχών. Επιπλέον, τα προϊόντα ενυδάτωσης που δημιουργούνται, λόγω της ποσότητας και της μορφολογίας τους, συνεισφέρουν στην ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών, μειώνοντας το πορώδες. Όσον αφορά στα χλωριόντα Cl, αποτελούν ισχυρό επιταχυντή της ενυδάτωσης του κλίνκερ και κυρίως, της φάσης του πυριτικού τριασβεστίου C<sub>3</sub>S.



*Εικόνα 2.15. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP*

*με τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων τσιμέντου σε ηλικία 28 ημερών*

Στην **Εικόνα 2.15** φαίνεται πως στις αντοχές των 28 ημερών να μεν παρατηρείται κάποια αύξηση, αλλά σε καμία περίπτωση δε φτάνει στα επίπεδα που συναντήθηκαν προηγουμένως.

### 2.2.1.3 Κέρδος θλιπτικής αντοχής τσιμέντων I

Ένας εναλλακτικός τρόπος εκτίμησης της συνεισφοράς της προσθήκης SDAP στις θλιπτικές αντοχές των σύνθετων τσιμέντων είναι ο υπολογισμός του κέρδους της θλιπτικής αντοχής (Strength gain, SG). Ο παράγοντας SG παρουσιάστηκε από τους Paya et al. και αφορά, γενικότερα, σε ποζολανικά υλικά. Ο υπολογισμός του γίνεται βάσει του τύπου:

$$SG_i = R_i - R_c * C_{cem} / C_{poz}, \text{ όπου}$$

$R_i$ : η θλιπτική αντοχή του ποζολανικού κονιάματος σε συγκεκριμένη ηλικία ενυδάτωσης,

$R_c$ : η θλιπτική αντοχή του δοκιμίου αναφοράς στην ίδια ηλικία,

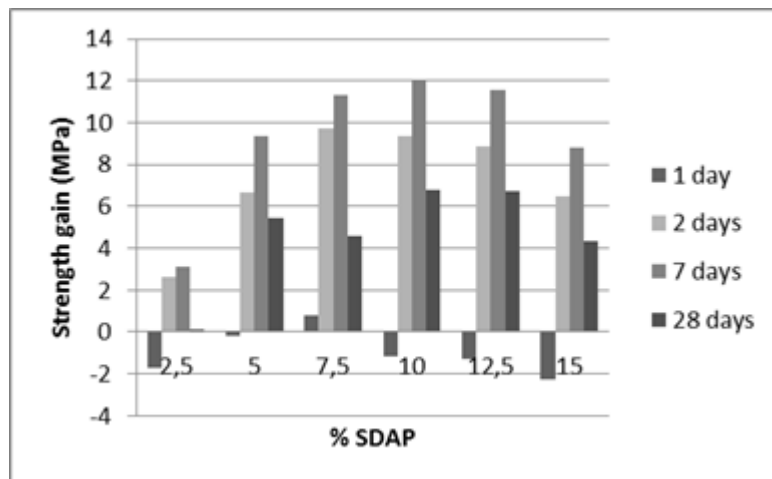
$C_{cem}$ : η ποσοστιαία συμμετοχή του τσιμέντου και

$C_{poz}$ : το άθροισμα των υδραυλικών υλικών (τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας) σε κάθε κονίαμα.

Πίνακας 2.14. Αποτελέσματα κέρδους θλιπτικής αντοχής

Τσιμέντο	SG 1day	SG 2days	SG 7days	SG 28days
Mix 1.2	-1,695	2,6175	3,13	0,125
Mix 1.3	-0,190	6,6350	9,36	5,450
Mix 1.4	0,815	9,7525	11,29	4,575
Mix 1.5	-1,180	9,3700	12,02	6,800
Mix 1.6	-1,275	8,8875	11,55	6,725
Mix 1.7	-2,270	6,5050	8,78	4,350

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.14 και την Εικόνα 2.16, εξαιρώντας τον αρνητικό συντελεστή κέρδους SG που αφορά σε ηλικία μίας ημέρας, στις υπόλοιπες ηλικίες οι τιμές του SG είναι ιδιαίτερος αυξημένες. Η συμβολή της προσθήκης SDAP σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου δείχνει να επιδρά πολύ θετικά, κυρίως όταν το ποσοστό προσθήκης κυμαίνεται από 5 έως και 10%. Η θετική αυτή επίδραση του SDAP γίνεται εμφανέστερη στις πρώιμες αντοχές των 2 και 7 ημερών, όπου οι τιμές του συντελεστή αγγίζουν, ή ακόμα και ξεπερνούν το 10. Επιπλέον, αν τεθεί σύγκριση της συνεισφοράς του SDAP με τυπικές ελληνικές ποζολάνες που χρησιμοποιούνται σε σύνθετα τσιμέντα, όπως η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, στην ανάπτυξη καλών θλιπτικών αντοχών, το SDAP υπερέρχει κατά πολύ. [20]



Εικόνα 2.16. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με το κέρδος θλιπτικής αντοχής

### 2.2.1.4 Συνοπτικά αποτελέσματα

Συμπερασματικά, η βέλτιστη προσθήκη SDAP στο τσιμέντο φαίνεται να αντιστοιχεί σε ποσοστό 7,5% όσον αφορά στις αντοχές των δοκιμίων στις 1, 2 και 7 ημέρες, ενώ για τις αντοχές των δοκιμίων στις 28 ημέρες το ποσοστό αυτό γίνεται 5%.

*Πίνακας 2.15. Επίδραση 1% SDAP στις φυσικομηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου*

<b>Φυσικομηχανικές ιδιότητες</b>	<b>Επίδραση 1% SDAP</b>	<b>Σχολιασμός</b>
<b>Ειδικό βάρος S.G. (g/cm<sup>3</sup>)</b>	-0,01	Μείωση
<b>Καταναλισκόμενη ενέργεια (KWh/t)</b>	-0,9	Μείωση
<b>Ειδική επιφάνεια Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	+38	Σημαντική αύξηση
<b>% Απαίτηση σε νερό W.D.</b>	+0,09	Αμελητέα αύξηση
<b>Χρόνος αρχής πήξης I.S.T. (min)</b>	+32	Έντονη αύξηση
<b>Χρόνος τέλους πήξης F.S.T. (min)</b>	+42	Έντονη αύξηση
<b>F1 (MPa)</b>	-0,3	Μείωση
<b>F2 (MPa)</b>	+0,8	Σημαντική αύξηση
<b>F7 (MPa)</b>	+0,9	Σημαντική αύξηση
<b>F28 (MPa)</b>	+0,01	Μικρή αύξηση

## 2.2.2 Τσιμέντα II

### 2.2.2.1 Σύσταση τσιμέντων II

Η δεύτερη σειρά αλέσεων αφορά σε τσιμέντα που πλησιάζουν αρκετά τη σύσταση των τσιμέντων CEM II/B-M 32.5N που κινούνται περισσότερο στην ελληνική αγορά, σε εργαστηριακή πάντα κλίμακα. Πέρα από τη χρήση δηλαδή των προαναφερθέντων συστατικών, κλίνκερ, γύψος και SDAP, χρησιμοποιήσαμε και τις εξής πρώτες ύλες: ασβεστόλιθο, ιπτάμενη τέφρα και ποζολάνη.

Ο στόχος ήταν να παρασκευαστούν 3 τσιμέντα, τα οποία εμφανίζουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Το πρώτο τσιμέντο αποτελεί τη βάση αναφοράς, χωρίς προσθήκη SDAP (Mix 2.1).
- Το δεύτερο περιέχει SDAP, το οποίο αντικαθιστά τόσο τη γύψο, όσο και την ιπτάμενη τέφρα (Mix 2.2).
- Το τελευταίο επίσης περιέχει SDAP, σε τέτοιο ποσοστό ώστε το κλίνκερ να χρησιμοποιείται στο ελάχιστο επιτρεπτό όριο, σύμφωνα με τους κανονισμούς για την κατηγορία CEM II/B-M 32.5N (Mix 2.3).

Κοινός στόχος όλων των τσιμέντων είναι η διατήρηση των θεικών ιόντων στο 3% αλλά και οι ποσότητες των περιεχόμενων % ποσοστών του ασβεστόλιθου και της ποζολάνης να μείνουν αμετάβλητες. Ο Πίνακας 2.16 περιέχει τις ακριβείς συστάσεις των τσιμέντων.

*Πίνακας 2.16. Σύσταση τσιμέντων II*

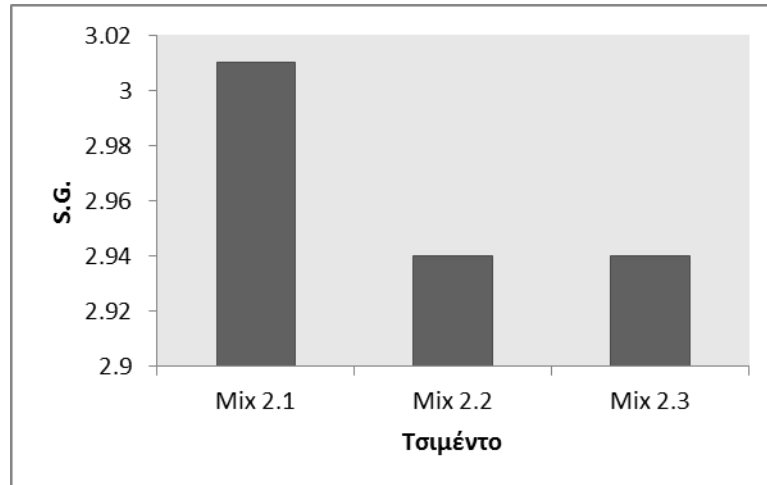
Τσιμέντο	% Κλίνκερ	% Γύψος	% Ασβεστόλιθος	% Ποζολάνη	% I.T.	% SDAP	% SO <sub>3</sub>
Mix 2.1	66,2	4,8	12,7	6,7	9,6	0	3,04
Mix 2.2	65,9	0	12,7	6,7	0	14,7	3,00
Mix 2.3	62,8	3,4	12,7	6,8	9,6	4,7	3,06

### 2.2.2.2 Φυσικομηχανικές ιδιότητες τσιμέντων II

Στα παραπάνω τσιμέντα μετρήθηκαν οι φυσικομηχανικές ιδιότητες, όπως και στην πρώτη σειρά τσιμέντων. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα παρατίθενται στους Πίνακες 2.17, 2.18 και 2.19.

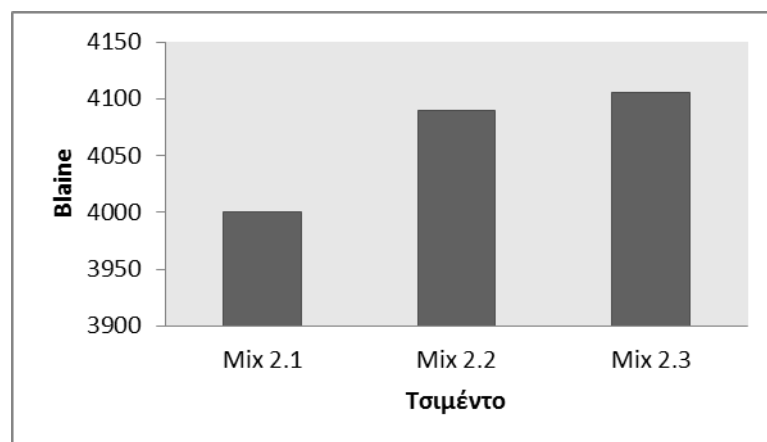
*Πίνακας 2.17. Ιδιότητες τσιμέντων II πριν την πήξη*

Τσιμέντο	S.G.	Blaine	R32 μm	R45 μm	R90 μm	% W.D.
Mix 2.1	3,01	4000	33,4	19,6	1,9	25,9
Mix 2.2	2,94	4090	32,5	18,0	1,8	25,9
Mix 2.3	2,94	4105	30,4	17,7	1,2	26,8



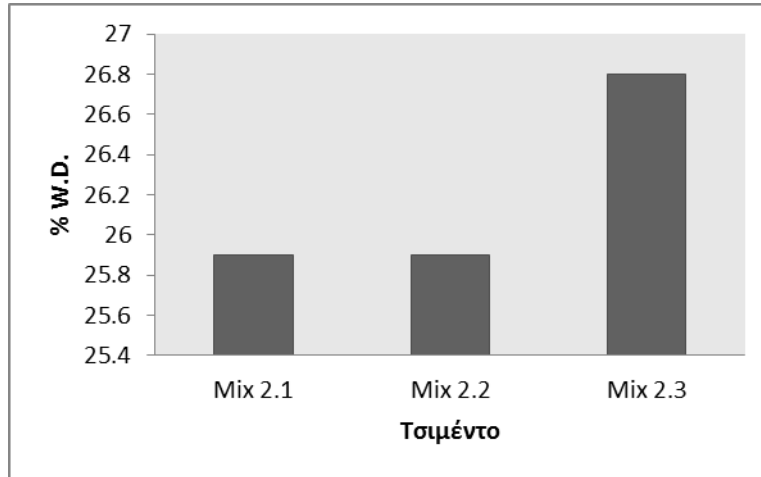
*Εικόνα 2.17. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με το ειδικό βάρος των τσιμέντων II*

Στην **Εικόνα 2.17**, συγκρίνοντας τα τσιμέντα Mix 2.2 και 2.3 με τη βάση αναφοράς, είναι εμφανής η μείωση του ειδικού βάρους S.G.. Το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς μειώνεται η ποσότητα του περιεχόμενου κλίνκερ και το SDAP, το οποίο είναι ελαφρύτερο, υποκαθιστά μερικώς, ή και πλήρως, την περιεχόμενη γύψο και την ιπτάμενη τέφρα.



*Εικόνα 2.18. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP στην ειδική επιφάνεια των τσιμέντων II*

Η ειδική επιφάνεια, εκφρασμένη σε μονάδες Blaine, παρουσιάζει μία αξιοσημείωτη αύξηση, όσο προστίθεται στο σύστημα SDAP. Εξάλλου, το SDAP είναι ένα υλικό με αρκετά μεγάλη λεπτότητα και η επίδρασή του στο τσιμέντο φαίνεται στην **Εικόνα 2.18**.

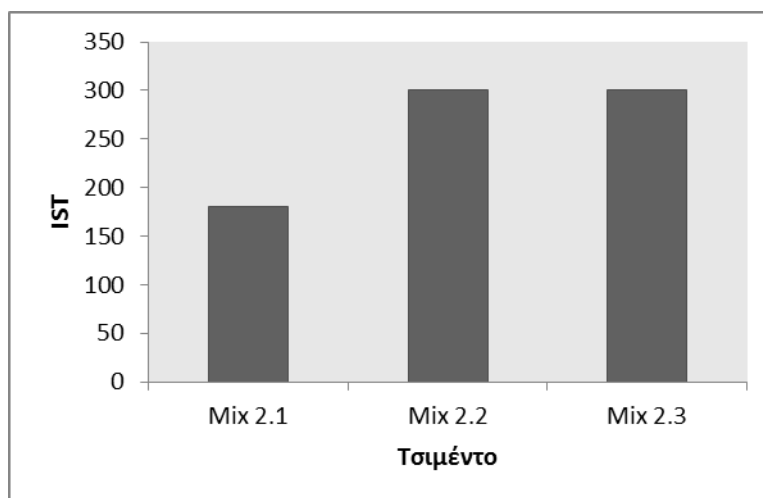


**Εικόνα 2.19.** Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με την % απαίτηση των τσιμέντων II σε νερό

Στην **Εικόνα 2.19** είναι φανερό πως το τσιμέντο Mix 2.3, το οποίο περιέχει την ελάχιστη δυνατή ποσότητα κλίνκερ, επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την απαίτηση σε νερό W.D.. Σε σχέση με τη βάση αναφοράς Mix 2.1, αλλά και με το τσιμέντο Mix 2.2, όπου έχει γίνει ολική υποκατάσταση της γύψου, παρατηρείται μία σημαντική αύξηση.

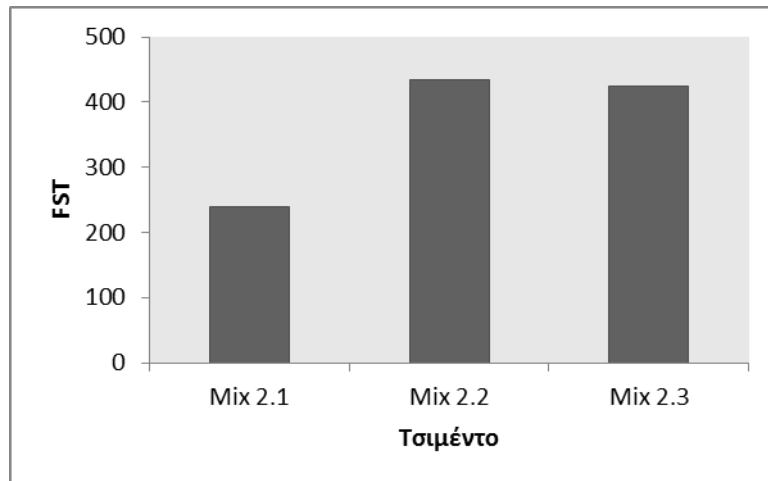
**Πίνακας 2.18.** Χρόνοι πήξης παστών τσιμέντου II

Τσιμέντο	IST	FST
Mix 2.1	180	240
Mix 2.2	300	435
Mix 2.3	300	425



**Εικόνα 2.20.** Συσχέτιση % προσθήκης SDAP στο χρόνο αρχής της πήξης των παστών τσιμέντου II





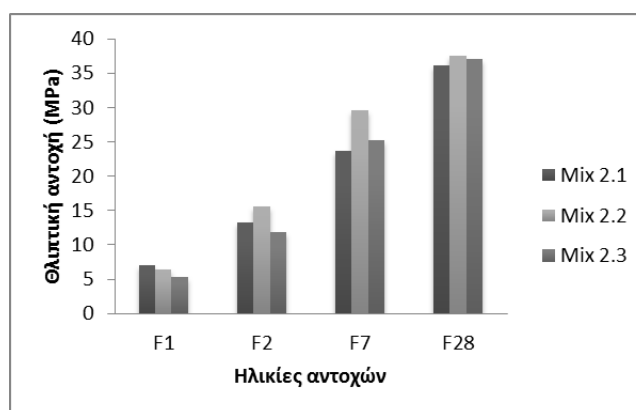
**Εικόνα 2.21. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP στο χρόνο τέλους της πήξης των παστών τσιμέντου II**

Οι μετρήσεις των χρόνων αρχής και τέλους της πήξης, IST και FST αντίστοιχα, επιβεβαιώνουν το προαναφερθέν συμπέρασμα, πως το SDAP δρα ως ένας ισχυρός επιβραδυντής της πήξης. Όπως παρουσιάζεται και στις **Εικόνες 2.20** και **2.21**, καθυστερεί την έναρξη της διαδικασίας έως και δύο ώρες, ενώ τη λήξη της ακόμη περισσότερο.

Στη δεύτερη σειρά αλέσεων δε γίνεται αναφορά στις KWh/t, καθώς δεν υπήρχε κάποια αξιοπρόσεχτη διαφοροποίηση. Ο μύλος δε φάνηκε να συναντά την οποιαδήποτε δυσκολία.

**Πίνακας 2.19. Θλιπτικές αντοχές δοκιμών τσιμέντου II και οι διαφορές σε ηλικίες 1 με 2 ημερών και 7 με 28 ημερών**

Τσιμέντο	F <sub>1</sub> (MPa)	F <sub>2</sub> (MPa)	F <sub>2-1</sub> (MPa)	F <sub>7</sub> (MPa)	F <sub>28</sub> (MPa)	F <sub>28-7</sub> (MPa)
Mix 2.1	7,1	13,2	6,1	23,7	36,1	12,4
Mix 2.2	6,4	15,6	9,2	29,6	37,5	7,9
Mix 2.3	5,3	11,9	6,6	25,3	37	11,7



**Εικόνα 2.22. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμών τσιμέντου II**

Η **Εικόνα 2.22** δείχνει πως το τσιμέντο Mix 2.2 εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά στις θλιπτικές αντοχές. Με εξαίρεση τις αντοχές της πρώτης ημέρας, σε όλες τις άλλες ηλικίες παρουσιάζεται σημαντική αύξηση, κυρίως στις 2 και στις 7 ημέρες. Το SDAP λοιπόν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί της γύψου και της ιπτάμενης τέφρας στο τσιμέντο χωρίς αρνητική επίπτωση στις αντοχές. Σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά έχουν και τα δοκίμια του Mix 2.3. Βέβαια, το αρκετά χαμηλό περιεχόμενο κλίνκερ φαίνεται να μη βοηθά στην ανάπτυξη καλών αντοχών, ή ακόμα κι αν βοηθά, δεν το κάνει στα ίδια υψηλά επίπεδα.

### 2.2.2.3 Μείωση χρόνου πήξης τσιμέντων II

Λόγω της παρατηρούμενης καθυστέρησης στους χρόνους πήξης, κρίθηκε αναγκαίο να παρασκευαστούν ορισμένα νέα τσιμέντα. Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν να μεταβάλλουμε τη σύσταση των τσιμέντων για να μειώσουμε τους χρόνους πήξης, μειώνοντας την % περιεκτικότητα των τσιμέντων σε θειικά ιόντα SO<sub>3</sub>. Η σύσταση αυτών των τσιμέντων παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.20**.

*Πίνακας 2.20. Σύνθεση επιπρόσθετων τσιμέντων II*

Τσιμέντο	% Κλίνκερ	% Γύψος	% Ασβεστόλιθος	% Ποζολάνη	% I.T.	% SDAP	% SO <sub>3</sub>
Mix 2.4	66,2	0	12,7	6,7	4,1	10,3	2,39
Mix 2.5	63,4	2,4	12,7	6,7	11,8	3,0	2,40
Mix 2.6	65,0	0	15,7	6,7	10,8	1,8	1,18
Mix 2.7	65,0	0	15,7	6,7	11,6	1,0	1,07

**Mix 2.4:** Πραγματοποιήθηκε ολική υποκατάσταση της γύψου και χρησιμοποιήθηκε χαμηλότερο % ποσοστό SDAP, με στόχο τη μείωση των περιεχόμενων θεικών ιόντων SO<sub>3</sub>. Είναι γνωστό πως λιγότερα θειικά ιόντα SO<sub>3</sub> οδηγούν σε χαμηλότερη δημιουργία εττρινγκίτη κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης και συνεπώς, σε ταχύτερη πήξη αλλά και καλές αντοχές.

**Mix 2.5:** Περιέχεται το ελάχιστο % ποσοστό πραγματικού κλίνκερ, που επιτρέπει ο κανονισμός. Τα υπόλοιπα συστατικά χρησιμοποιούνται σε τέτοιες ποσότητες, ώστε να επιτυγχάνεται ο ίδιος στόχος θεικών ιόντων SO<sub>3</sub>, ο οποίος παρεμένει σε χαμηλά επίπεδα για τη ρύθμιση της πήξης.

**Mix 2.6 & 2.7:** Γίνεται ξανά ολική υποκατάσταση της γύψου και τηρείται το ελάχιστο επιτρεπτό όριο για την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε πραγματικό κλίνκερ. Η ποσότητα SDAP που χρησιμοποιείται δεν ξεπερνά το 2% και κατά συνέπεια, τα περιεχόμενα θειικά ιόντα SO<sub>3</sub> μειώνονται.

Στα επιπρόσθετα αυτά τσιμέντα μετρήθηκαν όλες οι προαναφερθείσες φυσικομηχανικές ιδιότητες, οι οποίες και παρατίθενται ακολούθως στους **Πίνακες 2.21** και **2.22**.

**Πίνακας 2.21. Ιδιότητες τσιμέντων II πριν την πήξη και οι χρόνοι πήξης**

Τσιμέντο	S.G.	Blaine	R32 $\mu\text{m}$	R45 $\mu\text{m}$	R90 $\mu\text{m}$	% W.D.	IST	FST
Mix 2.4	3,00	4180	31,7	18,7	1,9	25,6	300	450
Mix 2.5	3,00	4250	30,0	18,2	2,1	26,4	300	400
Mix 2.6	2,96	4210	29,0	16,3	1,4	25,2	245	360
Mix 2.7	3,01	4220	32,1	18,4	1,8	25,5	245	355

**Πίνακας 2.22. Θλιπτικές αντοχές δοκιμίων τσιμέντου II**

*και οι διαφορές σε ηλικίες 1 με 2 ημερών και 7 με 28 ημερών*

Τσιμέντο	F <sub>1</sub> MPa	F <sub>2</sub> MPa	F <sub>2-1</sub> MPa	F <sub>7</sub> MPa	F <sub>28</sub> MPa	F <sub>28-7</sub> MPa
Mix 2.4	5,7	16,6	10,9	30,0	38,2	8,2
Mix 2.5	5,4	15,0	9,6	27,5	38,7	11,2
Mix 2.6	8,1	16,5	8,4	27,8	37,4	9,6
Mix 2.7	6,7	13,3	6,6	24,0	35,1	11,1

Συμπερασματικά, μειώνοντας το κλίνκερ και τη γύψο, παράχθηκαν τσιμέντα που έδωσαν αρκετά ικανοποιητικές αντοχές. Επιπλέον, παρά το γεγονός ότι ακόμα και η προσθήκη 1% SDAP, όπως στο τσιμέντο Mix 2.7, τείνει να αυξάνει τους χρόνους αρχής και τέλους πήξης, οι χρόνοι αυτοί κατόρθωσαν να γίνουν, έστω και οριακά, αποδεκτοί.

#### 2.2.2.4 Εργασιμότητα τσιμέντων II

Έπειτα, θεωρήθηκε πως θα ήταν ενδιαφέρον να ελεγχθεί κατά πόσο οι αυξημένοι χρόνοι αρχής και τέλους πήξης επηρεάζουν την εργασιμότητα του τσιμέντου.

Η μέτρηση της εργασιμότητας δεν μπορεί να γίνει άμεσα. Γι'αυτό έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι. Η κυριότερη από τις μεθόδους είναι η κάθιση σύμφωνα με την οποία ένας μεταλλικός κώλυρος προτυποποιημένων διαστάσεων, ανοιχτός πάνω και κάτω, τοποθετείται σε ειδική τράπεζα, πληρώνεται με τσιμέντο και συμπυκνώνεται με καθορισμένο τρόπο. Μετά την πλήρωση αφαιρείται ο κώλυρος κατακόρυφα, οπότε το σκυρόδεμα παραμορφώνεται και κάθεται. Μετριέται η διαφορά του ύψους του υλικού μετά την πτώση, σε σχέση με το αρχικό του ύψος και η προκύπτουσα τιμή είναι η κάθιση.

Για τη δοκιμή αυτή παρασκευάστηκαν 3 μίγματα με το πρώτο να λειτουργεί ως βάση αναφοράς, η σύσταση των οποίων εμφανίζεται στον **Πίνακα 2.23**.

*Πίνακας 2.23. Σύσταση μιγμάτων για εργασιμότητα*

<b>Μίγμα</b>	<b>Τσιμέντο (g)</b>	<b>Άμμος (g)</b>	<b>Νερό (g)</b>	<b>Επιβραδυντής (g)</b>
<b>Mix 1</b>	423 (Mix 2.1)	1425	241,5	0
<b>Mix 2</b>	423 (Mix 2.1)	1425	241,5	1,2
<b>Mix 3</b>	423 (Mix 2.5)	1425	241,5	0

Τα αποτελέσματα της δοκιμής, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.24**.

*Πίνακας 2.24. Αποτελέσματα εργασιμότητας*

<b>Μίγμα</b>	<b>0_min (cm)</b>	<b>30_min (cm)</b>	<b>60_min (cm)</b>	<b>120_min (cm)</b>	<b>180_min (cm)</b>	<b>240_min (cm)</b>
<b>Mix 1</b>	13,6	12,9	12,8	12,3	11,3	11,0
<b>Mix 2</b>	17,0	14,5	13,8	13,2	13,3	13,0
<b>Mix 3</b>	14,2	13,6	13,5	13,0	12,9	12,3

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι εμφανές πως το τρίτο μίγμα που περιέχει το υλικό SDAP, συμπεριφέρεται σχεδόν το ίδιο με το πρώτο μίγμα, το οποίο δεν περιέχει καθόλου SDAP. Συνεπώς, η προσθήκη του υλικού αυτού σε συστήματα τσιμέντου να μην αυξάνει τους χρόνους πήξης, αλλά δεν επιδρά αρνητικά στην εργασιμότητα του τελικού προϊόντος. Συγκριτικά τώρα με το δεύτερο μίγμα, το οποίο περιέχει επιβραδυντή, παρατηρείται μία ταχύτερη μείωση της εξάπλωσης σε σχέση με τα δύο άλλα μίγματα.

Οπότε, πρακτικά η χρήση του SDAP σε συστήματα τσιμέντου μπορεί να ελαχιστοποιήσει το κόστος παραγωγής, μειώνοντας τις πρώτες ύλες και ταυτόχρονα, επιτυγχάνοντας ένα καλής ποιότητας προϊόν.

### 2.2.3 Μελέτη ενυδάτωσης – Χημικώς ενωμένα νερά

Λόγω των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τις προαναφερθείσες μετρήσεις, κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθεί η διαδικασία της ενυδάτωσης. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν κάποια δοκίμια, στα οποία η ενυδάτωση διακόπηκε σε ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών. Στα εν λόγω δοκίμια πραγματοποιήθηκαν επιστημονικές τεχνικές, με σκοπό να διερευνηθούν οι μηχανισμοί ενυδάτωσης.

Για την παραλαβή των δοκιμίων, παρασκευάστηκαν αρχικά κάποιες πάστες, με διαδικασία που προσομοιάζει την αντίστοιχη των κονιαμάτων. Παρασκευάστηκαν πάστες με τη χρήση κάποιων από τα τσιμέντα των πρώτων αλέσεων που έχουν προαναφερθεί, σε ποσότητα 500 g. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τις εξής % περιεκτικότητες σε SDAP: 0, 2,5, 5, 10 και 15%. Για κάθε πάστα, η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε μηχανικό αναδευτήρα (Mixer), όπου προστέθηκαν 250 g απιονισμένου νερού· ο λόγος νερού προς τσιμέντο ήταν σταθερός και ίσος με  $W/Cm = 0,5$ . Η ανάδευση διήρκεσε 3 min συνολικά, από τα οποία τα 2 πρώτα min αφορούσαν σε αργή ανάδευση και το υπολειπόμενο 1 min σε γρήγορη, με σκοπό τη δημιουργία ομογενών παστών τσιμέντου. Μετά την ολοκλήρωση της μίξης ακολούθησε χύτευση των παστών σε κυβικές μήτρες των 4 mm και έντονη δόνηση, ώστε να απελευθερωθεί ο εγκλωβισμένος αέρας. Έπειτα οι πάστες παρέμειναν μέχρι σκλήρυνσης σε συνθήκες υγρασίας στο εργαστήριο για 24 h. Μετά το πέρας των 24 h τα δοκίμια αποσπάστηκαν από τα καλούπια τους και τοποθετήθηκαν σε λουτρό με νερό, όπου και συντηρήθηκαν μέχρι δοκιμής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η διακοπή ενυδάτωσης έγινε στις εξής ηλικίες: 1, 2, 7 και 28 ημέρες. Τα δοκίμια βγήκαν από το λουτρό συντήρησης και τοποθετήθηκαν σε οργανικούς διαλύτες. Αρχικά τοποθετήθηκαν σε ακετόνη και έπειτα σε διαιθυλαιθέρα για 25 min σε έκαστο. Στη συνέχεια τα δοκίμια εισήλθαν σε θάλαμο κενού, για να απομακρυνθούν οι πτητικοί διαλύτες. Μετά την έξοδό τους από το θάλαμο κενού, κομμάτια από το εσωτερικό των δειγμάτων λειοτριβήθηκαν μέχρι σκόνης και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά σακουλάκια που κλείνουν αεροστεγώς προς αποφυγή εισόδου του ατμοσφαιρικού αέρα. Τα σακουλάκια με τη σειρά τους τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό ξηραντήρα και παρέμειναν εκεί μέχρι την ημέρα της δοκιμής, για την εξάλειψη της πιθανότητας επαναπρόσληψης υγρασίας, η οποία θα ενεργοποιούσε εκ νέου την ενυδάτωση του συστήματος.

Υπολογίστηκαν τα χημικώς ενωμένα νερά (non-*evaporable water*), το νερό δηλαδή που κατακρατείται στις ενυδατωμένες φάσεις της πάστας ανά χρονικό σημείο της συντήρησης και το οποίο είναι γνωστό ως μη-εξατμιζόμενο (non-*evaporable*) νερό. Η συγκεκριμένη τεχνική μελέτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εμπειρικό μέτρο του βαθμού ενυδάτωσης της εξεταζόμενης πάστας.

Στα λειοτριβημένα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του νερού που είναι δεσμευμένο στην πάστα ( $W_n$ ). Σε προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης τοποθετήθηκε 1 g δείγματος και

αυτό παρέμεινε για 24 h στους 70°C. Η εν λόγω θερμοκρασία έχει κριθεί επαρκής για την απομάκρυνση της υγρασίας της τσιμεντόπαστας, χωρίς να επηρεάζονται τα προϊόντα της ενυδάτωσης. Την επόμενη μέρα ακολούθησε εκ νέου ζύγιση και τοποθέτηση στο φούρνο, στους 950°C για 1 h. Η διαφορά βάρους πριν ( $W_1$ ) και μετά την πύρωση στους 950°C ( $W_2$ ) αντιστοιχεί στην ποσότητα του νερού που αντέδρασε με τις φάσεις των πρώτων υλών οδηγώντας στο σχηματισμό προϊόντων ενυδάτωσης. Επομένως η καμπύλη  $W_n - t$  είναι ενδεικτική της προόδου ενυδάτωσης, χωρίς βέβαια να κάνει κάποια διάκριση ανάμεσα στη φύση των προϊόντων αυτής. Συνολικά το μέγεθος  $W_n$  των δειγμάτων υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση:

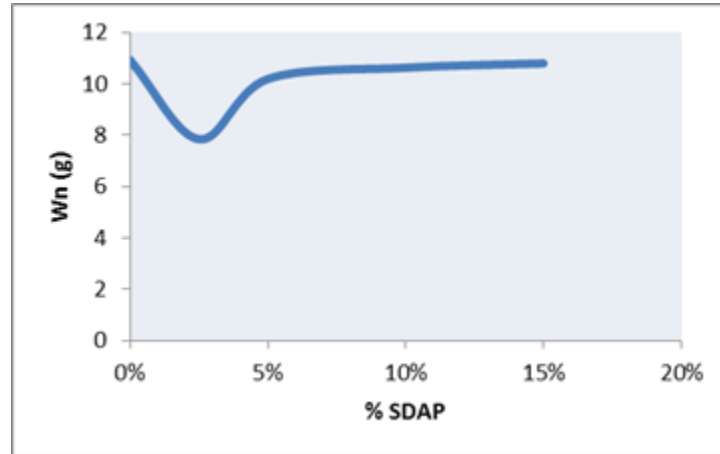
$$W_n = (W_1 - W_2) / W_2 - \Delta W,$$

όπου  $W_1$  και  $W_2$  είναι τα βάρη των δειγμάτων πριν και μετά από την πύρωση στους 950°C, αντίστοιχα και  $\Delta W$  ο συντελεστής που συνυπολογίζει την απώλεια πύρωσης και τα βάρη των πρώτων υλών που συνυπάρχουν στη μάζα κάθε πάστας.<sup>[20]</sup>

Παρακάτω στους **Πίνακες 2.24, 2.25, 2.26** και **2.27**, αλλά και στις **Εικόνες 2.23, 2.24, 2.25** και **2.26** παρατίθενται τα αποτελέσματα της μέτρησης για όλες τις παρασκευασθείσες πάστες, ταξινομημένες ανά ηλικία διακοπής της ενυδάτωσης.

**Πίνακας 2.24. Αποτελέσματα υπολογισμού υ χημικώς ενωμένων νερών για πάστες 1 ημέρας**

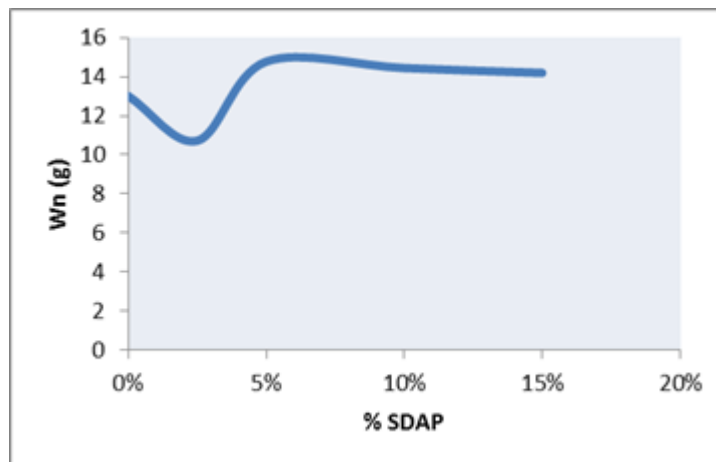
Δείγμα	$W_1$ (g)	$W_2$ (g)	$\Delta W$	$W_n$ (g)
<b>0%</b>	0,9356	0,8262	0,0232	10,9213
<b>2,5%</b>	0,9519	0,8568	0,0326	7,83944
<b>5%</b>	0,9125	0,8079	0,0276	10,1871
<b>10%</b>	0,9194	0,8073	0,0326	10,6258
<b>15%</b>	0,9103	0,7996	0,0305	10,7944



Εικόνα 2.23. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με το βάρος του δεσμευμένου νερού στις πάστες 1 ημέρας

Πίνακας 2.25. Αποτελέσματα υπολογισμού χημικός ενωμένων νερών για πάστες 2 ημερών

Δείγμα	W <sub>1</sub> (g)	W <sub>2</sub> (g)	ΔW	W <sub>n</sub> (g)
0%	0,9050	0,7847	0,0232	13,0107
2,5%	0,9236	0,8103	0,0326	10,7225
5%	0,8981	0,7641	0,0276	14,7770
10%	0,8909	0,7569	0,0326	14,4438
15%	0,8839	0,7539	0,0305	14,1937

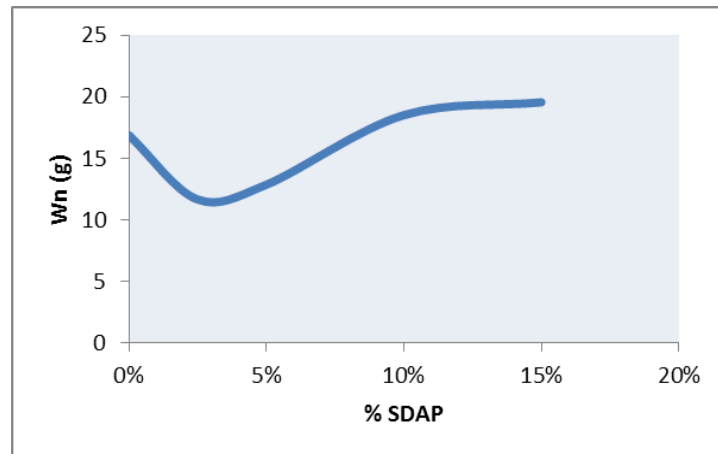


Εικόνα 2.24. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP

με το βάρος του δεσμευμένου νερού στις πάστες 2 ημερών

Πίνακας 2.26. Αποτελέσματα υπολογισμού χημικώς ενωμένων νερών για πάστες 7 ημερών

Δείγμα	W <sub>1</sub> (g)	W <sub>2</sub> (g)	ΔW	W <sub>n</sub> (g)
0%	0,8653	0,7260	0,0232	16,8673
2,5%	0,8770	0,7632	0,0326	11,6509
5%	0,8396	0,7262	0,0276	12,8555
10%	0,8463	0,6950	0,0326	18,5098
15%	0,8568	0,7217	0,0305	19,5457

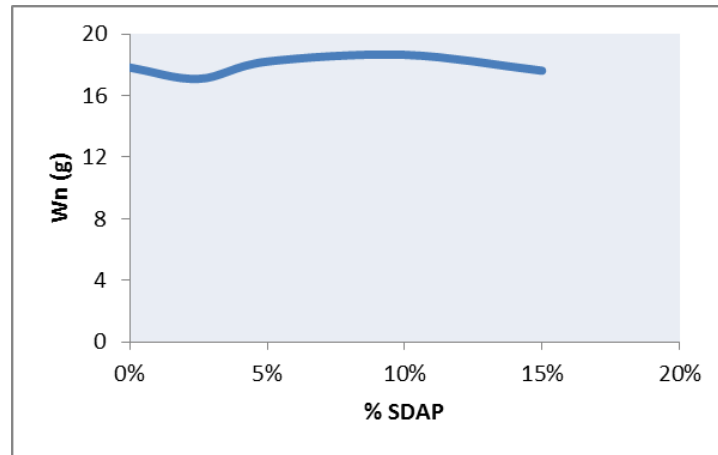


Εικόνα 2.25. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με το βάρος του δεσμευμένου νερού στις πάστες 7 ημερών

Πίνακας 2.28. Αποτελέσματα υπολογισμού χημικώς ενωμένων νερών για πάστες 28 ημερών

Δείγμα	W <sub>1</sub> (g)	W <sub>2</sub> (g)	ΔW	W <sub>n</sub> (g)
0%	0,8402	0,6993	0,0232	17,8287
2,5%	0,8759	0,7278	0,0326	17,0890
5%	0,8479	0,7009	0,0276	18,2130
10%	0,8296	0,6805	0,0326	18,6504
15%	0,8366	0,6933	0,0305	17,6193





*Εικόνα 2.26. Συσχέτιση % προσθήκης SDAP με το βάρος του δεσμευμένου νερού στις πάστες 28 ημερών*

Κύριος στόχος του υπολογισμού της ποσότητας των χημικώς ενωμένων νερών ήταν η απόκτηση μιας εικόνας για την ποσότητα των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης σε σχέση με τη συνεχώς αυξανόμενη % περιεκτικότητα του τσιμέντου σε SDAP.

Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, δείχνουν πως σε ποσοστά συμμετοχής του SDAP μεγαλύτερα του 2,5%, η ποσότητα των χημικώς ενωμένων νερών που συγκρατείται στα προϊόντα ενυδάτωσης είναι φανερά αυξημένη σε σύγκριση με το δοκίμιο αναφοράς, όπου απουσιάζει το SDAP. Οπότε, το SDAP φαίνεται να βοηθά στο σχηματισμό αυξημένων ποσοτήτων προϊόντων ενυδάτωσης, τα οποία με τη σειρά τους βοηθούν στην ανάπτυξη καλών αντοχών, κυρίως στις πρώιμες ηλικίες.

[20] Σ.Αντίοχος, Διερεύνηση της συμβολής του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου στην ποζολανική δραστικότητα των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών, Διδακτορική διατριβή

### **ΙΙΙ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

#### Το SDAP

- είναι μία γκρι, ξηρή και λεπτόκοκκη σκόνη, η οποία θα μπορούσε εύκολα να προσομοιαστεί ως προς την όψη της με τέφρα.
- αποτελείται κυρίως από ενώσεις του ασβεστίου, καθώς η διεργασία από την οποία προέρχεται χρησιμοποιεί ασβέστη. Η χημική ανάλυση του δείγματος έδειξε πως το περιεχόμενο ασβέστιο βρίσκεται κυρίως στη μορφή του ημιυδρίτη θειώδους ασβεστίου  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  κι έπειτα απαντάται υπό τις μορφές του καλσίτη  $\text{CaCO}_3$  και του πορτλαντίτη  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Στον ημιυδρίτη βρίσκεται επίσης και η μεγαλύτερη ποσότητα του θείου. Στο SDAP περιέχεται επίσης πυρίτιο, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου είναι άμορφο. Αξιοσημείωτο είναι και το περιεχόμενο χλώριο, το οποίο βρίσκεται σε τέτοια ποσότητα που δε επιτρέπει πρακτικά να χρησιμοποιηθεί το SDAP σε υψηλά ποσοστά σε συστήματα τσιμέντου· υψηλή ποσότητα χλωρίου προκαλεί διάβρωση.
- χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή εργαστηριακών τσιμέντων τύπου OPC, δρώντας ως φορέας θεικών ιόντων  $\text{SO}_3$  και αντικαθιστώντας συνεπώς τη γύψο.
  1. Η επίδρασή του στην ανάπτυξη των αντοχών είναι άκρως θετική. Αν και μέσα στο πρώτο εικοσιτετράωρο οι αντοχές φάνηκαν μειωμένες, από τη δεύτερη έως και την έβδομη ημέρα αυξάνονταν με σημαντικό ρυθμό, ενώ στις 28 ημέρες κατάφεραν να παραμείνουν υψηλές, ξεπερνώντας τις αντοχές του δοκιμίου αναφοράς. Η θετική επίδραση του SDAP στην ανάπτυξη αντοχών αποδίδεται στην αυξημένη ποσότητα προϊόντων ενυδάτωσης, αλλά και στη σχετικά υψηλή περιεκτικότητα του υλικού σε χλώριο. Αποδείχθηκε πως προσθήκη 1% SDAP σε συστήματα τσιμέντου, προκαλεί αύξηση της τάξης του 1 Μpa στις αντοχές των 2 και 7 ημερών.
  2. Η προσθήκη SDAP στο χρόνο αρχής και τέλους της πήξης του τσιμέντου επιφέρει έντονη αύξηση. Ακόμα και σε μικρά ποσοστά, το SDAP δρα ως ισχυρός επιβραδυντής της πήξης λόγω της μορφής των περιεχομένων θεικών ιόντων  $\text{SO}_3$ , τα οποία παρουσιάζουν έντονο ρυθμό διαλυτοποίησης. Η προσθήκη 1% SDAP σε συστήματα τσιμέντου καθυστερεί το χρόνο αρχής της πήξης έως και 32 min, ενώ το χρόνο τέλους πήξης έως και 42 min.
  3. Επιπλέον, το SDAP ως συστατικό του τσιμέντου μειώνει την καταναλισκόμενη ενέργεια άλεσής του και το ειδικό βάρος του, ενώ αυξάνει τη λεπτότητά του και την απαίτησή του σε νερό.
- χρησιμοποιήθηκε έπειτα στην παραγωγή εργαστηριακών τσιμέντων τύπου CEM II/B-M 32.5N. Τα τσιμέντα Mix 2.6 και 2.7 που αναταποκρίνονται στην πραγματικότητα, τηρώντας τον κανονισμό για προσθήκη του SDAP σε ποσοστό μικρότερο του 5% και για ελάχιστο

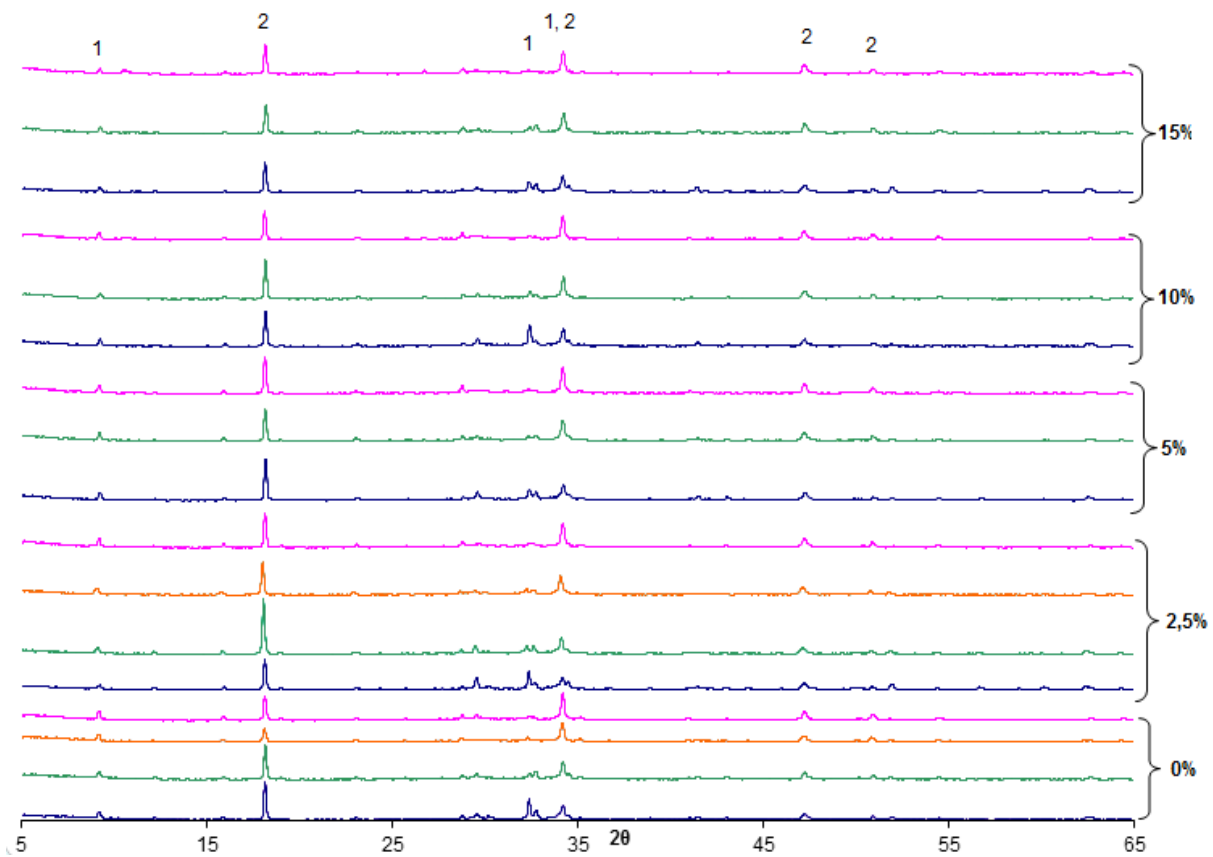
επιτρεπτό όριο της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε πραγματικό κλίνκερ, αποδείχθηκε πως κατορθώνουν να διατηρήσουν τις αντοχές σε υψηλότερα επίπεδα συγκριτικά με το τσιμέντο αναφοράς, αλλά και να μειώσουν τους χρόνους αρχής και τέλους της πήξης, ώστε αυτοί να γίνονται οριακά αποδεκτοί. Αξίζει να σημειωθεί, πως η εργασιμότητα του υλικού δεν επηρεάζεται ούτε στο ελάχιστο από την παρουσία του SDAP, ακόμα και αν η πήξη επιβραδύνεται.

Καταλήγοντας, το SDAP μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα τσιμέντου σε μικρά ποσοστά. Η επίδρασή του όμως στην πήξη του τσιμέντου δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα και απαιτεί να διενεργηθεί περαιτέρω έρευνα, ώστε να αξιοποιηθεί μελλοντικά το SDAP στο χώρο της τσιμεντοβιομηχανίας.

## **IV. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

## Ακτινοδιαγράμματα XRD δοκιμίων κατά τη μελέτη ενυδάτωσης

1. *Ettringite*
2. *Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*
3. *Calcium Sulphate ( $\text{CaSO}_3$ )*
4. *Silicon Oxide ( $\text{SiO}_2$ )*



- 1 day
- 2 days
- 7 days
- 28 days

## Διαγράμματα TGA δοκιμίων κατά τη μελέτη ενυδάτωσης

