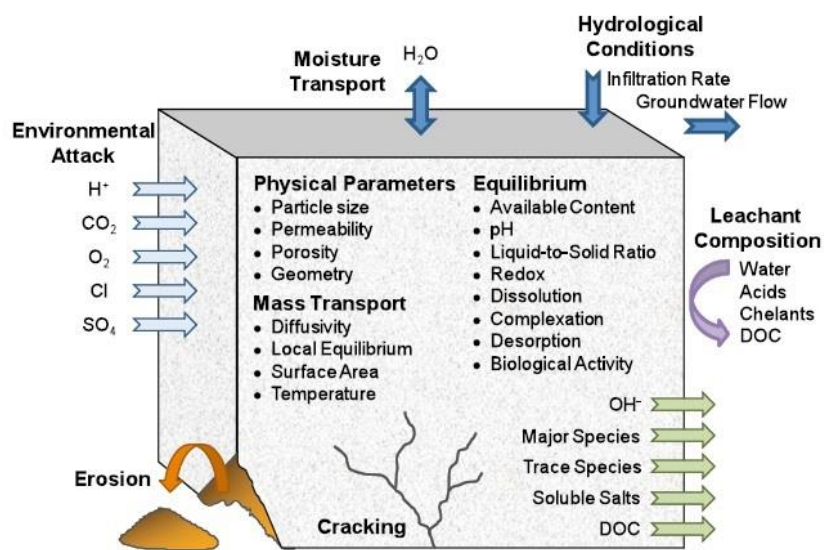




Διπλωματική εργασία

Βανικιώτη Βαλεντίνα – Μαρία

## Μελέτη εκπλυσιμότητας βαρέων μετάλλων από σκυρόδεμα με 5% υποκατάσταση τσιμέντου από σκόνη τσιμεντοκλιβάνων (Cement Kiln Dust)



Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Μαργαρίτα Μπεάζη – Κατσιώτη

Αθήνα, Ιούνιος 2015

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	iii
Περίληψη.....	iv
Abstract.....	v
Εισαγωγή.....	vi

### I. Θεωρητικό μέρος

Τσιμέντο.....	2
Τσιμέντο Portland.....	2
Ορυκτολογική σύσταση.....	3
Κύρια συστατικά του τσιμέντου.....	5
Παραγωγική διαδικασία τσιμέντου.....	6
Κατηγορίες τσιμέντων.....	10
Χαρακτηριστικές ιδιότητες τσιμέντων.....	11
Σκυρόδεμα .....	14
Πρώτες ύλες.....	14
Αδρανή.....	14
Νερό.....	15
Πρόσθετα.....	15
Κατηγορίες σκυροδέματος .....	16
Ιδιότητες σκυροδέματος .....	18
Cement Kiln Dust (CKD) .....	19
Περιβαλλοντικά ζητήματα .....	22
Εκπλυσιμότητα (leaching).....	24
Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας .....	26
Σύγκριση προτύπων.....	28
Πρότυπο EA NEN 7375:2004 .....	32
Τοποθέτηση του προβλήματος .....	33

## II. Πειραματικό μέρος

Πειραματική διαδικασία.....	36
Προετοιμασία δοκιμών .....	37
Ειδική επιφάνεια κατά Blaine .....	39
Μέτρηση μηχανικών αντοχών θλίψης τσιμέντου .....	39
Δείκτης αλεσιμότητας .....	41
Σκυροδετήσεις .....	44
Μέτρηση μηχανικών αντοχών θλίψης σκυροδέματος .....	44
Στοιχειακές αναλύσεις.....	46
Αναλυτική μέθοδος XRF .....	47
Διεξαγωγή πειραμάτων.....	52
Δοκιμές εκπλυσιμότητας .....	52
Ανάλυση μέσου εκπλυσιμότητας.....	53
Αναλυτική τεχνική ICP-MS.....	53
Επεξεργασία αποτελεσμάτων .....	63
Έλεγχος διαλυτοποίησης μήτρας του υλικού .....	63
Διάλυση δοκιμίου – Αγωγιμότητα – pH .....	63
Καθορισμός του μηχανισμού .....	66
III. Συμπεράσματα .....	83
IV. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	84
V. Βιβλιογραφία.....	85
VI. Παράρτημα 1 – Όρια αναλυτικών τεχνικών.....	89
VII. Παράρτημα 2 – Φωτογραφικό υλικό.....	91
VIII. Παράρτημα 3 – Πρότυπο EA NEN 7375:2004.....	93

## Ευχαριστίες

Για την περάτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη για τη συνεργασία και την επιστημονική καθοδήγηση. Ευχαριστώ, ακόμα, τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Βελισσαρίου για το χρόνο που αφιέρωσε στις απορίες, τις ανησυχίες μου και την «τροφοδότηση» με θεωρητικό υλικό για να κατατοπιστώ στο θέμα της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Βέρα Λυμπεροπούλου και την κα Κάλλυ Μπαλτά από το Οριζόντιο Εργαστήριο του τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π..

Ευχαριστώ την Εταιρεία Τιμέντων TITAN A.E. για την παροχή των πρώτων υλών και τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργοστάσιο του Καμαρίου Βοιωτίας. Ευχαριστώ τον προϊστάμενο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας, κο Δημήτρη Παπαγεωργίου και τον επιβλέποντα της εργασίας από την πλευρά της βιομηχανίας, κο Φρατζέσκο Θεολόγο για το χρόνο, την υπομονή και τις γνώσεις που μου μετέδωσε. Από το χώρο αυτό, θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Σκυροδέματος, του Εργαστηρίου Κονιαμάτων και του Χημικού Εργαστηρίου της Δ.Ε.Π.. Γιώργο, Τάκη, Θανάση, Αθηνά, και όχι μόνο, σας ευχαριστώ, τόσο για τη βοήθειά σας όσο και γιατί κάνατε τις μέρες των πειραμάτων να κυλήσουν με γνώση και γέλιο.

Ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους δικούς μου ανθρώπους που νοιάζονται, είναι εκεί για μένα και με στηρίζουν όποτε χάνω το κουράγιο και την πίστη μου.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους όσοι έπαιξαν κάποιο ρόλο, μικρό ή μεγάλο, καταλυτικό ή μη, σε αυτή τη διπλωματική και παραμένουν αφανείς ήρωες.

Βανικιώτη Βαλεντίνα – Μαρία

# Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν δοκίμια σκυροδέματος δύο βιομηχανικών μονάδων, στα οποία έγινε υποκατάσταση του τσιμέντου από σκόνη τσιμεντοκλιβάνων (Cement Kiln Dust) σε ποσοστό 5%.

Η σκόνη αυτή αποτελεί παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής του τσιμέντου. Προκειμένου να αποφευχθεί η επιβάρυνση της λειτουργίας του κλιβάνου, η σκόνη παγιδεύεται σε φίλτρα και απομακρύνεται.

Τα δοκίμια εξετάστηκαν κυρίως ως προς την εκπλυόμενη ποσότητα ορισμένων βαρέων μετάλλων, ενώ προσδιορίστηκε, ακόμα, ο μηχανισμός έκπλυσης των στοιχείων αυτών. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο EA NEN 7375 (tank test) για τη μελέτη της περιβαλλοντικής τους συμπεριφοράς. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές αντοχής των δοκιμίων σκυροδέματος, έλεγχος της αλεσιμότητας των τσιμέντων, δοκιμές αντοχής του τσιμέντου και στοιχειακές αναλύσεις με σκοπό τη γενικότερη σύγκριση των δοκιμίων.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των υπολογισμών υποδεικνύουν ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός απελευθέρωσης των μετάλλων για τα οποία εφαρμόστηκε το πρότυπο ήταν η επιφανειακή έκπλυση. Επιπλέον, προσθήκη 5% CKD στο τσιμέντο δεν επηρέασε σημαντικά την αντοχή του σκυροδέματος. Όσον αφορά στο ποσοστό έκπλυσης των στοιχείων, αυτό ήταν σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις αρκετά μικρότερο του 1% της περιεχόμενης ποσότητας στο δοκίμιο.

# Abstract

For this thesis, concrete test pieces were constructed using cement and cement kiln dust (CKD) from two different plants. CKD was added as a substitute of cement in a proportion of 5%.

CKD is a by-product of the production process of cement. In order to avoid the malfunction of the kiln, CKD is collected by the use of filters and removed.

The test pieces were examined regarding their strength, grindability, chemical composition and, mainly, the environmental impact they have as far as the leachability of heavy metals is concerned. The method used was the one proposed in EA NEN 7375 (tank test).

The results showed that, in most cases, less than 1% of the original mass of the heavy metal is leached off the test piece. As for the leaching mechanism, it was found that in all cases the dominant mechanism was surface wash-off. Furthermore, the results showed that partial substitution of 5% CKD had no severe effect on the strength of the concrete.

# Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα είναι παρόντα σε όλα τα φυσικά πετρώματα. Επομένως, κάθε τσιμέντο περιέχει μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων, και μάλιστα σε συγκεντρώσεις στο σκυρόδεμα συγκρίσιμες ως προς την τάξη μεγέθους με αυτές στα φυσικά πετρώματα. Τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν, επίσης, στο κάρβουνο, καθώς και σε άλλα, συμβατικά ή εναλλακτικά, καύσιμα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία του τσιμέντου. Όταν το νερό ρέει μέσα από ρωγμές ή τους πόρους που υπάρχουν στο σκυρόδεμα, είναι πιθανό να διαλυθούν ορισμένα άλατα από το τσιμέντο ή τα αδράνη, εάν το υγρό περιβάλλον δεν είναι κορεσμένο στα ιόντα των αλάτων. Το ολικό ποσοστό βαρέων μετάλλων στο τσιμέντο είναι συνήθως μικρότερο από 0,1%, σύμφωνα με δεδομένα του Cem bureau.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο τσιμέντο παρουσιάζουν μεγάλο εύρος τιμών. Η τιμή της συγκέντρωσης εξαρτάται από τις πρώτες ύλες και τα καύσιμα.

Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων είναι εξαιρετικά μικρές, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως προς τη γνώση και την πρόβλεψη για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το φυσικό περιβάλλον.

Η βιομηχανία του τσιμέντου, μετά από πλήθος ερευνών που διεξάγει, έχει λόγους να πιστεύει ότι τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο τσιμέντο δεν προκαλούν καταστροφικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Παράλληλα, γίνονται δοκιμές αξιοποίησης της σκόνης που συγκρατείται στα φίλτρα από την παραγωγική διαδικασία μέσω ενσωμάτωσής της στο τσιμέντο, όπως προβλέπεται από τη σχετική νομοθεσία (EN 197), και έλεγχοι των επιπτώσεων της προσθήκης CKD στην κατασκευή και στο φυσικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, διεξάγονται συνεχώς πειράματα από ερευνητικά τμήματα με σκοπό την απόκτηση περισσότερης και βαθύτερης γνώσης σχετικά με τους μηχανισμούς απελευθέρωσης των βαρέων μετάλλων από το τσιμέντο, τη σκόνη αυτή (Cement Kiln Dust) και το σκυρόδεμα.

Οι ποσότητες των βαρέων μετάλλων που απελευθερώνονται έχουν μελετηθεί αρκετά, τόσο από ερευνητές όσο και από τη βιομηχανία του τσιμέντου, και πάντα βρίσκονταν μη μετρήσιμες ή σημαντικά χαμηλές. Ο λόγος είναι ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων στο νερό είναι χαμηλός.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---



## Τσιμέντο

Το **τσιμέντο (cement)** αποτελεί συνδετική ύλη, η οποία, με την κατάλληλη προεργασία, αποκτά συγκολλητικές ιδιότητες μεταξύ στερεών, ενώ η μάζα στερεοποιείται σταδιακά και γίνεται συμπαγής. Ο όρος τσιμέντο χρονολογείται από τους ρωμαϊκούς χρόνους. Είδη κονιών με συγκολλητικές ιδιότητες παρασκευάστηκαν πρώτα από θηραϊκή Γη και μείγμα ασβέστη και ηφαιστειακής τέφρας του Βεζούβιου.<sup>[1]</sup>

Το τσιμέντο αποτελεί υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτόκοκκο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμειχθεί σε κατάλληλη αναλογία με νερό και ανόργανα αδρανή, σκληρύνεται και πήζει λόγω χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτό. Παράγεται έτσι ένα υλικό μεγάλης αντοχής και σταθερότητας, που καλείται **σκυρόδεμα (concrete)**. Σε περίπτωση χρήσης χάλυβα στη μάζα του σκυροδέματος για λόγους ενίσχυσης σε κατασκευές, το υλικό καλείται **οπλισμένο σκυρόδεμα (reinforced concrete)**. Το αρχικό μίγμα του τσιμέντου με άμμο και νερό ονομάζεται **κονίαμα τσιμέντου (cement mortar)**.<sup>[2]</sup>

Στην Ελλάδα τέθηκε σε ισχύ το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 το 2001 για τη σύνθεση του τσιμέντου και τα είδη που προκύπτουν λόγω των διάφορων πρόσθετων συστατικών.<sup>[3]</sup> Σύμφωνα με απόφαση της Ε.Ε. από 1<sup>η</sup> Απριλίου 2001 κάθε εμπορεύσιμο τσιμέντο που παράγεται και κυκλοφορεί σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης θα πρέπει να φέρει σήμανση CE, να είναι τυποποιημένο και να είναι σύμφωνο με τα πρότυπα

- EN 197-1 Τσιμέντο – Μέρος 1 : «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα» και
- EN 197-2 Τσιμέντο – Μέρος 2 : «Αξιολόγηση συμμόρφωσης»<sup>[4]</sup>

Κάθε τσιμέντο που είναι σύμφωνο με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 ονομάζεται CEM τσιμέντο, αναμειγνύεται με αυστηρά καθορισμένη αναλογία με το νερό και τα αδρανή, ενώ οφείλει να πληροί προϋποθέσεις εργασιμότητας, χρόνου πήξης, αντοχών σε θλίψη και άλλων ιδιοτήτων.<sup>[2]</sup>

## Τσιμέντο Portland

Το **τσιμέντο Portland (Portland cement)** αποτελεί επίσης υδραυλική κονία. Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει από την υπό κατάλληλη

αναλογία ανάμιξη γύψου και κλίνκερ. Κλίνκερ είναι το προϊόν της έψησης πρώτων υλών (πετρωμάτων), με σύσταση κατά προσέγγιση 75% ασβεστολιθική, 20-25% αργιλοπυριτική και 0-5% βοηθητικές ύλες, σε θερμοκρασία 1380 – 1420 °C (θερμοκρασιακή περιοχή κλινκεροποίησης). Το τσιμέντο Portland χρειάζεται να πληροί διάφορες προδιαγραφές, εκτός από τη χημική του σύσταση<sup>[5]</sup>, όπως ο χρόνος πήξης<sup>[6]</sup>, η αντοχή του σε θραύση και κάμψη<sup>[7]</sup> (ως συνάρτηση των προδιαγραφών της λεπτότητάς του κατά Blaine<sup>[8]</sup>) και άλλες. Οι προδιαγραφές αυτές αναφέρονται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196.

Αναλυτικά, τα επιμέρους τμήματα του προτύπου είναι τα ακόλουθα.

- EN 196-1 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 1 : Προσδιορισμός αντοχών
- EN 196-2 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 2 : Χημική ανάλυση τσιμέντου
- EN 196-3 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 3 : Προσδιορισμός χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου
- EN 196-6 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 6 : Προσδιορισμός της λεπτότητας – Μέθοδος Blaine

## Ορυκτολογική σύσταση

Οι ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ δίνουν τη δυνατότητα σχηματισμού προϊόντων ενυδάτωσης στο τσιμέντο Portland, τα οποία με τη σειρά τους προσδίδουν σε αυτό υδραυλικές ιδιότητες. Υδραυλικές χαρακτηρίζονται οι ιδιότητες των υλικών να σχηματίζουν σταθερές ένυδρες ενώσεις παρουσία νερού, να σκληρύνονται και να παραμένουν σκληρές και συμπαγείς, χωρίς την παρουσία αέρα, ακόμα και μέσα στο νερό. Οι ένυδρες ενώσεις αυξάνουν με την πάροδο του χρόνου τη συνοχή και την αντοχή του υλικού.

Οι ορυκτολογικές φάσεις αυτές είναι το πυριτικό διασβέστιο ( $C_2S$ ) (βελίτης) και το πυριτικό τριασβέστιο ( $C_3S$ ) (αλίτης), τα οποία αποτελούν τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ και αποτελούν περίπου τα 2/3 της μάζας του, αλλά και το αργιλικό τριασβέστιο ( $C_3A$ ) και το σιδηραργιλικό τετρασβέστιο ( $C_4AF$ ) (αλουμινοφερρίτης).

Οι παραπάνω συντμήσεις των ορυκτολογικών φάσεων αναφέρονται στις ακόλουθες χημικές ενώσεις.

Πίνακας 1. Συντμήσεις ορυκτολογικών φάσεων

<b>C = CaO</b>	<b>S = SiO<sub>2</sub></b>
<b>A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>

Επομένως, οι χημικοί τύποι των προαναφερθέντων ορυκτολογικών φάσεων είναι αυτοί που αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 2. Χημικοί τύποι ορυκτολογικών φάσεων κλίνκερ

<b>C<sub>2</sub>S = 2 CaO · SiO<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>S = 3 CaO · SiO<sub>2</sub></b>
<b>C<sub>3</sub>A = 3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>AF = 4 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>

Η αναλογία των ορυκτολογικών φάσεων δεν υποδεικνύεται αυστηρά και άμεσα από τα ευρωπαϊκά πρότυπα. Ωστόσο, υπάρχουν αμερικάνικα πρότυπα που ορίζουν την ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ. Η κατά προσέγγιση ποσοστιαία σύσταση κατά ASTM για κάθε τύπο τσιμέντου παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3. Ποσοστά ορυκτολογικών φάσεων κατά ASTM

	<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>
<b>Τύπος I</b>	45-55	20-30	8-12	6-10
<b>Τύπος II</b>	40-50	25-35	5-7	6-10
<b>Τύπος III</b>	50-65	15-25	8-14	6-10
<b>Τύπος IV</b>	≤35	≥40	≤7	
<b>Τύπος V</b>	40-50	25-35	0-4	10-20

## Κύρια συστατικά του τσιμέντου

- **Κλίνκερ τσιμέντου Portland, K**

Αποτελείται από τις ορυκτολογικές φάσεις που προαναφέρθηκαν, ενώ η αναλογία  $\text{CaO/SiO}_2$  δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 2. Επίσης, περιέχει μικρές ποσότητες από διάφορα στοιχεία και οξείδια. Για το  $\text{MgO}$  αναφέρεται ότι το ποσοστό του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5%.

- **Σκωρία υψικαμίνων (blast furnace slag), S**

Πρόκειται για μη μεταλλικό υλικό με ποζολανικές και λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες, το οποίο προκύπτει από συνθήκες τήξης του σιδήρου στις υψικαμίνους. Αποτελείται από πυριτικές και αργιλοπυριτικές ενώσεις του ασβεστίου και άλλων οξειδίων. Η προσθήκη κοκκοποιημένης σκωρίας υψικαμίνου προκαλεί μείωση του ποσού της εκλυόμενης θερμότητας, μείωση της συρρίκνωσης και μικρότερη πρόσληψη νερού. Επιπλέον, αυξάνει την ανθεκτικότητα του τσιμέντου σε θεϊκά ιόντα.

- **Ποζολανικά υλικά, P, Q**

Διακρίνονται στις φυσικές ποζολάνες (P) και στις φυσικές ψημένες ποζολάνες (Q) και πρόκειται για φυσικά υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, πυριτικής ή αργιλοπυριτικής σύστασης, που δεν παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες. Οι ποζολάνες προστίθενται στα τσιμέντα με σκοπό να μειώσουν τη θερμότητα ενυδάτωσης και να αυξήσουν την αντοχή τους σε διάβρωση.

- **Ιπτάμενες τέφρες (fly ash), V, W**

Η ιπτάμενη τέφρα προκύπτει από την καύση του άνθρακα σε κλιβάνους και λαμβάνεται ηλεκτροστατικά ή με μηχανική κατακρήμνιση των αιωρούμενων σωματιδίων στα καυσαέρια. Είναι είτε πυριτικής σύστασης (V), είτε ασβεστούχες (W) και προέρχονται από την καύση γαιανθράκων και λιγνιτών. Οι πρώτες έχουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ οι δεύτερες έχουν επιπλέον αξιοσημείωτες υδραυλικές ιδιότητες. Η ιπτάμενη τέφρα πρέπει να περιέχει δραστικό οξείδιο του πυριτίου σε ελάχιστο ποσοστό 25% κατά μάζα.

- **Ψημένος σχιστόλιθος (burnt shale), T**

Προκύπτει από πύρωση του oil shale σε θερμοκρασία 800 °C και εμφανίζει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες, οι οποίες γίνονται έντονες όταν ο ψημένος σχιστόλιθος είναι λεπτοαλεσμένος. Προβληματικό μπορεί να φανεί το υψηλό ποσοστό του σε  $\text{SO}_3$ .

- **Ασβεστόλιθος, L, LL**

Χρησιμοποιείται και για δευτερεύον συστατικό (filler) σε ποσοστό μέχρι 5%, αλλά και ως κύριο συστατικό αρκεί να πληροί τις προδιαγραφές σε περιεχόμενο CaCO<sub>3</sub>, TOC και άργιλο.

- **Πυριτική παιπάλη (silica fume), D**

Παράγεται ως υποπροϊόν σε καμίνοους ηλεκτρικού τόξου και παρουσιάζει εξαιρετική λεπτότητα. Έχει ελάχιστη περιεκτικότητα σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου 85% κατά μάζα. Είναι το μόνο συστατικό από τα παραπάνω που οριοθετείται το ποσοστό της στο 10% και οφείλει να πληροί προϋποθέσεις ειδικής επιφάνειας και απώλειας πύρωσης.

## Παραγωγική διαδικασία τσιμέντου

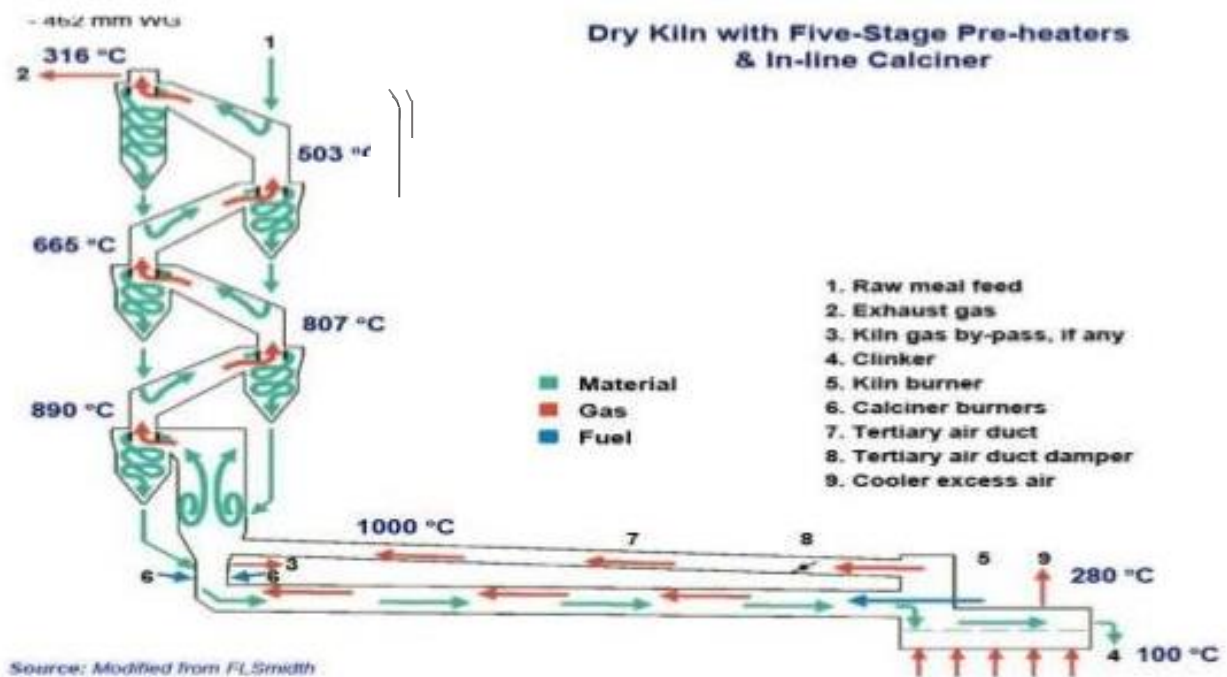
Στο πρώτο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου γίνεται η εξόρυξη των πρώτων υλών, συνήθως με τη χρήση εκρηκτικών και εκσκαφών. Στη συνέχεια, γίνεται θραύση προς σχηματισμό κομματιών πετρωμάτων μικρότερης διαμέτρου (συνήθως μέχρι 30 mm). Οι πρώτες ύλες ποικίλουν σημαντικά και είναι ιδιαίτερα ανομοιογενείς ως προς τη χημική τους σύσταση και την κοκκομετρία.<sup>[9],[10]</sup>

Τα μητρικά πετρώματα μεταφέρονται σε σωρούς απόθεσης, όπου γίνεται προομογενοποίηση και ανάμειξη των διαφορετικών πετρωμάτων. Η σωστή προομογενοποίηση και, στη συνέχεια, η ομογενοποίηση διασφαλίζουν την ποιότητα του τσιμέντου που θα παραχθεί. Κατόπιν, οι πρώτες ύλες τροφοδοτούνται σε μύλους άλεσης για περαιτέρω μείωση της κοκκομετρίας. Στους μύλους, εκτός από άλεση, λαμβάνει χώρα και ξήρανση μέσω των θερμών αερίων που εκλύονται από τους κλιβάνους. Το προϊόν της άλεσης που προκύπτει από τους μύλους λέγεται **φαρίνα**. Η φαρίνα οδηγείται εκ νέου σε σιλό ώστε να γίνει η ομογενοποίηση.<sup>[9],[10]</sup>

Το επόμενο στάδιο είναι η έψηση και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Η φαρίνα οδηγείται στον προθερμαντή όπου αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία της μέσω θερμών αερίων του κλιβάνου κατ'αντιρροή, καθώς αυτή διέρχεται από μία σειρά κυκλώνων, όπως φαίνεται στην

εικόνα. Η προθέρμανση διευκολύνει και επιταχύνει τις χημικές μετατροπές που πρόκειται να γίνουν κατά την έψηση.<sup>[9],[10]</sup>

## General Layout of Preheater



Εικόνα 1. Σύστημα προθέρμανσης και έψησης φαρίνας<sup>[69]</sup>

Η προθερμασμένη φαρίνα αποτελεί την τροφοδοσία του περιστροφικού κλιβάνου (ή περιστροφικής καμίνου, rotary kiln), στο εσωτερικό του οποίου αναπτύσσονται θερμοκρασίες πάνω από 1000 °C. Η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά κατά μήκος του κλιβάνου. Οι περιστροφικοί κλιβανοί είναι οριζόντιοι κύλινδροι με μικρή κλίση, μήκος μέχρι και 180 μέτρα και διάμετρο 3 έως 6 μέτρα, ενώ είναι επενδεδυμένοι στο εσωτερικό με πυρίμαχα τούβλα.<sup>[9],[10]</sup>

Η φλόγα, περιοχή στην οποία γίνεται η καύση του καυσίμου, βρίσκεται στην έξοδο του κλιβάνου. Εκεί επιτυγχάνεται και η υψηλότερη θερμοκρασία. Κοντά στην έξοδο του κλιβάνου προκύπτει το προϊόν της έψησης, σε θερμοκρασιακό εύρος 1380 – 1420 °C, το οποίο καλείται **κλίνκερ**.<sup>[9],[10]</sup>

Το κλίνκερ που εξέρχεται από την κάμινο φέρει πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας, τα οποία απάγονται με ροή αέρα ψύχοντας το κλίνκερ και αξιοποιώντας τη θερμότητα αυτή για την προθέρμανση της φαρίνας. Η διαδικασία της καθαρής ψύξης του κλίνκερ είναι σημαντική και καθοριστική για τις μετέπειτα ιδιότητες του τσιμέντου, με σημαντική παράμετρο το ρυθμό ψύξης. Η ταχύτητα, με άλλα λόγια, ψύξης καθορίζει το μέγεθος των κρυστάλλων και την ισορροπία μεταξύ των ορυκτολογικών φάσεων.



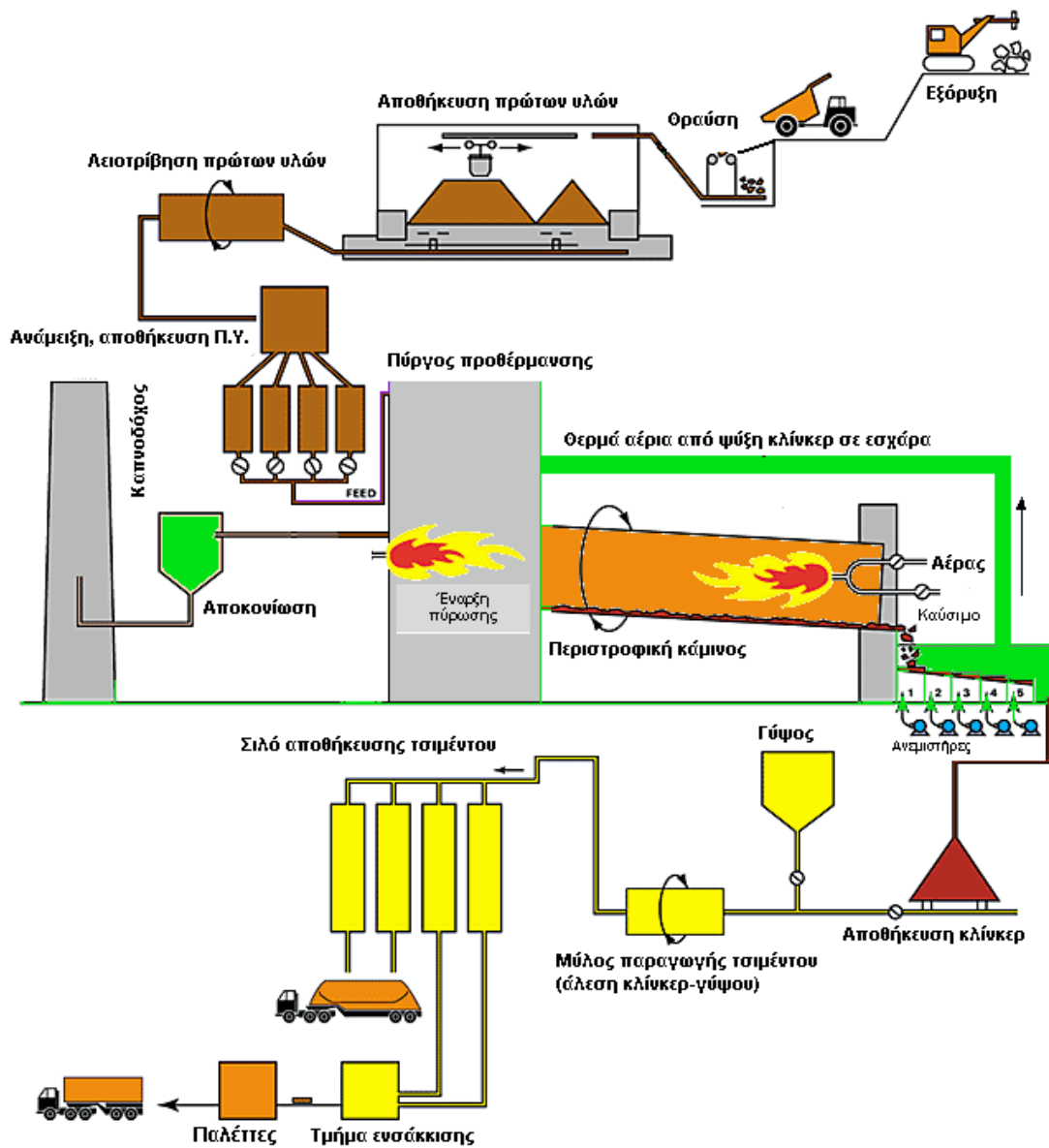
Εικόνα 2. Περιστροφικός κλιβανός τσιμεντοβιομηχανίας<sup>[10]</sup>

Η συνολικά προαναφερθείσα διαδικασία μπορεί να γίνει με την υγρή ή με την ξηρή μέθοδο. Η υγρή μέθοδος πλεονεκτεί ως προς τον καλύτερο χημικό έλεγχο, αλλά παρουσιάζει το μειονέκτημα του υψηλότερου κόστους και των υψηλότερων ενεργειακών απαιτήσεων.<sup>[11]</sup>

Το κλίνκερ μετά την έψηση έχει τη μορφή σφαιριδίων, τα οποία απαιτούν ψύξη και, στη συνέχεια, θραύση προς σχηματισμό κομματιών μικρότερου μεγέθους. Το θραυσμένο κλίνκερ συναλέθεται σε μύλους με γύψο και, κατά περίπτωση, με μερικά ακόμα φυσικά ή τεχνητά υλικά με αυστηρά καθορισμένη αναλογία. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτουν οι διάφοροι τύποι τσιμέντου. Η γύψος είναι απαραίτητη για τον καθορισμό των χρόνων πήξης του τσιμέντου.

Το τσιμέντο πλέον είναι έτοιμο προς χρήση χύδην ή αφού συσκευαστεί σε σακιά.

Η παρακάτω εικόνα παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας.



Εικόνα 3. Διάγραμμα ροής διεργασιών παραγωγής τσιμέντου



## Κατηγορίες τσιμέντων

Το πρότυπο EN 197 – 1 προβλέπει 5 τύπους τσιμέντων:

- CEM I, τσιμέντο Portland
- CEM II, σύνθετα τσιμέντα Portland
- CEM III, σκωριοτσιμέντα
- CEM IV, ποζολανικά τσιμέντα
- CEM V, σύνθετα τσιμέντα<sup>[12]</sup>

Οι κυριότεροι τύποι τσιμέντου φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4. Τύποι κοινών τσιμέντων σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1

Τύπος	Ονομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτ. συστ.
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	
<b>ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND**</b>											
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND</b>											
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35		
II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35		
II/A-M	80-94	6-20									0-5
II/B-M	65-79	21-35									
<b>ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>											
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	
<b>ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>											
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-	0-5
	IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-	
<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>											
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	16-30			-	-	-	0-5
	V/B	20-39	31-50	-	31-50			-	-	-	

Το τσιμέντο κατατάσσεται ακόμα με βάση την αντοχή του σε θλίψη. Για κάθε κατηγορία ορίζεται το κατώτατο ή ανώτατο όριο αντοχής. Με βάση αυτή την κατηγοριοποίηση ορίζονται οι ιδιότητες του αρχικού χρόνου πήξης και της διόγκωσης. Οι κατηγορίες των τσιμεντών φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.<sup>[4]</sup>

Πίνακας 5. Κατηγορίες μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων κατά EN 197-1

Κατηγορία – αντοχής	Αντοχή σε θλίψη (MPa = N/mm <sup>2</sup> )			Αρχικός χρόνος πήξης (min)	Διόγκωση (διαστολή) (min)
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
<b>32.5 N</b>	-	≥16.0	≥32.5	≤52.5	≤10
<b>32.5 R</b>	≥10.0	-			
<b>42.5 N</b>	≥10.0	-	≥42.5	≤62.5	
<b>42.5 R</b>	≥20.0	-			
<b>52.5 N</b>	≥20.0	-	≥52.5	-	
<b>52.5 R</b>	≥30.0	-			

Ο χαρακτηρισμός N αναφέρεται σε κανονικής πήξης τσιμέντο, ενώ ο χαρακτηρισμός R υποδεικνύει τσιμέντο ταχείας πήξης.

### Χαρακτηριστικές ιδιότητες τσιμεντών

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των τσιμεντών διακρίνονται σε χημικές, φυσικές και μηχανικές. Στις χημικές ιδιότητες ανήκουν η περιεκτικότητα σε ορισμένα συστατικά, η απώλεια πύρωσης (LOI) και το ποσοστό των θεικών ιόντων. Παράδειγμα φυσικής ιδιότητας είναι η λεπτότητα και η ειδική επιφάνεια (Blaine) του τσιμέντου, ο αρχικός και τελικός χρόνος πήξης και η σταθερότητα όγκου, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες περιλαμβάνουν την αντοχή σε θλίψη και την αντοχή σε κάμψη.

#### ▪ Χημικές απαιτήσεις

Σύμφωνα με το πρότυπο 196-2, προσδιορίζονται τα όρια της χημικής συμπεριφοράς για κάθε τύπο τσιμέντου και κάθε κατηγορία αντοχής. Για την πλειονότητα των ειδών τσιμέντου ορίζεται ως μέγιστη απώλεια πύρωσης και μέγιστο αδιάλυτο υπόλειμμα 5%, μέγιστη περιεκτικότητα σε

θειικά ιόντα 3,5 ή 4%, ανάλογα με το είδος του τσιμέντου, μέγιστη περιεκτικότητα σε χλωριόντα 0,1% και μέγιστο αδιάλυτο υπόλειμμα 5%.<sup>[5]</sup> Οι χημικές απαιτήσεις βρίσκονται συγκεντρωμένες στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6. Χημικές απαιτήσεις κατά EN 196-2

Ιδιότητες	Πρότυπο δοκιμής	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχής	Απαιτήσεις <sup>α)</sup>
Απώλεια πύρωσης	ΕΛΟΤ EN196-2	CEM I CEM III	όλες	≤ 5,0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	ΕΛΟΤ EN196-2 <sup>β)</sup>	CEM I CEM III	όλες	≤ 5,0%
Περιεκτικότητα σε θειικά (ως SO <sub>3</sub> )	ΕΛΟΤ EN 196-2	CEM I CEM II <sup>γ)</sup>	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤ 3,5%
		CEM IV CEM V	42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤ 4,0%
		CEM III <sup>δ)</sup>	όλες	
Περιεκτικότητα σε χλωριόντα	ΕΛΟΤ EN 196-21	όλοι <sup>ε)</sup>	όλες	≤ 0,10% <sup>στ)</sup>
Ποζολανική ιδιότητα	ΕΛΟΤ EN 196-5	CEM IV	όλες	ικανοποιεί την δοκιμή

<sup>α)</sup> Οι απαιτήσεις δίνονται ως ποσοστό κατά μάζα του τελικού τσιμέντου

<sup>β)</sup> Προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος σε υδροχλωρικό οξύ και ανθρακικό νάτριο

<sup>γ)</sup> Το τσιμέντο τύπου CEM II / B-T μπορεί να περιέχει έως 4,5 % θειικά σε όλες τις κατηγορίες αντοχής

<sup>δ)</sup> Το τσιμέντο τύπου CEM III/ C μπορεί να περιέχει έως 4,5 % θειικά.

<sup>ε)</sup> Το τσιμέντο τύπου CEM III μπορεί να περιέχει περισσότερο από 0,10 % χλωριόντα αλλά στην περίπτωση αυτή η μέγιστη περιεκτικότητα σε χλωριόντα πρέπει να αναγράφεται στην συσκευασία ή/και το δελτίο παράδοσης

<sup>στ)</sup> Για προεντεταμένες εφαρμογές τα τσιμέντα μπορούν να παραχθούν σύμφωνα με μία χαμηλότερη απαίτηση. Στην περίπτωση αυτή η τιμή 0,10% πρέπει να αντικατασταθεί από αυτή τη μικρότερη τιμή που πρέπει να αναγράφεται στο δελτίο παράδοσης.

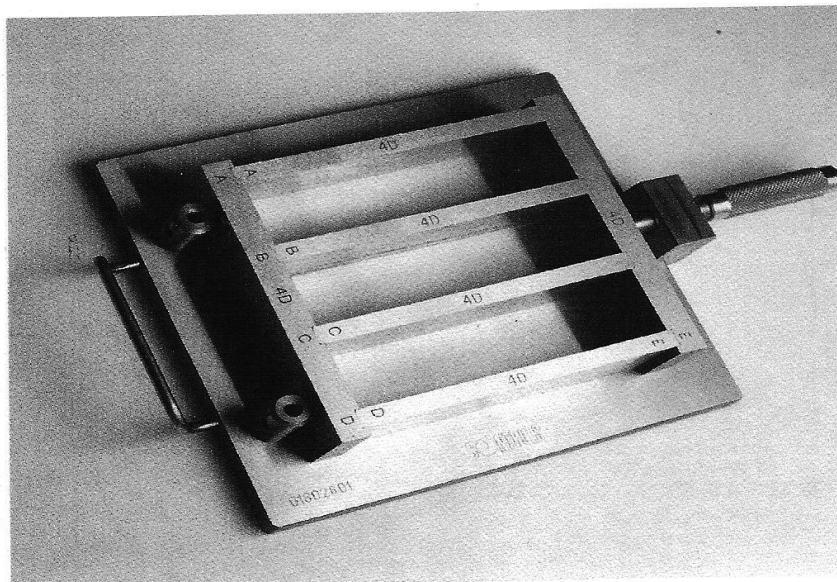
#### ▪ Φυσικές απαιτήσεις

Οι φυσικές απαιτήσεις προσδιορίζουν το χρόνο πήξης (αρχικό και τελικό) με χρήση της συσκευής Vicat μέσω διείδυσης μίας βελόνας στον τσιμεντοπολτό, καθώς και τη μέγιστη επιτρεπόμενη διόγκωση.<sup>[6]</sup> Οι οριακές τιμές και οι κατηγορίες που προκύπτουν φαίνονται στον παραπάνω πίνακα. Η σταθερότητα όγκου προσδιορίζεται από αντίστοιχη δοκιμή μέσω της σχετικής κίνησης δύο βελόνων.<sup>[6]</sup>

Εξαιρετικής σημασίας και καθοριστική ιδιότητα του τσιμέντου είναι η ειδική επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια κατά Blaine ορίζεται από το EN 196-6.<sup>[8]</sup> Η αρχή λειτουργίας για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας περιλαμβάνει τη συμπίεση ορισμένης ποσότητας τσιμέντου με ειδικό έμβολο και τη ροή αέρα διαμέσου του πεπιεσμένου τσιμέντου. Καταγράφεται ο χρόνος ροής μέχρι την εξίσωση της στάθμης του υγρού ελέγχου με ορισμένες χαραγές και η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται τελικά μέσω μίας μαθηματικής σχέσης μεταξύ του πορώδους του τσιμέντου, του ειδικού του βάρους και του μετρούμενου χρόνου.

- **Μηχανικές απαιτήσεις**

Οι μηχανικές απαιτήσεις σχετίζονται με την αντοχή του τσιμέντου σε θλίψη και σε κάμψη. Τα ελάχιστα και μέγιστα όρια παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα. Για τη δοκιμή κατασκευάζονται δοκίμια διαστάσεων 4x4x16 cm και χρησιμοποιείται ειδική συσκευή με επιβολή τάσης, σημειακά ή σε όλη την επιφάνεια, όπως αυτή ορίζεται από το πρότυπο EN 196-1.<sup>[7]</sup> Τα δοκίμια παρασκευάζονται από 1 μέρος τσιμέντου, ½ μέρος νερού και 3 μέρη πρότυπης άμμου. Οι δοκιμές γίνονται σε 1, 2, 7 και 28 ημέρες μετά την παρασκευή και το καλούπωμα των δοκιμίων.



Εικόνα 4. Μήτρα παρασκευής δοκιμίων τσιμέντου 4x4x16 cm

## Σκυρόδεμα

**Σκυρόδεμα (concrete)** καλείται το υλικό που προκύπτει από ανάμιξη τσιμέντου, αδρανών και νερού σε κατάλληλη αναλογία, το οποίο αναπτύσσει ιδιότητες μετά τη σκλήρυνση της πάστας τσιμέντου – νερού.<sup>[1]</sup>

Τόσο σε διεθνές, όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, η παρασκευή και οι ιδιότητες του σκυροδέματος διέπονται από πλήθος κανονισμών και προτύπων. Στη Ελλάδα επιπλέον βρίσκεται σε ισχύ από το 1985 ο Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος (Κ.Τ.Σ.)<sup>[13]</sup>, του οποίου τελευταία αναθεώρηση είναι σε εξέλιξη το 2015, με δημόσια διαβούλευση που έληξε στις 31/3/2015.

### Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες του σκυροδέματος είναι το τσιμέντο, στο οποίο έχει γίνει εκτενής αναφορά, τα αδρανή και το νερό.

### Αδρανή

Ως αδρανή υλικά ορίζονται όλα τα υλικά που δεν αντιδρούν με το τσιμέντο και το νερό ή μεταξύ τους και τα οποία πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις αντοχής, πρόσφυσης με την τσιμεντοκονία, χημικής συμπεριφοράς και κοκκομετρίας. Τα αδρανή του σκυροδέματος πρέπει να είναι σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12620.<sup>[14]</sup> Αποτελούν το 75-80% του συνολικού βάρους του σκυροδέματος και το 60-75% του όγκου του. Τα αδρανή μπορεί να είναι φυσικής προέλευσης ή τεχνητά και βιομηχανικά παραπροϊόντα, ενώ υπάρχουν και τα ανακυκλωμένα αδρανή. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των αδρανών είναι η αντίστασή τους στη διάδοση και ανάπτυξη μικρορηγματώσεων.

Τα αδρανή κατηγοριοποιούνται με βάση το βάρος, τη χρήση και το μέγεθος των κόκκων. Από την τελευταία κατηγοριοποίηση προκύπτουν τα λεπτόκοκκα (άμμος) και τα χονδρόκοκκα (χαλίκι, γαρμπίλι, ρυζάκι). Επιπλέον, σημαντικό γνώρισμα των αδρανών είναι ο δείκτης πλακοειδούς, ο οποίος υποδεικνύει πόσο πεπλατυσμένα ή επιμηκυμένα είναι τα αδρανή.

## Νερό

Το νερό είναι απαραίτητο για την παρασκευή του σκυροδέματος, καθώς αποτελεί ένα από τα ενεργά συστατικά, αλλά και επειδή είναι η ουσία που ενεργοποιεί το τσιμέντο και του αποδίδει υδραυλικές ιδιότητες, μέσα από μία σειρά αντιδράσεων που πυροδοτεί. Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1008<sup>[15]</sup> αφορά στο νερό ανάμιξης, το διακρίνει σε κατηγορίες και ορίζει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε χλωριόντα, θειικά ιόντα και αλκάλια.

Μεγάλη σημασία έχει για τη συνοχή και την αντοχή του σκυροδέματος ο λόγος νερού προς τσιμέντο (w/c). Συνήθως, ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 0,6-0,7, αλλά ποικίλει κατά περίπτωση (παραδείγματος χάρη, σκυρόδεμα μειωμένης υδατοπερατότητας απαιτεί μέγιστο λόγο w/c ίσο με 0,50 ή 0,58, ενώ κατασκευή από σκυρόδεμα μέσα σε θαλασσινό νερό απαιτεί ενδεχομένως ακόμα μικρότερη αναλογία νερού – τσιμέντου). Επιπλέον, αυξημένος λόγος νερού προς τσιμέντο μειώνει σημαντικά τη θλιπτική αντοχή του δοκιμίου. Η τιμή του λόγου w/c ορίζεται από τον Κ.Τ.Σ..

## Πρόσθετα

Τα πρόσθετα (admixtures) του σκυροδέματος είναι ουσίες σε υγρή μορφή ή σε μορφή κόνεως, οι οποίες προστίθενται κατά τη σκυροδέτηση σε μικρές ποσότητες με σκοπό να επηρεάσουν τις ιδιότητες του φρέσκου ή του σκληρυμένου σκυροδέματος με φυσικό ή χημικό τρόπο. Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 934-2<sup>[16]</sup> αφορά στα πρόσθετα σκυροδέματος. Ανάλογα με τη δράση τους διακρίνονται στις εξής ευρύτερες κατηγορίες:

- Ρευστοποιητές / Μειωτές νερού
- Επιβραδυντές
- Αερακτικά
- Επιταχυντές (πήξης / σκλήρυνσης)
- Πρόσθετα συγκράτησης νερού
- Ρυθμιστές ιξώδους

## Κατηγορίες σκυροδέματος

Σύμφωνα με τον Κ.Τ.Σ. (αναθεώρηση του 2015), ορίζονται οι ακόλουθες κατηγορίες αντοχής, όπως αυτές απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7. Κατηγορίες σκυροδέματος ως προς την αντοχή

Κατηγορία σκυροδέματος	Αντοχή κυλινδρικού δοκιμίου (MPa)	Αντοχή κυβικού δοκιμίου (MPa)
<b>C8/10</b>	8	10
<b>C12/15</b>	12	15
<b>C16/20</b>	16	20
<b>C20/25</b>	20	25
<b>C25/30</b>	25	30
<b>C30/37</b>	30	37
<b>C35/45</b>	35	45
<b>C40/50</b>	40	50
<b>C45/55</b>	45	55
<b>C50/60</b>	50	60
<b>C55/67</b>	55	67
<b>C60/75</b>	60	75
<b>C70/85</b>	70	85
<b>C80/95</b>	80	95
<b>C90/105</b>	90	105
<b>C100/115</b>	100	115

Ο πρώτος αριθμός κάθε κατηγορίας ορίζει την αντοχή (σε MPa) κυλινδρικού δοκιμίου διαμέτρου 15 cm και ύψους 30 cm, ενώ ο δεύτερος αναφέρεται στην αντοχή κυβικού δοκιμίου ακμής 15 cm.

Επιπλέον, εκτός από την αντοχή, γίνεται κατηγοριοποίηση του σκυροδέματος και σύμφωνα με την κάθιση. Η κάθιση είναι το μέτρο της εργασιμότητας που εκφράζεται με τη μέτρηση της μείωσης του ύψους μιας κωνοειδούς στήλης νωπού σκυροδέματος, όταν απομακρυνθεί το κωνικό καλούπι από το οποίο μορφοποιήθηκε.



Εικόνα 5. Δοκιμή κάθισης <sup>[17]</sup>

Οι κατηγορίες κάθισης απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8. Κατηγορίες σκυροδέματος ως προς την αντοχή

Κατηγορία κάθισης	Κάθιση (mm)
<b>S1</b>	10-40
<b>S2</b>	50-90
<b>S3</b>	100-150
<b>S4</b>	160-210
<b>S5</b>	≥220



## Ιδιότητες σκυροδέματος

### ▪ Εργασιμότητα

Με τον όρο εργασιμότητα (workability) εκφράζεται η ευκολία με την οποία μπορεί να μεταφερθεί, να διαστρωθεί και να συμπυκνωθεί το σκυρόδεμα.<sup>[1]</sup> Η εργασιμότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις ρεολογικές ιδιότητες του σκυροδέματος, δηλαδή τη ρευστότητα, την πλαστικότητα, τη συνοχή και τη συμπυκνωσιμότητα. Γενικά, η εργασιμότητα αυξάνεται, όσο αυξάνεται το νερό ανάμιξης, δηλαδή ο λόγος w/c.

Η εργασιμότητα δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα, ωστόσο ένας τυποποιημένος τρόπος εκτίμησης της εργασιμότητας είναι η δοκιμή μέτρησης της κάθισης, όπως αυτή περιεγράφηκε παραπάνω.

Μία άλλη εργαστηριακή δοκιμή είναι αυτή της εξάπλωσης. Εξάπλωση είναι ένα μέτρο εργασιμότητας που εκφράζεται με τη μέση διάμετρο σε cm που αποκτά μια κωνική στήλη νωπού σκυροδέματος, η οποία μορφώθηκε επάνω στην τράπεζα εξαπλώσεως, έπειτα από ορισμένο αριθμό αναπηδήσεων της τράπεζας.<sup>[17]</sup>

### ▪ Αντοχές

Η αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη αποτελεί εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα. Για τη δοκιμή κατασκευάζονται δοκίμια, κυλινδρικά ή κυβικά, ορισμένων διαστάσεων και τους ασκείται φορτίο με συγκεκριμένο ρυθμό από εργαστηριακή πρέσα, μέχρι τη ρήξη του δοκιμίου. Η αντοχή του σκυροδέματος εξαρτάται από δύο κυρίως παράγοντες: το λόγο νερού προς τσιμέντο και το βαθμό συμπύκνωσης.<sup>[1]</sup>

### ▪ Πορώδες

Το πορώδες είναι το σύνολο των κοιλοτήτων που έχουν εγκλωβίσει αέρα ή νερό στη μάζα του σκυροδέματος. Οι πόροι μπορεί να οφείλονται στα αδρανή, στον εγκλεισμό φυσαλίδων, στα κενά που δημιουργούνται μετά την εξάτμιση του νερού, σε κοιλοότητες μεταξύ της τσιμεντοκονίας και των αδρανών λόγω κακής πρόσφυσης, σε κοιλοότητες λόγω κακής συμπύκνωσης και σε μικρορηγματώσεις.

- **Διαπερατότητα**

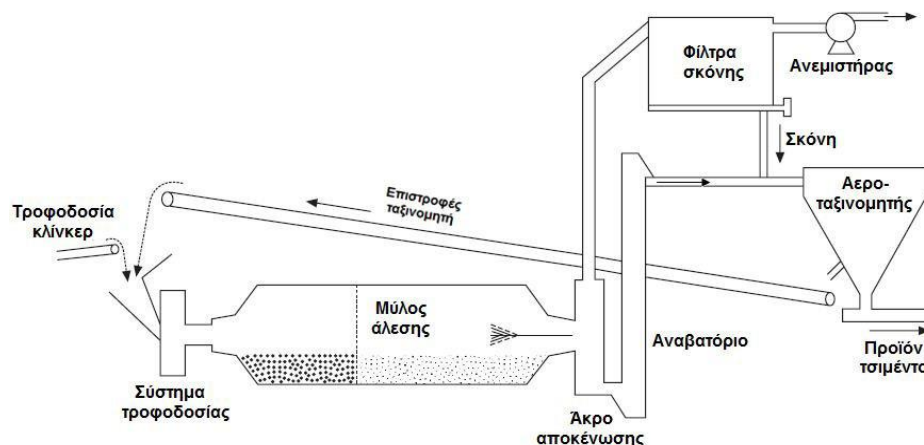
Η διαπερατότητα του σκυροδέματος εξαρτάται από παράγοντες, όπως η σύσταση του αναμίγματος, η περιεκτικότητα σε τσιμέντο, ο λόγος νερού προς τσιμέντο, το πορώδες, ο βαθμός συμπύκνωσης, η συντήρηση της κατασκευής και η ύπαρξη ρωγμών.

- **Ανθεκτικότητα**

Η ανθεκτικότητα (durability) αποτελεί έννοια γενική και αναφέρεται στη διατήρηση της αντοχής και της λειτουργικότητας του σκυροδέματος στην κατασκευή και στην αντίστασή του στα φαινόμενα φθοράς, που προκαλούνται από την επαφή με το περιβάλλον.

## Cement Kiln Dust (CKD)

Ένας τεράστιος όγκος σκόνης τσιμεντοκλιβάνων (Cement Kiln Dust, CKD) παράγεται κάθε χρόνο από τις εργοστασιακές μονάδες της τσιμεντοβιομηχανίας ως αποτέλεσμα της παραγωγικής διαδικασίας. Η σκόνη αυτή προέρχεται από την άλεση πρώτων υλών, από την άλεση του κλίνκερ, από τον προθερμαντή, από την περιστροφική κάμινο και από τις διαδικασίες ενσάκκισης και φόρτωσης του τσιμέντου.<sup>[4]</sup> Παράδειγμα διάταξης που συμπεριλαμβάνει φίλτρο παγίδευσης σκόνης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 6. Συμβατικό κύκλωμα λειοτρίβησης (άλεσης) κλίνκερ

Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της σκόνης, η οποία συχνά περιέχει σημαντικές ποσότητες πτητικών συστατικών, είτε εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, είτε συλλέγεται για περαιτέρω διάθεση, γεγονός το οποίο συνεπάγεται κάποια περιβαλλοντική επιβάρυνση και οικονομική ζημιά λόγω της ποσότητας ύλης που δεν εκμεταλλεύεται, αλλά και λόγω της οικονομικής και ενεργειακής επιβάρυνσης για τη συλλογή και διάθεση της σκόνης.

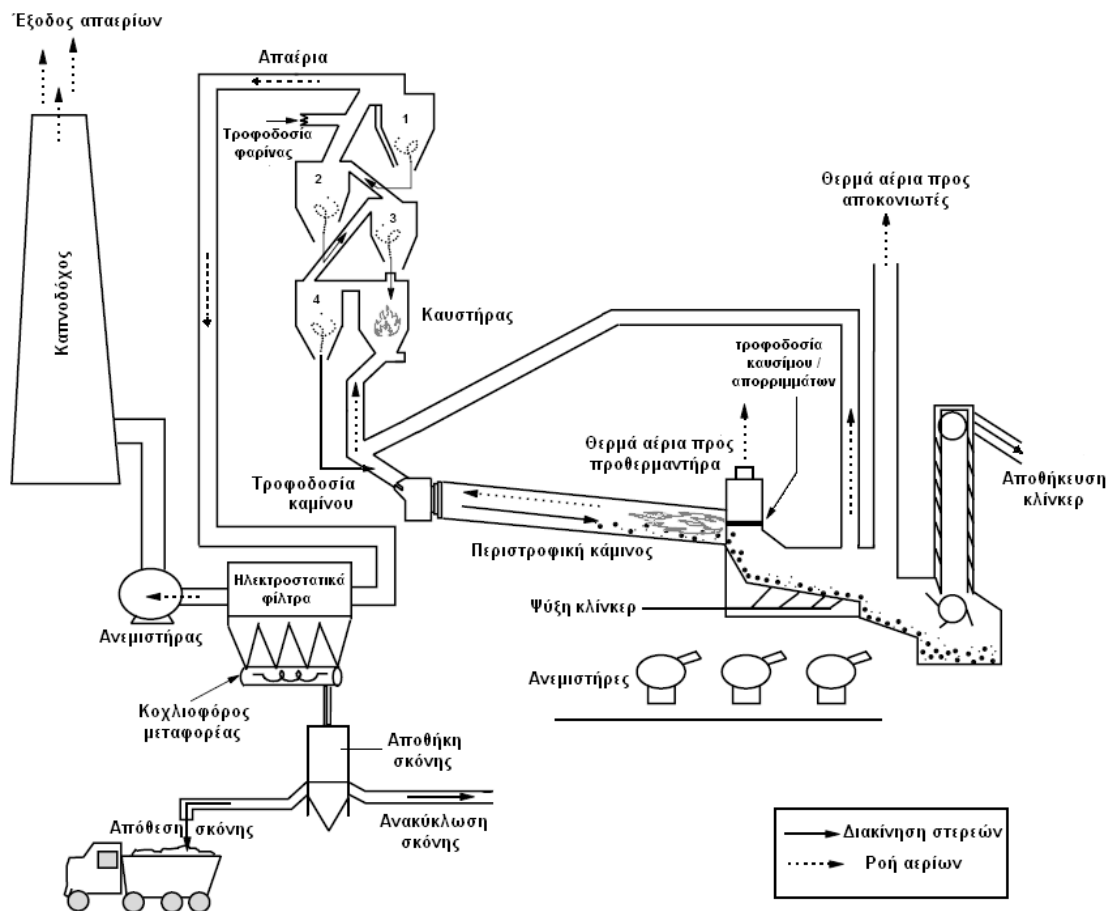
Χαρακτηριστικό της σκόνης που εκλύεται από τους κλιβάνους είναι η μεγάλη λεπτότητα που παρουσιάζει. Η σκόνη αποτελείται μίγμα τροφοδοσίας που δεν έχει αντιδράσει και έχει μερικώς ασβεστοποιηθεί, τελικού προϊόντος και τέφρας. Συνήθως περιέχει ορισμένα συστατικά (μέταλλα, αλκάλια, χλωριούχες & θειούχες ενώσεις και άλλα), τα οποία πτητικοποιούνται στις θερμοκρασίες λειτουργίας του κλιβάνου ή σε άλλα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Η σκόνη ανακυκλοφορεί και εμποδίζει χημικά, μέσω της συσσώρευσης αλάτων, την παραγωγική διαδικασία. Ωστόσο, η ανακυκλοφορία σε ορισμένες περιπτώσεις δεν μπορεί να είναι αέναη διότι αυτό μπορεί να επιβαρύνει τη λειτουργία του κλιβάνου, μέσω συσσώρευσης πτητικών συστατικών στα διάφορα στάδια της παραγωγής, όπως στα φίλτρα, στους κυκλώνες του προθερμαντή και στον κλίβανο, αλλά και τις εκπομπές. Επιπρόσθετα, τα ποσοστά των αλκαλίων, χλωρίου και θείου στο τσιμέντο πρέπει να παραμένουν σε επιθυμητά επίπεδα, ώστε να αποφευχθούν ανεπιθύμητες αντιδράσεις στο σκυρόδεμα.

Η ανάγκη συλλογής και διαχείρισης της σκόνης είναι επιτακτική. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων, σακκόφιλτρων και μηχανικών διατάξεων συλλογής.

Η σκόνη αποκονίωσης περιστροφικών καμίνων συλλέγεται σε ηλεκτρόφιλτρα ή σε σακκόφιλτρα της περιστροφικής καμίνου. Τα σακκόφιλτρα (bag filters) είναι διατάξεις αποκονίωσης στις οποίες η απομάκρυνση της σκόνης πραγματοποιείται με το πέρασμα του προς καθαρισμό αερίου διαμέσου υφάσματος ορισμένου τύπου, ενώ τα ηλεκτρόφιλτρα πραγματοποιούν διαχωρισμό μέσω ηλεκτρικών κενώσεων.<sup>[1]</sup>

Μεγάλο μέρος της σκόνης ανακυκλοφορεί έως ότου παγιδευτεί στα φίλτρα και απομακρυνθεί. Η απομάκρυνση μέρους των αερίων γίνεται μέσω της βαλβίδας απομάκρυνσης (by-pass). Με τον τρόπο αυτό, μειώνεται η περιεκτικότητα των ανακυκλοφορούντων αερίων σε αλκάλια, και συνεπώς και η περιεκτικότητα σε αλκάλια στο κλίνκερ. Το σύστημα απομάκρυνσης αερίων, ωστόσο, οδηγεί σε απώλεια του θερμικού περιεχομένου των αερίων και αύξηση του λειτουργικού κόστους. Τα αέρια που απομακρύνονται με το σύστημα by-pass περιέχουν υψηλό ποσοστό σκόνης που ανήκει στην κατηγορία CKD.<sup>[1]</sup>

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η ροή των αερίων στην παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου.



Εικόνα 7. Ροή στερεών και αερίων στην παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου

Η ανακύκλωση της CKD στην παραγωγική διαδικασία συμβάλλει στη μείωση της ποσότητας του συγκεκριμένου παραπροϊόντος, καθώς επίσης και στη μείωση της απαίτησης σε ασβεστόλιθο και άλλες πρώτες ύλες γεγονός το οποίο εξοικονομεί φυσικούς πόρους και ενέργεια.<sup>[18]</sup> Ωστόσο, και πάλι παράγεται ένα σημαντικό ποσό προς διαχείριση. Χρήσεις της CKD είναι ο εμπλουτισμός των εδαφών, η παραγωγή σταθεροποιητικής βάσης πριν την ασφαλτόστρωση, η συμβολή στη διαχείριση αποβλήτων, η χρήση ως πρόσθετο στο σκυρόδεμα ή το τσιμέντο και άλλες.<sup>[18]</sup> Ήδη στο εξωτερικό γίνεται χρήση της CKD ως εδαφοβελτιωτικό λόγω των περιεχόμενων μετάλλων, αλλά και ως συστατικό ενός μίγματος βάσης για το οδόστρωμα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του υγρού στοιχείου από τα λύματα λόγω της μεγάλης απορροφητικής ικανότητας της σκόνης, καθιστώντας ευκολότερη τη διαχείρισή τους, ενώ παράλληλα μειώνει τον όξινο χαρακτήρα τους εξουδετερώνοντάς τα. Τέλος, χρησιμοποιείται σε μεγάλο ποσοστό

για την παρασκευή στρωμάτων χαμηλής διαπερατότητας σε χώρους υγειονομικής ταφής προστατεύοντας από τη διείσδυση των κατακρημνίσεων και παρέχοντας μία λύση χαμηλότερου κόστους.<sup>[18]</sup>

## Περιβαλλοντικά ζητήματα

Το νερό της βροχής και των κατακρημνίσεων παρασύρει από το μονόλιθο βαρέα μέταλλα και τα οδηγεί στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα (υπόγεια και επιφανειακά νερά). Μεταξύ των εξεταζόμενων μετάλλων, ρυπαντές του νερού είναι το αρσενικό, το κάδμιο και ο μόλυβδος. Τα ίδια μέταλλα αποτελούν και ρυπαντές του εδάφους. Γενικά, από τις χημικές βιομηχανίες, τα σημαντικότερα τοξικά μέταλλα που εκπέμπονται είναι το αρσενικό, το χρώμιο και ο υδράργυρος.

Η καύση κάρβουνου και πετρελαίου ελευθερώνει τεράστιες ποσότητες μετάλλων στον αέρα, επειδή τα μέταλλα είναι φυσικοί ρυπαντές των καυσίμων υλών. Συγκεκριμένα, το αρσενικό και το κάδμιο θεωρείται ότι προέρχονται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων. Συνεπώς, η χρήση συμβατικών καυσίμων σε μια βιομηχανία μπορεί να ευθύνεται για μεγαλύτερες ποσότητες αρσενικού και καδμίου στο περιβάλλον.<sup>[19]</sup> Ωστόσο, αυτό δεν εξετάζεται στην παρούσα εργασία. Βιομηχανίες όπως τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου ελευθερώνουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων στην ατμόσφαιρα και στο νερό.

Ο όρος «**τοξικότητα**» αναφέρεται στην ικανότητα μιας ουσίας να προκαλεί επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς. **Βαρέα** χαρακτηρίζονται τα μέταλλα των οποίων η πυκνότητα είναι τουλάχιστον πέντε φορές μεγαλύτερη από εκείνη του νερού. Στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να έχουν επιβλαβείς συνέπειες τόσο στο φυσικό περιβάλλον, όσο και στην ανθρώπινη υγεία ως αποτέλεσμα της διαλυτότητας και της ευκινησίας τους.<sup>[20]</sup>

Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency EPA) έχει θέσει όρια για τις ενδεχόμενες επικίνδυνες ουσίες που μπορεί να περιέχονται στο νερό. Γενικός κανόνας είναι ότι το υπόγειο νερό περιέχει περισσότερους ανόργανους ρύπους συγκριτικά με το επιφανειακό νερό. Έτσι, είναι πιθανότερο να περιέχει, παραδείγματος χάρη, αρσενικό σε υψηλότερη συγκέντρωση.<sup>[19]</sup>

**Αρσενικό:** Το αρσενικό είναι μεταλλοειδές, ταξινομείται ωστόσο στα βαρέα μέταλλα λόγω της τοξικότητάς του. Το περισσότερο ανόργανο αρσενικό που διασκορπίζεται στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως η τήξη ορυκτών μετάλλων και η καύση άνθρακα. Η καύση άνθρακα παράγει μεγάλη ποσότητα αποβλήτων αρσενικού λόγω της μεγάλης απαιτούμενης ποσότητας άνθρακα προς καύση και της παρουσίας του αρσενικού ως ρυπαντής σε ίχνη μέσα στον άνθρακα. Κάποια ποσότητα αρσενικού εκλύεται μέσω της καπνοδόχου στην ατμόσφαιρα, το μεγαλύτερο μέρος όμως συσσωρεύεται στην τέφρα και στη σκόνη. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο αρσενικού στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την EPA, είναι 50 ppb.<sup>[19],[20]</sup> Στο αλκαλικό περιβάλλον του τσιμέντου, το αρσενικό ροφάται στο υδροξείδιο του ασβεστίου.<sup>[21]</sup>

**Θάλλιο:** Το θάλλιο συναντάται με τη μορφή  $Tl_2O$  σε όλο το εύρος pH. Είναι εξαιρετικά διαλυτό σε αλκαλικό περιβάλλον και τοξικό.<sup>[21]</sup>

**Κάδμιο:** Από τις σημαντικότερες πηγές εκπομπής καδμίου είναι η καύση φυσικών καυσίμων, κυρίως άνθρακα. Ακόμα, το κάδμιο εκπέμπεται από την καύση πλαστικών, χρωστικών υλών, ελαστικών και μπαταριών, από υγρά βιομηχανικά απόβλητα και από διεργασίες γαλβανισμού. Το κάδμιο έχει την τάση να προσροφάται στην τέφρα, τη σκόνη, τα σωματίδια του εδάφους και τα ιζήματα. Σε περιβάλλον τσιμέντου και γενικά σε περιβάλλον πολύ υψηλού pH (>12,5) εμφανίζεται ως  $CdO_2^{-2}$ , ενώ συναντάται και ως  $CdCO_3$ .<sup>[21]</sup> Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο καδμίου στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την EPA, είναι 5 ppb.<sup>[19],[20]</sup>

**Μαγγάνιο:** Ο βιολογικός ρόλος του μαγγανίου είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς το μαγγάνιο είναι απαραίτητο στον οργανισμό για αρκετές βιολογικές δράσεις. Παρόλα αυτά, έκθεση σε σκόνη μαγγανίου, ατμούς και διάφορες ενώσεις του στοιχείου αυτού είναι καρκινογόνος. Περιέχεται σε ίχνη στα φυσικά καύσιμα (άνθρακα, πετρέλαιο) και συσσωρεύεται στα φίλτρα των εργοστασίων.<sup>[20]</sup>

**Μόλυβδος:** Ο μόλυβδος ελευθερώνεται στο περιβάλλον, μεταξύ άλλων, μέσω της καύσης στερεών αποβλήτων, ιδιαίτερα λόγω της καύσης ελαστικών. Εκπέμπεται, ακόμα, από βιομηχανίες χρωμάτων. Σε συστήματα που περιέχουν τσιμέντο, έχει παρατηρηθεί μόνο οξειδωμένος με τη μορφή  $Pb^{+2}$ .<sup>[21]</sup> Στη βιομηχανία γίνεται προσπάθεια ανακύκλωσης του μολύβδου από την ιλύ και τη σκόνη των καπνοδόχων. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο μολύβδου στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την EPA, είναι 20 ppb.<sup>[19],[20]</sup>

**Νικέλιο:** Το νικέλιο θεωρείται καρκινογόνο και τοξικό και προκαλεί ερεθισμό στο αναπνευστικό σύστημα. Σε υδατικό αλκαλικό περιβάλλον (pH μεταξύ 9 και 11) δημιουργεί σταθερό υδροξείδιο του νικελίου.<sup>[21]</sup> Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο νικελίου στο περιβαλλοντικό νερό, σύμφωνα με την EPA, είναι 632 ppb.<sup>[19]</sup>

**Χαλκός:** Πρόκειται για ένα εξαιρετικά κοινό μέταλλο, που όμως καθίσταται τοξικό. Έχει την τάση να δεσμεύεται ισχυρά σε οργανικές ενώσεις. Σε αλκαλικό περιβάλλον σχηματίζει διοξείδιο του χαλκού. Γενικά, είναι αρκετά διαλυτός σε υδατικό περιβάλλον.<sup>[21]</sup>

**Ψευδάργυρος:** Ο ψευδάργυρος συναντάται σε διάφορες μορφές, χαρακτηριστικά αναφέρεται το οξείδιο του ψευδαργύρου στα βουλκανισμένα ελαστικά. Το οξείδιο και το υδροξείδιο του ψευδαργύρου είναι σταθερές μορφές που επικρατούν σε pH μεταξύ 8 και 12.<sup>[21]</sup> Ο ψευδάργυρος θεωρείται μη τοξικός σε περιορισμένες συγκεντρώσεις. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο ψευδαργύρου στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την EPA, είναι 500 ppb. Τα όρια ποιότητας για το περιβαλλοντικό νερό είναι 47 ppb για το γλυκό νερό και 58 ppb για το θαλασσινό.<sup>[19]</sup>

## Εκπλυσιμότητα (leaching)

Οι φυσικοί διαχωρισμοί βασίζονται στη μεταφορά μάζας μεταξύ διαφορετικών φάσεων. Μία μορφή φυσικού διαχωρισμού αποτελεί και η μεταφορά στερεών συστατικών από μία στερεή φάση στην υγρή, όταν οι δύο φάσεις βρίσκονται σε επαφή.<sup>[22]</sup> Ένας απλός ορισμός της έννοιας της εκπλυσιμότητας (leaching) είναι η διαδικασία απελευθέρωσης μίας ουσίας ή ενός συστατικού από τη στερεά στην υγρή φάση.<sup>[23],[24]</sup>

Πρόκειται για ένα σύνθετο φαινόμενο, το οποίο εξετάζει την αλληλεπίδραση του στερεού υλικού με το μέσο έκπλυσης, συνήθως το νερό. Η αλληλεπίδραση εξαρτάται από πλήθος παραμέτρων, φυσικών, χημικών και βιολογικών.<sup>[25]</sup> Για παράδειγμα, η διαπερατότητα του υλικού και το πορώδες του επηρεάζουν την εκπλυσιμότητα των βαρέων μετάλλων. Μεγαλύτερο πορώδες οδηγεί σε υψηλότερη απελευθέρωση στοιχείων.<sup>[26]</sup> Αντίστοιχα, σημεία διάβρωσης είναι πιο ευπαθή σε έκπλυση στοιχείων προς το περιβάλλον. Σημαντικό ρόλο ακόμα διαδραματίζει το pH του μέσου εκπλυσιμότητας (συνηθέστερα νερό με τη μορφή βροχής και κατακρημνίσεων). Επίσης, ο χρόνος, η θερμοκρασία, οργανικές ή ανόργανες ουσίες στο περιβάλλον είναι μερικοί μόνο από το σύνολο των παραγόντων που επηρεάζουν την απελευθέρωση των στοιχείων.

Όσον αφορά στα είδη των διάφορων μηχανισμών, δύο είναι οι μεγάλες κατηγορίες αιτιών για την απελευθέρωση των συστατικών από υλικά στην υγρή φάση:

1. Χημικές διεργασίες (διάλυση αλάτων, εκρόφηση)
2. Φυσικές διεργασίες μεταφοράς (διάχυση, έκπλυση, οριζόντια μεταφορά (advection))

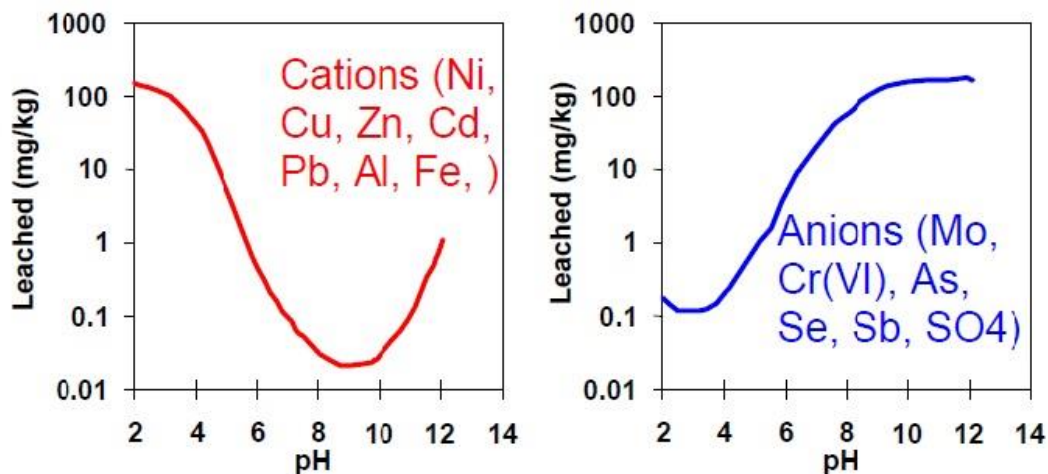
Τα μονολιθικά υλικά συνήθως παρουσιάζουν απελευθέρωση των συστατικών τους που καθορίζεται από μηχανισμούς διάχυσης (diffusion), ενώ για τα κοκκώδη υλικά ο κυρίαρχος μηχανισμός απελευθέρωσης είναι η διήθηση (percolation).

Σύμφωνα με δημοσιεύσεις<sup>[27]</sup>, η απελευθέρωση των στοιχείων σε ίχνη από τα υλικά που έχουν ως πρώτη ύλη το τσιμέντο μπορεί να οφείλεται, υπό δεδομένες συνθήκες, περισσότερο από τη διαλυτότητα παρά από τη διάχυση. Γενικά, η διαλυτότητα των περισσότερων μετάλλων είναι χαμηλή σε pH μεγαλύτερο του 7. Μόνο ο μόλυβδος αυξάνει τη διαλυτότητά του σε εξαιρετικά υψηλό pH (μεγαλύτερο του 10). Τα περισσότερα μέταλλα πάντως παρουσιάζουν ελαφριά διαλυτότητα σε pH μεταξύ 6 και 9, ενώ σε έντονα όξινες συνθήκες η διαλυτότητα αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς. Η διάχυση είναι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον.<sup>[27]</sup>

Η εκπλυσιμότητα βαρέων μετάλλων από το σκυρόδεμα έχει απασχολήσει από καιρό όσους ασχολούνται με τον τομέα της τσιμεντοβιομηχανίας και με τον τομέα του περιβάλλοντος. Ερευνητές έχουν διεξάγει πειράματα με τσιμέντο Portland με διαφορετικές περιεκτικότητες σε μέταλλα. Το γενικότερο συμπέρασμα ήταν ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ήταν χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης των διαθέσιμων αναλυτικών μεθόδων.<sup>[28]</sup>

Ορισμένοι ερευνητές επιχείρησαν να συσχετίσουν την εκπλυσιμότητα των μετάλλων σε ίχνη με το pH του μέσου εκπλυσιμότητας.<sup>[29]</sup> Από διάφορες μελέτες προέκυψε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην απελευθέρωση των στοιχείων ανάλογα με το pH του μέσου έκπλυσης που τα περιβάλλει. Μέταλλα όπως το κάδμιο, ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν την ελάχιστη κινητικότητα σε εύρος pH 8 έως 11.<sup>[30]</sup> Στοιχεία που σχηματίζουν οξυανιόντα, όπως το αρσενικό, το χρώμιο, ο κασσίτερος και το βανάδιο, παρουσιάζουν αυξανόμενη κινητικότητα όσο αυξάνεται η αλκαλικότητα του περιβάλλοντος.<sup>[30]</sup> Επιπλέον, αναφέρεται ότι μέταλλα όπως το χρώμιο και το αντιμόνιο παρουσιάζουν εκπλυσιμότητα σχεδόν ανάλογη με την ολική τους συγκέντρωση.<sup>[30]</sup>





Εικόνα 8. Τάση εκπλυσιμότητας σε συνάρτηση με το pH [26]

Σημειώνεται ακόμα ότι σε συνήθεις εφαρμογές του σκυροδέματος, το pH είναι τέτοιο που δεν ευνοεί παρά μόνο μία πολύ μικρή αύξηση της εκπλυσιμότητας μετάλλων όπως το κάδμιο και ο ψευδάργυρος.<sup>[30],[31]</sup>

Η ισχυρή επίδραση του pH στην απελευθέρωση των μετάλλων είναι παραπάνω από προφανής, καθώς προκαλεί διάφορες χημικές αντιδράσεις και επηρεάζει κάθε στοιχείο ή ιόν με διαφορετικό τρόπο και ένταση. Επιπλέον, υπάρχει εξάρτηση από το ίδιο το στοιχείο, καθώς άλλα στοιχεία και ιόντα έχουν την τάση να οξειδώνονται και άλλα να ανάγονται. Πάντως, η δέσμευση των μετάλλων σε ένα μεγάλο ποσοστό στις ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ αναμένεται να οδηγήσει σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων που απελευθερώνονται.

## Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας

Πλήθος πειραμάτων έχουν διεξαχθεί ανά τον κόσμο σχετικά με τη συμπεριφορά δοκιμών σκυροδέματος με CKD ως προς διάφορες ιδιότητες. Σε αυτές περιλαμβάνονται η αντοχή, η συνοχή, η εργασιμότητα, η εκπλυσιμότητα, η διάβρωση και άλλες. Η γενικότερη τάση είναι να γίνεται αποδεκτή η προσθήκη CKD, σε περιορισμένο, πάντα, ποσοστό. Υπάρχει συμφωνία των ερευνητών ότι περιορισμένη ποσότητα CKD δε μεταβάλλει σημαντικά τη συμπεριφορά του σκυροδέματος ως προς διάφορες παραμέτρους. Φυσικά, η συμβολή δεν είναι θετική, ωστόσο κρίνεται βιώσιμη η επιλογή μερικής και αυστηρά περιορισμένης αντικατάστασης του τσιμέντου από CKD.

Σύμφωνα με δημοσιεύσεις, διεξήχθησαν πειράματα για τα οποία κατασκευάστηκαν δοκίμια με CKD, με σκοπό να συγκριθούν με δοκίμια τσιμέντου Portland ως προς την απαίτηση σε νερό, τη συνοχή τους και την αντοχή σε θραύση. Τα αποτελέσματα έδειξαν αντοχή των δοκιμίων με CKD τουλάχιστον ίση με το 80% της αντοχής των δοκιμίων του τσιμέντου Portland όταν το ποσοστό της CKD ανερχόταν στο 30% του τσιμέντου.<sup>[32]</sup> Και άλλες έρευνες<sup>[33]</sup> έδειξαν μειωμένη αντοχή σε αναμίγματα που περιείχαν CKD. Αυτό είναι και το αναμενόμενο αποτέλεσμα δεδομένου ότι αντικαθίσταται μέρος του τσιμέντου, το οποίο αυξάνει την αντοχή, με αδρανές υλικό.

Ωστόσο, σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα<sup>[34],[35],[36]</sup>, προσθήκη CKD σε περιορισμένη αναλογία (ενδεικτικά 5% ή και 6%<sup>[37]</sup>) ως υποκατάστατο του τσιμέντου δεν επιδρά σημαντικά στην αντοχή και τη διάβρωση του σκυροδέματος. Μάλιστα, η προαναφερθείσα έρευνα<sup>[32]</sup> έδειξε ότι για προσθήκη 10% CKD, η αντοχή σε θραύση είχε παραπλήσια τιμή με την αντοχή του δοκιμίου με 100% τσιμέντο Portland.

Επιπλέον, αναμίγματα με CKD με περιορισμένο περιεχόμενο ποσοστό αλκαλίων είναι αντιστοίχως εργάσιμα με αναμίγματα που περιέχουν μόνο τσιμέντο Portland.<sup>[38]</sup>

Φυσικά, η χημική και ορυκτολογική σύνθεση ποικίλει για κάθε CKD, καθώς εξαρτάται από τις πρώτες ύλες, τη λειτουργία του κλιβάνου, τη μέθοδο συλλογής της σκόνης και το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται.

Όσον αφορά στην εκπλυσιμότητα των μετάλλων, σχετικές έρευνες έχουν δείξει τα ακόλουθα αποτελέσματα. Με εξαίρεση ίσως του καδμίου, μέταλλα όπως ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος δεν αποτελούν αξιοσημείωτο περιβαλλοντικό ζήτημα, ακόμα και σε χρήση μετά τον κύκλο ζωής του σκυροδέματος.<sup>[39]</sup> Επιπλέον, σε παρόμοιες δοκιμές εκπλυσιμότητας μονολιθικού σκυροδέματος με pH αντίστοιχο της παρούσας εργασίας, το ποσοστό του αντιμονίου που εκπλύθηκε δεν ήταν ανιχνεύσιμο ανεξάρτητα από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε.<sup>[40]</sup>

Σχετικά με την εκπλυσιμότητα που παρουσιάζει η σκόνη, σε πειράματα που διεξήχθησαν από την PCA<sup>[41]</sup>, εξετάστηκαν, μεταξύ άλλων, το αρσενικό, το κάδμιο, ο μόλυβδος, το αντιμόνιο, το θάλλιο και το νικέλιο και, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι ποσότητες που εκπλύθηκαν ήταν σημαντικά κάτω από τα όρια της νομοθεσίας. Αντίστοιχα, κεντρικό πόρισμα άλλων ερευνών εκπλυσιμότητας μετάλλων από τσιμέντο και CKD<sup>[42]</sup> ήταν ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκπλύθηκαν ήταν χαμηλότερες από τα όρια που επιβάλλει η νομοθεσία (Resource Conservation and Recovery Act, RCRA).

## Σύγκριση προτύπων

Υπάρχουν περίπου 80 διαφορετικές δοκιμές για τη μελέτη της εκπλυσιμότητας ουσιών και στοιχείων. Υπάρχουν δοκιμες δυναμικές και δοκιμές στατικές, δηλαδή με επιβολή ροής στο μέσο εκπλυσιμότητας ή μη, αντίστοιχα. Επιπλέον, υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς το εξεταζόμενο υλικό, ανάλογα με το αν θεωρείται κοκκώδες ή συμπαγές (μονόλιθος) και εάν θεωρείται σταθεροποιημένο. Υπάρχουν δοκιμές που διερευνούν εάν εφαρμόζεται ένα συγκεκριμένο είδος μηχανισμού απελευθέρωσης και δοκιμές που εξετάζουν όλους τους μηχανισμούς. Ποικίλουν, ακόμα, οι συνθήκες διεξαγωγής (θερμοκρασία, pH περιβάλλοντος, αριθμός σταδίων που εφαρμόζονται). Μετά το πέρας κάθε σταδίου, το υγρό μέσο συλλέγεται και αναλύεται.

Υπάρχει πλήθος προτύπων, ευρωπαϊκών και εθνικών, όπως τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN, τα γερμανικά DIN, τα ολλανδικά NEN, τα αμερικανικά ASTM και τα πρότυπα του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος EPA (Environmental Protection Agency). Παρακάτω γίνεται παράθεση και σύγκριση ορισμένων προτύπων για την εύρεση εκείνου που προσαρμόζεται καλύτερα στη δοκιμή στην οποία θα υποβληθεί το σκυρόδεμα.<sup>[43],[44]</sup>

- EN 12457/1-4 Εκπλυσιμότητα – Δοκιμή συμμόρφωσης για την έκπλυση κοκκωδών αποβλήτων υλικών και ιλύων
- prEN 14405 Δοκιμή εκπλυσιμότητας – Δοκιμή ανοδικής διήθησης για ανόργανα συστατικά
- DIN 38414-S4 Εξέταση στερεών αποβλήτων και ιλύων – Καθορισμός της εκπλυσιμότητας με νερό
- EPTOX (Extraction Procedure Toxicity Test Method) EPA Test Method 1310A Δοκιμή τοξικότητας με εκχύλιση και δομικής ακεραιότητας<sup>[45]</sup>
- TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) EPA Test Method 1311 Χαρακτηρισμός τοξικότητας κατά τη διαδικασία έκπλυσης<sup>[46]</sup>
- SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) EPA Test Method 1312 Σύνθετη διαδικασία έκπλυσης με καταβύθιση<sup>[47]</sup>
- EPA Test Method 1320 Δοκιμή πολλαπλής εκχύλισης
- NEN 7341 Προσδιορισμός της εκπλυσιμότητας κοκκωδών υλικών<sup>[48]</sup>

- NEN 7343 Εκπλυσιμότητα ανόργανων συστατικών από κοκκώδη δομικά υλικά και στερεά απόβλητα<sup>[49]</sup>
- EA NEN 7375 Εκπλυσιμότητα ανόργανων συστατικών από μονολιθικά δομικά υλικά και στερεά απόβλητα<sup>[50]</sup>

Το 2014 (χρονολογία μεταγενέστερη της διεξαγωγής των πειραμάτων της παρούσας εργασίας) δημοσιεύτηκε το πρότυπο CEN TS 16637-1<sup>[51]</sup>, το οποίο αναφέρεται στην απελευθέρωση επικίνδυνων ουσιών από δομικά υλικά και αναφέρεται συγκεκριμένα σε δοκιμές εκπλυσιμότητας.

Πίνακας 9. Συγκριτικός πίνακας δοκιμών εκπλυσιμότητας

Δοκιμή εκχυλισιμότητας	Εφαρμογή	Μέσο έκπλυσης	Δείγμα	Λόγος υγρού/στερεού (Υ/Σ) (L/kg)	Στάδια	Χρόνος
<b>EN 12457/1-4</b>	Κοκκώδη απόβλητα, ιλύς	Απιονισμένο H <sub>2</sub> O (pH=7)	≥2 kg ≥ 4 mm (95%)	2:1 έως 10:1	1 ή 2	6 ή 18 ή 24 h
<b>prEN 14405</b>	Κοκκώδη υλικά, ανοδική διήθηση	Απιονισμένο H <sub>2</sub> O (pH=7)	≥2.5 kg ≤4 mm	0,1:1	1	30 d
<b>DIN 38414-S4</b>	Στερεά απόβλητα, ιλύς	Απιονισμένο H <sub>2</sub> O (pH=7)	≤10 mm	10:1	1	24 h
<b>EPA 1310A EPTOX</b>	Τοξικότητα μονόλιθου	Οξιτισμένο H <sub>2</sub> O (οξικό οξύ)(pH=5)	≥100 g ≥ 9.5 mm	16:1	1	24 h
<b>EPA 1311 TCLP</b>	Τοξικότητα	Οξικό οξύ (pH=2.88 ή pH=4.93)	≥100 g ≥ 9.5 mm	20:1	1	18±2 h
<b>EPA 1312 SPLP</b>	Έκπλυση με καταβύθιση	(pH=4.20 ή pH=5)	≥100 g ≥ 9.5 mm	20:1	1	18±2 h
<b>EPA 1320</b>	Κοκκώδη, πολλαπλή εκχύλιση	Οξιτισμένο H <sub>2</sub> O (π.θειικό-π.νιτρικό οξύ)(pH=3)	≥100 g ≥ 9.5 mm	20:1	10	24 h
<b>NEN 7341</b>	Στερεά απόβλητα	Απιονισμένο H <sub>2</sub> O (pH=8 και pH=4)	125 mm	50:1	2	3 h ανά εκχύλιση
<b>NEN 7343</b>	Κοκκώδη υλικά	Απιονισμένο H <sub>2</sub> O (pH=4)	2 kg ≤4 mm	0.1:1 έως 10:1	7	30 d
<b>EA NEN 7375</b>	Μονόλιθος, στερεά απόβλητα	Απιονισμένο H <sub>2</sub> O (pH=7)	>40 mm	2:1 έως 5:1	8	64 d

Το προς εξέταση υλικό έχει ως βάση το τσιμέντο, σε σκληρυμένη, όμως, μορφή. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει πρότυπο που να αναφέρεται αμιγώς στο σκυρόδεμα, αναζητήθηκαν κατηγορίες υλικών που να περιλαμβάνουν το σκυρόδεμα σε μορφή μονολιθικών δοκιμών με σαφώς καθορισμένη γεωμετρία. Αναζητήθηκε, επομένως,

δοκιμή εκπλυσιμότητας για μονολιθικό, και όχι κοκκώδες, υλικό. Το υγρό μέσο έκπλυσης αντιπροσωπεύει το νερό του υδροφόρου ορίζοντα, το νερό των κατακρημνίσεων και τα υγρά που προέρχονται από τα υπόλοιπα απόβλητα στο χώρο της εναπόθεσης. Φυσικά, η σύσταση των τελευταίων είναι εξαιρετικά δύσκολο να προβλεφθεί. Για αυτό το λόγο, προτιμάται ως αντιπροσωπευτικό μέσο έκπλυσης το απιονισμένο ουδέτερο νερό.

Μετά από μελέτη και σύγκριση των παραπάνω προτύπων, επιλέχθηκε το ολλανδικό πρότυπο NEN 7375 διότι θεωρήθηκε ότι προσομοιάζει καλύτερα στο σκυρόδεμα, καθώς αναφέρεται σε μονόλιθο, δηλαδή σε συμπαγές υλικό. Επίσης, το πρότυπο εξετάζει αρκετά πιθανά σενάρια έκθεσης του σκυροδέματος στον κύκλο ζωής του, τόσο στη περίοδο χρήσης της κατασκευής όσο και στην περίοδο της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης ως αδρανή.

Το ερώτημα είναι εάν η εφαρμογή αυτού του προτύπου προσομοιάζει κατάλληλα στις συνθήκες διάθεσης τσιμέντου και CKD. Στο φυσικό περιβάλλον, τα φυσικά νερά δεν είναι στατικά, επομένως είναι πιθανότερο να ρέουν γύρω από το σκυρόδεμα. Επιπλέον, ο χρόνος επαφής του υγρού μέσου εκχύλισης με το σκυρόδεμα εικάζεται ότι δε θα υπερβαίνει τις λίγες ώρες. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι στατικές δοκιμές εκπλυσιμότητας παρουσιάζουν τα δεύτερα υψηλότερα ποσοστά απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων, όπως ο ψευδάργυρος, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στη μεγάλη χρονική διάρκεια επαφής με το μέσο εκπλυσιμότητας.<sup>[52]</sup> Συνεπώς, πιθανότατα, τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής θα είναι ψευδώς μεγαλύτερα από ότι θα ήταν σε συνθήκες με ρέοντα νερά.

Σημαντική, ακόμα, είναι η παράμετρος του pH, η οποία επηρεάζει άμεσα τη διαλυτότητα των μετάλλων. Πλεονέκτημα του συγκεκριμένου προτύπου και των πειραμάτων αυτών είναι ότι το pH της εκπλυσιμότητας καθορίζεται από το ίδιο το υλικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εξετάζονται ουσιαστικά πολλές διαφορετικές τιμές pH από 7 και πάνω, δημιουργώντας ένα περιβάλλον κλιμακούμενης αλκαλικότητας. Επιπλέον, αναφέρεται<sup>[50]</sup> ότι, παρόλο που οι δοκιμές με όξινο μέσο έκπλυσης θεωρούνται πιο «επιθετικές», το νερό ουδέτερου pH ως μέσο έκπλυσης αποτελεί μία περισσότερη καθολική επιλογή, η οποία θεωρείται πλεονέκτημα για την πειραματική διαδικασία. Ωστόσο, και πάλι ενδέχεται αυτό να οδηγήσει σε υπερεκτιμημένα αποτελέσματα.

## Πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004

Το ολλανδικό πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004 «*Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials – Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test*»<sup>[50]</sup> περιγράφει μία δοκιμή για τον προσδιορισμό της εκπλυσιμότητας ανόργανων συστατικών από καλυπόμενα ή μονολιθικά υλικά, δηλαδή δομικά υλικά συγκεκριμένης γεωμετρίας, χρησιμοποιώντας το λεγόμενο tank test, δηλαδή τη στατική δοκιμή εκπλυσιμότητας σε δεξαμενή.

Το πρότυπο ορίζει:

- Χρόνο πειράματος 64 ημέρες με συγκεκριμένες περιόδους δειγματοληψίας που φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί
- Μέσο εκπλυσιμότητας: απιονισμένο νερό, ουδέτερου pH, με μέγιστη αγωγιμότητα 1μS/cm
- Ελάχιστη διάσταση του δοκιμίου: 40 mm ή ελάχιστη ελεύθερη επιφάνεια: 75 cm<sup>2</sup>
- Πλαστικό δοχείο ή δεξαμενή με δυνατότητα σφράγισης για τη διεξαγωγή του πειράματος και πλαστικά δοχεία με δυνατότητα σφράγισης για την αποθήκευση των δειγμάτων
- Κάθε επιφάνεια του δοκιμίου να περιβάλλεται από τουλάχιστον 2 cm νερού και οι επιφάνειες του δοκιμίου να είναι άμεσα εκτεθειμένες στο μέσο εκπλυσιμότητας
- Όγκο νερού 2 έως 5 φορές ο όγκος του δοκιμίου
- Στατική δοκιμή, δηλαδή ουδεμία κίνηση ή ανάδευση κατά τη διάρκεια μιας περιόδου
- Η τιμή του pH στην οποία λαμβάνει χώρα το πείραμα καθορίζεται από το εξεταζόμενο υλικό
- Μέτρηση pH ακρίβειας ±0,05 μονάδες
- Μέτρηση αγωγιμότητας ακρίβειας ±1%
- Ζυγός ακριβείας ±1%
- Φίλτρα διήθησης με πόρους 0,45 μm
- Συντήρηση των δειγμάτων κατά ISO 5667-3:2003<sup>[53]</sup> και οξίνιση αυτών με νιτρικό οξύ 1±0,1 mol/L

Πίνακας 10. Περίοδοι αλλαγής του μέσου εκπλυσιμότητας

Περίοδος	Χρόνος (Ημέρες)
1	0,25 ± 10% (6 ώρες)
2	1 ± 10%
3	2,25 ± 10% (2 ημ. 6 ώρες)
4	4 ± 10%
5	9 ± 10%
6	16 ± 1
7	36 ± 1
8	64 ± 1

Μετά το πέρας κάθε περιόδου, το υγρό συλλέγεται και αντικαθίσταται από νέο όγκο νερού. Το υγρό που έχει συλλεχθεί εξετάζεται ως προς το pH και την αγωγιμότητα, διηθείται με ηθμό μεγέθους πόρων 0,45 μm και οξινίζεται με πυκνό νιτρικό οξύ έως τελικού pH 1 έως 2, όπως ορίζει το σχετικό ISO 5667-3<sup>[53]</sup> για τη διατήρηση δειγμάτων νερού.

## Τοποθέτηση του προβλήματος

Η βιομηχανία του τσιμέντου συχνά παράγει παραπροϊόντα τα οποία πρέπει να διαθέσει ή να αξιοποιήσει ανάλογα. Ένα από αυτά είναι η σκόνη τσιμεντοκλιβάνων (CKD). Βάσει του προτύπου EN 197-1 δίνεται η δυνατότητα προσθήκης άλλων δευτερευόντων συστατικών στο τσιμέντο ως υποκατάστατα, σε ποσοστό έως 5%. Μετά από κατάλληλους ελέγχους, αυτό είναι δυνατό και για τη σκόνη τσιμεντοκλιβάνων (CKD).

Τα μέταλλα που βρίσκονται σε ίχνη στα συστατικά του σκυροδέματος ενσωματώνονται στα προϊόντα ενυδάτωσης. Όταν το σκυρόδεμα σκληρυνθεί, το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων δεσμεύεται με χημικό ή φυσικό τρόπο στο εσωτερικό του. Μόνο ένα μικρό ποσοστό διαφεύγει μέσω ποικίλων μηχανισμών, όπως για παράδειγμα εκχύλιση ή διάχυση, στο υδατικό περιβάλλον.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται το είδος των μηχανισμών απελευθέρωσης καθώς και ο βαθμός έκπλυσης ορισμένων βαρέων μετάλλων σε υδατικό



περιβάλλον από δοκίμια σκυροδέματος δύο βιομηχανικών μονάδων στα οποία έχει γίνει προσθήκη CKD σε ποσοστό 5% επί του περιεχόμενου τσιμέντου.

Τα δοκίμια σκυροδέματος ελέγχονται στη μορφή του μονόλιθου με στόχο την προσομοίωση της έκθεσής τους καθ' όλο τον κύκλο ζωής τους σε επαφή με στάσιμα ύδατα, αλλά και την ανακύκλωσή – απόρριψή τους. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε το πρότυπο EA NEN 7374:2004, το οποίο περιεγράφηκε παραπάνω.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

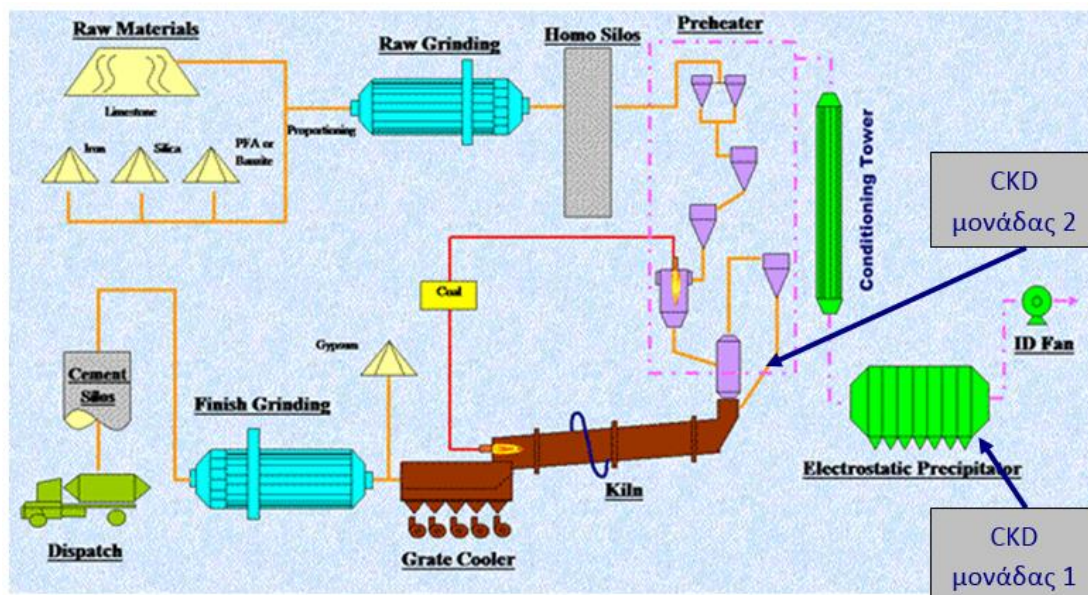
---

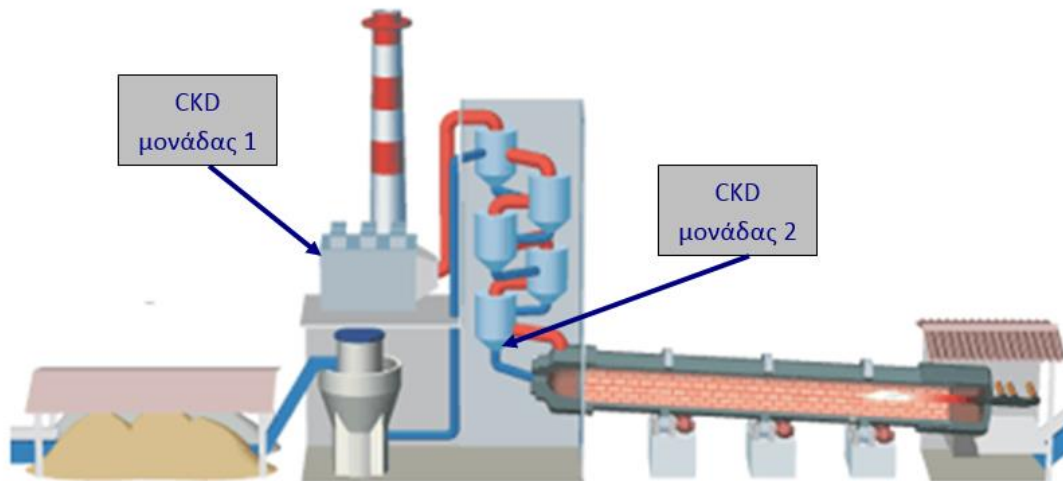
## Πειραματική διαδικασία

Για την παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθησαν δοκιμές εκπλυσιμότητας (leaching) σε δύο διαφορετικά δοκίμια. Σκοπός των πειραμάτων ήταν ο έλεγχος της ποσότητας των βαρέων μετάλλων που θα εκπλυθεί και θα απελευθερωθεί στο περιβάλλον σε αντίστοιχες πραγματικές εφαρμογές.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια σκυροδέματος με κλίνκερ που προερχόταν από δύο διαφορετικά εργοστάσια του Ομίλου TITAN.

Στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν έγινε προσθήκη σκόνης τσιμεντοκλιβάνου (cement kiln dust, CKD) στο μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό προσθήκης ως δευτερεύον συστατικό (5% επί του τσιμέντου). Για τη βιομηχανική μονάδα 1 χρησιμοποιήθηκε σκόνη επιστροφών σακκοφίλτρου καμινάδας, ενώ για τη βιομηχανική μονάδα 2, η σκόνη που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από την κατώτερη βαθμίδα του προθερμαντή (hot meal). Για κάθε δοκίμιο χρησιμοποιήθηκε κλίνκερ και CKD του εργοστασίου προέλευσης. Η επιλογή του τύπου σκόνης έγινε με βάση τις δυνατότητες διαχείρισης και αξιοποίησης της σκόνης κάθε βιομηχανικής μονάδας.





Εικόνα 9 α, β. Προέλευση CKD που χρησιμοποιήθηκαν

Η σκόνη των τσιμεντοκλιβάνων, που προκύπτει κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου και η οποία συγκρατείται στα φίλτρα, αποτελεί παραπροϊόν της διεργασίας χωρίς τη δυνατότητα άμεσης αξιοποίησης. Για αυτό το λόγο, οι τσιμεντοβιομηχανίες εξετάζουν το ενδεχόμενο ενσωμάτωσής της στο τελικό προϊόν (τσιμέντο) αφενός για λόγους αξιοποίησης, αφετέρου δε για την αποφυγή απόρριψης της σκόνης στο περιβάλλον. Η σχετική νομοθεσία<sup>[3]</sup> προβλέπει κάτι τέτοιο σε μέγιστο ποσοστό 5% επί του τσιμέντου.

Το πρότυπο που επιλέχθηκε να εφαρμοστεί είναι το EA NEN 7375:2004, για λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Τα μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν τα παρακάτω

- |                |                   |                |
|----------------|-------------------|----------------|
| ▪ Βανάδιο, V   | ▪ Ψευδάργυρος, Zn | ▪ Θάλλιο, Tl   |
| ▪ Κοβάλτιο, Co | ▪ Αρσενικό, As    | ▪ Μόλυβδος, Pb |
| ▪ Νικέλιο, Ni  | ▪ Κάδμιο, Cd      | ▪ Μαγγάνιο, Mn |
| ▪ Χαλκός, Cu   | ▪ Αντιμόνιο, Sb   | ▪ Μαγνήσιο, Mg |

## Προετοιμασία δοκιμών

Ορίζεται η σύσταση των δοκιμών. Για τα δοκίμια του τσιμέντου που προορίζονται για μέτρηση αντοχών, παρασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 4x4x16 cm από κονίαμα σύστασης 450 g τσιμέντο, 1350 g πρότυπη άμμος και 225 g νερό, όπως ορίζει το πρότυπο 196-1.<sup>[7]</sup>

Για τα δοκίμια του σκυροδέματος, η αναλογία των αναμιγμάτων ήταν η ακόλουθη:

- 300 kg/m<sup>3</sup> τσιμέντο
- 720 kg/m<sup>3</sup> γαρμπίλι
- 1130 kg/m<sup>3</sup> άμμος
- 200 kg/m<sup>3</sup> νερό

Κατά την άλεση των κλίνκερ χρησιμοποιήθηκε η ίδια γύψος. Η αναλογία για την άλεση ήταν 95% κλίνκερ και 5% γύψος.

Εκτός από το κλίνκερ, το οποίο ήταν ένα από τα δύο σημεία διαφοροποίησης των αναμιγμάτων, όλες οι υπόλοιπες ύλες (γύψος για την παραγωγή τσιμέντου, αδρανή, νερό σκυροδέτησης) ήταν κοινές για λόγους άμεσης σύγκρισης. Δεν έγινε καμία χρήση χημικών προσθέτων, ινών, πυριτικής παιπάλης ή οτιδήποτε άλλο. Ο τύπος του τσιμέντου που παράχθηκε ήταν CEM I 42,5.

Για τα δοκίμια που περιείχαν CKD, η σκόνη προστέθηκε ως ποσοστό επί του τσιμέντου στη μέγιστη επιτρεπόμενη αναλογία, δηλαδή 5%, και το τσιμέντο περιορίστηκε στο 95% των 300 kg/m<sup>3</sup> αναμίγματος.

Οι συστάσεις φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 11. Σύσταση ενός δοκιμίου όγκου 1L

	Δοκίμια χωρίς CKD	Δοκίμια με CKD
<b>Τσιμέντο</b>	300 g	285 g
<b>CKD</b>	-	15 g
<b>Γαρμπίλι</b>	720 g	720 g
<b>Άμμος</b>	1130 g	1130 g
<b>Νερό</b>	200 g	200 g

Ορίζεται, ακόμα, η επιφάνεια και ο όγκος των δοκιμίων έτσι ώστε να προβλεφθεί και ο όγκος του νερού που απαιτείται για κάθε δοχείο. Οι μήτρες έχουν διαστάσεις 10x10x10 cm, επομένως τα δοκίμια είναι όγκου 1 L. Συνεπώς, κάθε δοχείο μπορεί να περιέχει από 2 έως 5 λίτρα νερό, υπό τον όρο ότι πληρούνται όλες οι προϋποθέσεις του προτύπου. Ορίστηκε όγκος απιονισμένου νερού για κάθε δοχείο 4 L.

## Ειδική επιφάνεια κατά Blaine

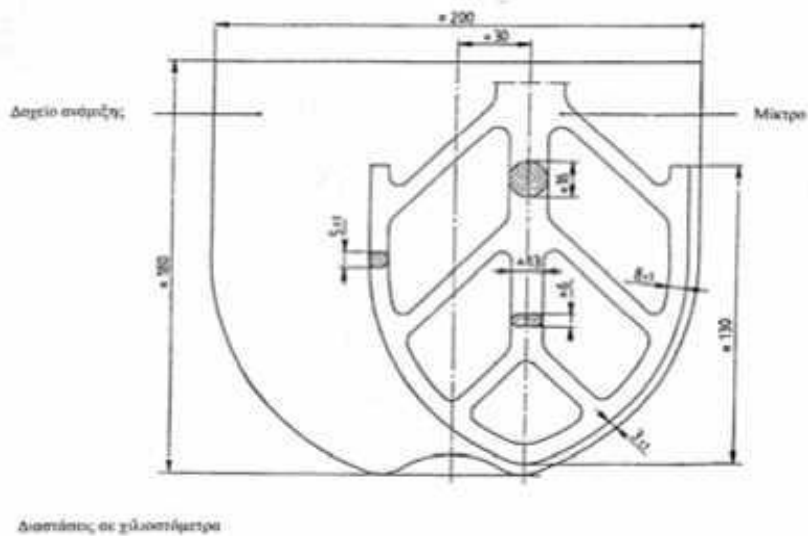
Στόχος της διαδικασίας της άλεσης ήταν να επιτευχθεί η ίδια ειδική επιφάνεια κατά Blaine σε κάθε τσιμέντο με μέγιστη διαφορά μεταξύ τους 100 μονάδες. Στον ακόλουθο πίνακα εμφανίζονται οι τιμές ειδικής επιφάνειας κατά Blaine, όπως μετρήθηκαν στη διακριβωμένη συσκευή.

Πίνακας 12. Τιμές ειδικής επιφάνειας

	Μονάδα 1	Μονάδα 2
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3380	3480

## Μέτρηση μηχανικών αντοχών θλίψης τσιμέντου

Όσον αφορά στη δοκιμή αντοχής σε θλίψη για το τσιμέντο, αυτή πραγματοποιείται σε 1, 2, 7 και 28 ημέρες από την ημέρα κατασκευής των δοκιμίων. Παρασκευάζονται τρία δοκίμια διαστάσεων 40x40x160 mm από 1 μέρος τσιμέντου, 3 μέρη απολύτως στεγνής πρότυπης άμμου και 1/2 μέρος νερού. Συνήθως, το προς εξέταση κονίαμα αποτελείται από πάστα τσιμέντου, πρότυπης πυριτικής άμμου και νερού σε ποσοότητες 450 g, 1350 g και 225 g, αντίστοιχα. Η ανάμιξη γίνεται σε διακριβωμένη συσκευή που απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα. Κατόπιν, τα δοκίμια μορφοποιούνται στα ειδικά καλούπια και συμπυκνώνονται με κρούση. Η διαδικασία παρασκευής της πάστας και διεξαγωγής της δοκιμής είναι σύμφωνη με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1.<sup>[7]</sup>



Εικόνα 10. Διάταξη δοχείου ανάδευσης και αναδευτήρα

Η δοκιμή αντοχής σε θλίψη γίνεται 24 ώρες μετά την παρασκευή του δοκιμίου. Χρησιμοποιείται διακριβωμένη συσκευή, η οποία εφαρμόζει αυξανόμενη τάση μέχρι τη ρήξη του δοκιμίου.

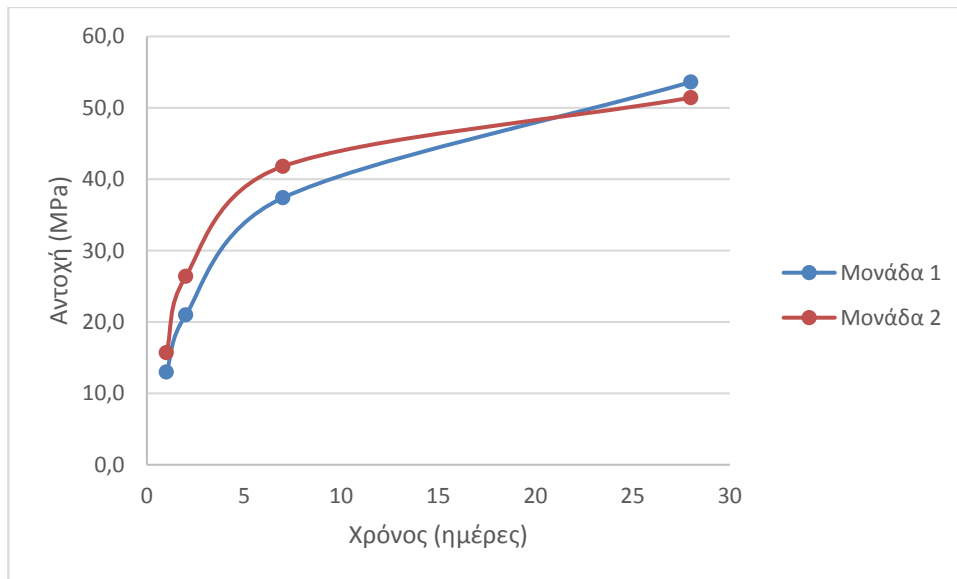
Τα αποτελέσματα των δοκιμών απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα. Οι τιμές δίνονται σε MPa.

Πίνακας 13. Τιμές δοκιμής αντοχής σε θλίψη τσιμέντου

	Μονάδα 1	Μονάδα 2
<b>1 d</b>	13,0	15,7
<b>2 d</b>	21,0	26,4
<b>7 d</b>	37,4	41,8
<b>28 d</b>	53,6	51,4

Οι παραπάνω τιμές κρίνονται λογικές και απόλυτα συγκρίσιμες με τιμές αντοχών κονιαμάτων ελέγχων ρουτίνας και βρίσκονται εντός αποδεκτών ορίων. Κατά συνέπεια, τα τσιμέντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εντός προδιαγραφών.

Στο ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζεται η εξέλιξη των αντοχών σε θραύση ως προς το χρόνο για κάθε τύπο τσιμέντου.



Διάγραμμα 1. Ανάπτυξη αντοχών τσιμέντου με την πάροδο του χρόνου

## Δείκτης αλεσιμότητας

Για τα δύο κλίνκερ που χρησιμοποιήθηκαν μετρήθηκε πειραματικά ο δείκτης αλεσιμότητας (Hardgrove Grindability Index, HGI). Η αλεσιμότητα εκφράζεται ως η ικανότητα του υλικού να αυξήσει την επιφάνειά του μέσω της άλεσης και αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη μετέπειτα χρήση του υλικού.<sup>[54]</sup>

Ο δείκτης αλεσιμότητας αρχικά αναπτύχθηκε ως εμπειρική μέθοδος για να προβλεφθεί πόσο δύσκολη θα ήταν η άλεση ενός καυσίμου στο επιθυμητό μέγεθος για την αποτελεσματική του καύση μέσα στον κλίβανο. Για παράδειγμα, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 75 μm αντιδρούν με τον όγκο του αερίου που τα περιβάλλει και καίγονται πλήρως. Αντίθετα, για σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 75 και 300 μm, απαιτείται επιβολή περιδίνησης του αέρα σε ορισμένη θερμοκρασία για σχεδόν τέλεια καύση, ενώ για σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου η καύση είναι ατελής.

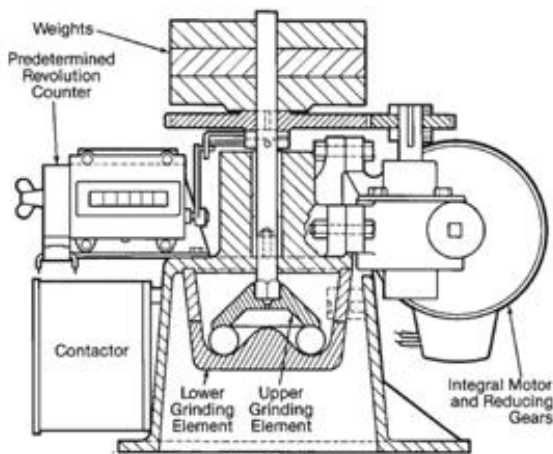
Τα πρότυπα που αφορούν την αλεσιμότητα των υλικών είναι τα παρακάτω.

- AS 1038 Part 20:2002, Hardgrove Grindability of coal
- ASTM D 409-2006, Grindability of coal by the Hardgrove machine method
- ASTM D5003-06a, Hardgrove Grindability for pet coke
- BS 1016-1981 Part 20, Hardgrove Grindability
- DIN 51742-2001, Determination of HGI of hard coal
- ISO 5047 1994, Hard coal-Determination of HGI



Σύμφωνα με τους ερευνητές<sup>[55],[56]</sup>, ο δείκτης αλεσιμότητας προσδιορίζεται πειραματικά και η τιμή του δίνει μία εκτίμηση για το πόσο ευάλεστο είναι το υλικό. Η δοκιμή μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορα υλικά, όπως ορυκτά πετρώματα, κλίνκερ, σκωρία, καύσιμα όπως pet coke και λιγνίτης, και άλλα.

Σύμφωνα με τη μέθοδο προσδιορισμού του HGI, το υλικό αφήνεται να ξηραθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος για 24 ώρες. Κατόπιν, θραύεται μερικώς σε δισκόμυλο για συγκεκριμένο χρόνο και κοσκινίζεται. Ορισμένη μικρή ποσότητα που συγκρατείται από τα κόσκινα (50 g), δηλαδή ούτε το λεπτόκοκκο, ούτε το χονδρόκοκκο υλικό, οδηγείται σε ειδική συσκευή άλεσης με σφαιρίδια, η οποία εικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 11. Συσκευή για τον προσδιορισμό του δείκτη αλεσιμότητας σε τομή



Εικόνα 12. Συσκευή για τον προσδιορισμό του δείκτη αλεσιμότητας



Εικόνα 13. Δοχείο άλεσης με σφαιρίδια

Η συσκευή αυτή ασκεί διαρκή και σταθερή πίεση στο δοχείο όπου υπάρχουν τα σφαιρίδια και στο οποίο τοποθετείται το προς εξέταση υλικό. Στη συνέχεια, προσδιορίζεται η λεπτότητα του υλικού (σε  $\mu\text{m}$ ) σε αλπίνα και η τιμή που λαμβάνεται χρησιμοποιείται στον παρακάτω τύπο για τον προσδιορισμό του δείκτη αλεσιμότητας.

$$\text{HGI} = 6,37 * (50 - [\text{λεπτότητα}]) + 13,80$$

Όσο αυξάνεται η τιμή του HGI, τόσο πιο ευάλεστο θεωρείται το υλικό.

Κατά άλλους<sup>[54]</sup>, ο τύπος είναι

$$\text{HGI} = 6,93 * (50 - [\text{λεπτότητα}]) + 13$$

Η μέθοδος υπόκειται σε σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ υλικών και μεταξύ των μετρήσεων, καθώς κανένα στάδιο δεν είναι αυτοματοποιημένο και υπάρχουν σημαντικά περιθώρια παρέκκλισης. Συνεπώς, παρουσιάζει μικρή επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα. Ωστόσο, η παραπάνω μέθοδος είναι η πιο αξιόπιστη από όσες σχετικές έχουν προταθεί.<sup>[54],[55]</sup> Παρά τη μειωμένη της ακρίβεια, η μέθοδος αξιοποιείται για τον προσδιορισμό της απαίτησης σε ενέργεια κατά την άλεση, διαδικασία που καταναλώνει σημαντικές ποσότητες ενέργειας και ισχύος σε μία τσιμεντοβιομηχανία.

Οι τιμές του δείκτη αλεσιμότητας για τα δύο κλίνκερ, όπως αυτές προσδιορίστηκαν με την παραπάνω μέθοδο, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 14. Δείκτες αλεσιμότητας των κλίνκερ**

	<b>Hardgrove Grindability Index</b>
<b>Μονάδα 1</b>	48
<b>Μονάδα 2</b>	56

Τα δύο κλίνκερ, λόγω της τιμής τους, θεωρούνται ευάλεστα, με πιο ευάλεστο αυτό της μονάδας 2, δεδομένο που συμφωνεί και με τα πειραματικά αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας κατά Blaine.

## Σκυροδετήσεις

Μετά την άλεση του κλίνκερ για την παραγωγή του τσιμέντου, η οποία πραγματοποιήθηκε σε σφαιρόμυλο, και κατόπιν την ανάμειξη με τις CKDs, έγινε η ζύγιση και ανάμειξη των πρώτων υλών για τη σκυροδέτηση. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροκίνητος αναμεικτήρας τύπου SCHWELM Zyklus και παρασκευάστηκαν 7 λίτρα για το κάθε τσιμέντο.

Η ανάμειξη έγινε σύμφωνα με τον Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος (Κ.Τ.Σ.).<sup>[13]</sup> Έγινε ανάμειξη των αδρανών και του τσιμέντου με μέρος της ποσότητας του νερού, αρχικά, για τη διαβροχή των συστατικών του αναμίγματος και κατόπιν προστέθηκε όλη η ποσότητα του νερού, ενώ συνεχιζόταν η ανάδευση.

Ακολούθησε η διαδικασία του καλουπώματος, κατά την οποία το ανάμιγμα διοχετεύτηκε σε μήτρες διαστάσεων 10x10x10 cm, με σκοπό τη δημιουργία κυβικών δοκιμίων. Οι μήτρες τοποθετήθηκαν σε δονούμενη τράπεζα, έτσι ώστε να απομακρυνθεί τυχόν παγιδευμένος αέρας από τον όγκο του δοκιμίου. Όπως είναι προφανές, ο όγκος κάθε δοκιμίου είναι 1 L.

Στη συνέχεια, τα δοκίμια αφέθηκαν σε ηρεμία για περίπου 24 ώρες, σε σκιερό μέρος, για να σκληρυνθούν. Μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος, τα δοκίμια ξεκαλουπώθηκαν και αφέθηκαν να ωριμάσουν για 28 ημέρες, σύμφωνα με το πρότυπο και σύμφωνα με τη συνήθη διαδικασία. Η διαφοροποίηση έγκειται στο ότι δεν τοποθετήθηκαν σε θάλαμο συντήρησης, αλλά τυλίχθηκαν με πλαστική μεμβράνη και αφέθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος για το χρονικό διάστημα της ωρίμανσης.

## Μέτρηση μηχανικών αντοχών θλίψης σκυροδέματος

Μετά την παρέλευση των 28 ημερών, τα δοκίμια μπορούν να υποβληθούν σε μετρήσεις αντοχής σε θλίψη. Ελέγχθηκαν δύο δοκίμια από κάθε ανάμιγμα για λόγους σύγκρισης και επαλήθευσης. Τα δοκίμια προζυγίζονται και το βάρος τους καταχωρείται ως δεδομένο.

Για τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε διακριβωμένη πρέσα του εργαστηρίου σκυροδέματος. Το κάτω μέρος της πρέσας παραμένει ακίνητο, ενώ εκεί προσαρμόζεται τράπεζα στο ίδιο σχήμα και μέγεθος με το προς εξέταση δοκίμιο. Το επάνω μέρος της πρέσας είναι κινητό και εφαρμόζει τάση με σταθερό ρυθμό. Η δοκιμή ολοκληρώνεται με τη διάρρηξη του δοκιμίου. Η τιμή που λαμβάνεται από το όργανο είναι η μέγιστη επιτυγχανόμενη.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Οι τιμές που εμφανίζονται είναι οι μέσοι όροι των τιμών που λήφθηκαν. Η διαφορά μεταξύ των τιμών για κάθε εργοστάσιο θεωρείται αμελητέα. Έγιναν δοκιμές αντοχής τόσο για δοκίμια όμοια με αυτά της δοκιμής εκπλυσιμότητας, όσο και για δοκίμια χωρίς CKD. Οι τιμές που λήφθηκαν παρατίθενται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 15. Τιμές δοκιμής αντοχής σε θλίψη σκυροδέματος 28 ημερών

	Βιομηχανική μονάδα 1 - blank	Βιομηχανική μονάδα 1 - με CKD	Βιομηχανική μονάδα 2 - blank	Βιομηχανική μονάδα 2 - με CKD
<b>Βάρος (kg)</b>	2,343	2,350	2,333	2,360
<b>Πυκνότητα (kg/m<sup>3</sup>)</b>	2343	2350	2333	2360
<b>Τάση (MPa)</b>	32,3	31,2	36,0	37,4
<b>Φορτίο (kN)</b>	323	312	360	374

Οι παραπάνω τιμές κρίνονται λογικές ως προς το μέγιστο φορτίο που δέχεται το δοκίμιο πριν τη θραύση δεδομένης της σύστασης και του λόγου νερού προς τσιμέντο ( $w/c = 0,6$ ), σύμφωνα με το εργαστήριο σκυροδέματος της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας του Ομίλου TITAN. Ακόμα, οι τιμές είναι λογικές ως προς το βάρος των δοκιμίων, αν ληφθούν υπόψη οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ανάμιγμα.

Επιπλέον, δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση της προσθήκης CKD στην αντοχή του σκυροδέματος. Για τη δεύτερη βιομηχανική μονάδα, παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής με προσθήκη CKD, γεγονός το οποίο δεν υποστηρίζεται από τη θεωρία, δεδομένου ότι οι αντοχές οφείλονται στο τσιμέντο και δε θα μπορούσαν να αυξηθούν με μείωση της ποσότητας του τσιμέντου και αντικατάσταση της ποσότητας αυτής από αδρανές υλικό. Επιπλέον, επηρεάζεται με την αλλαγή στη σύσταση και ο λόγος νερού προς τσιμέντο. Ωστόσο, οι τιμές εμπίπτουν στο περιθώριο σφάλματος της πρέσας και στα όρια επαναληψιμότητας και η απόκλιση θεωρείται λογική.

## Στοιχειακές αναλύσεις

Πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις όλων των επιμέρους υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και παρασκευάστηκαν. Στόχος ήταν να γίνει γνωστή η περιεχόμενη ποσότητα κάθε μετάλλου ενδιαφέροντος.

Για τη δειγματοληψία, χρησιμοποιήθηκε περιστροφικός διαχωριστής ώστε να προκύψει αντιπροσωπευτικό δείγμα ως προς τη σύσταση και την κοκκομετρία. Στη συνέχεια, το δείγμα αυτό αλέστηκε με σκοπό τη μείωση της κοκκομετρίας έως τη μορφή κόνεως, ώστε να γίνει κατάλληλο για τη στοιχειακή ανάλυση με την αναλυτική τεχνική XRF.

Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε ο περιστροφικός διαχωριστής Retsch PT200, ενώ για την άλεση ο δονητικός δισκόμυλος Siebtechnik.



Εικόνα 14. Περιστροφικός διαχωριστής Retsch PT200



Εικόνα 15 α, β, γ, δ. Δονητικός δισκόμυλος Siebtechnik

### Αναλυτική μέθοδος XRF

Πραγματοποιήθηκε χρήση της φασματομετρικής μεθόδου XRF (X-Ray Fluorescence) για τη στοιχειακή ανάλυση όλων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Epsilon-5 ED-XRF της Panalytical.

#### ➤ Περιγραφή της αρχής λειτουργίας της μεθόδου

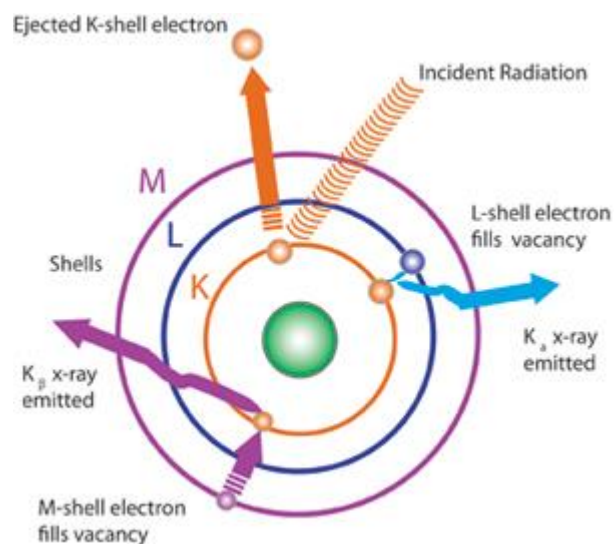
Η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) αποτελεί μία μη καταστροφική μέθοδο ποιοτικής, ημιποσοτικής και ποσοτικής ανάλυσης μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων (όπως περιβαλλοντικά, γεωλογικά, βιολογικά και βιομηχανικά) με μεγάλο εύρος ατομικών αριθμών και μικρούς περιορισμούς ως προς τη φυσική κατάσταση των δειγμάτων και την κρυσταλλική τους δομή. Με τη συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδο μπορούν να προσδιοριστούν όλα τα στοιχεία μεταξύ νατρίου και ουρανίου. Πλεονεκτήματα της

μεθόδου είναι ο μικρός χρόνος ανάλυσης, η υψηλή ακρίβεια και η εξαιρετική επαναληψιμότητα.<sup>[57],[58]</sup>

Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος (περιοχή ακτίνων Χ στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεταξύ 0,01 και 12 nm) με την ύλη.

Η ένταση της ακτινοβολίας εκφράζει τον αριθμό των φωτονίων που εκπέμπονται στη μονάδα του χρόνου. Συγκεκριμένα, η ακτινοβολία (intensity) εκφράζεται σε cps (counts per second) ή kcps (kilocounts per second).<sup>[57]</sup>

Η παραγωγή ακτίνων Χ γίνεται μεταξύ μιας καθόδου (π.χ. κάθοδος W) και μίας ανόδου (π.χ. άνοδος Rh). Η επιλογή της ανόδου και της καθόδου επιβάλλουν περιορισμούς ως προς τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν με βάση τον ατομικό τους αριθμό. Μέσω θέρμανσης της καθόδου ελευθερώνονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται επιταχυνόμενα προς την άνοδο λόγω εφαρμογής τάσης. Από τη σύγκρουση των ηλεκτρονίων με το υλικό της ανόδου υπάρχει απώλεια μικρού μέρους της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων (1-2%), η οποία παράγει πρωτογενείς ακτίνες Χ, με μήκος κύματος χαρακτηριστικό του υλικού αυτού. Το υπόλοιπο ποσό ενέργειας οδηγεί στη θέρμανση της ανόδου, συνεπώς απαιτείται συνεχής ψύξη κατά τη διεξαγωγή της ανάλυσης.<sup>[57],[58]</sup>



Εικόνα 16. Διέγερση των ηλεκτρονίων στη μέθοδο XRF

Όταν η δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει πάνω στο άτομο μίας ένωσης σε θεμελιώδη κατάσταση, λαμβάνει χώρα απορρόφηση της ακτινοβολίας. Αυτό μεταφράζεται από το άτομο σε απορρόφηση ενέργειας (απορρόφηση πρωτογενών φωτονίων) και οδηγεί σε ιονισμό ή διέγερση του ατόμου (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο). Το ηλεκτρονιακό κενό που

δημιουργείται καλύπτεται από ηλεκτρόνια μεγαλύτερης στιβάδας (υψηλότερης ενέργειας). Καθώς μειώνεται η ενέργειά τους λόγω μετάπτωσης σε στιβάδες χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης, αποβάλλεται ένα φωτόνιο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φθορισμός (fluorescence). Σημειώνεται ότι η μετάπτωση του ηλεκτρονίου προς κάλυψη του κενού μπορεί να γίνει από οποιαδήποτε ενεργειακά υψηλότερη στιβάδα με διαφορετική ενέργεια και πιθανότητα μετάπτωσης.<sup>[57],[58]</sup>

Η εκπομπή δευτερογενών φωτονίων είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο. Οι δευτερογενείς ακτίνες X κατευθύνονται προς τον κρύσταλλο.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattering electrons) συμβάλλουν στην αύξηση της θερμοκρασίας του θαλάμου. Η θερμοκρασία του θαλάμου πρέπει να διατηρείται σταθερή και σε χαμηλή τιμή έτσι ώστε οι κρύσταλλοι-αναλυτές της ακτινοβολίας να μην υφίστανται μεταβολές και αλλοιώσεις λόγω επιμολύνσεων.<sup>[59]</sup>

Υπάρχουν δύο είδη φασματόμετρων XRF, τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive, ED-XRF) και τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive, WD-XRF), τα οποία διαφοροποιούνται ως προς την εκάστοτε εφαρμογή (παραδείγματος χάρη, ως προς την απαιτούμενη ευαισθησία της ανάλυσης) και το πλήθος των προς ανάλυση στοιχείων. Τα βαρέα μέταλλα προσδιορίζονται με ED-XRF.

Η χρήση ανιχνευτών στην ακτινανάλυση XRF βρίσκει εφαρμογή στους παρακάτω τομείς:

- Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε νερό και τρόφιμα
- Τομογραφία και Σεισμογράφος
- Οικολογία - Περιβάλλον (βαρέα μέταλλα στο έδαφος, ιζήματα, αερολύματα, ύδατα)
- Γεωλογία – Ορυκτολογία (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εδαφών και πετρωμάτων)
- Βιομηχανία Χρωμάτων – Καυσίμων – Χημική Βιομηχανία (ποιότητα πρώτων υλών, διαδικασία παραγωγής τελικών προϊόντων)

➤ *Προετοιμασία δείγματος*

Το δείγμα πρέπει να είναι κατά το δυνατόν ομοιογενές, με λεία επιφάνεια και μικρούς κόκκους, αντιπροσωπευτικό του προς μέτρηση υλικού, σε μορφή κόνεως, στερεά ή υγρή. Για τα στερεά δείγματα, κατασκευάζεται παστίλια με την προσθήκη συνδετικού μέσου (binding agent) με πίεση σε υδραυλική πρέσα και πάχος τέτοιο ώστε να είναι δυνατή η διείσδυση της ακτινοβολίας σε επαρκές βάθος και η σκέδασή της.



Τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων απεικονίζονται συγκεντρωτικά στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 16. Στοιχειακή ανάλυση - Βιομηχανική Μονάδα 1

		ΚΛΙΝΚΕΡ	ΓΥΨΟΣ	ΤΣΙΜΕΝΤΟ	ΑΜΜΟΣ	ΓΑΡΜΠΙΛΙ	CKD	ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	
								blank	με CKD
Compound	Unit	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc
V	ppm	137,4	15,9	103,4	27,5	29,4	71,0	35,7	33,4
Co	ppm	27,3	5,5	25,2	8,7	10,2	17,4	3,3	8,7
Ni	ppm	80,3	19,3	76,2	34,1	38,9	60,8	10,2	36,0
Cu	ppm	42,2	6,3	38,4	5,5	3,5	37,1	10,6	8,4
Zn	ppm	110,0	4,8	95,0	7,4	7,4	37,7	19,4	20,9
As	ppm	6,5	Below LOD	5,2	Below LOD	Below LOD	7,5	Below LOD	2,4
Cd	ppm	Below LOD <sup>1</sup>	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	3,5	Below LOD	Below LOD
Sb	ppm	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD
Tl	ppm	Below LOD	Below LOD	3,5	Below LOD	Below LOD	155,7	Below LOD	Below LOD
Pb	ppm	9,5	Below LOD	8,5	3,1	3,0	49,9	3,1	5,6
Mn	ppm	240,1	38,7	216,9	54,2	54,2	193,7	54,2	69,7
MgO	%	4,88	8,61	4,82	1,76	1,97	1,09	1,47	1,53

<sup>1</sup> Εκτός ορίου ανίχνευσης

Πίνακας 17. Στοιχειακή ανάλυση - Βιομηχανική Μονάδα 2

		ΚΛΙΝΚΕΡ	ΓΥΨΟΣ	ΤΣΙΜΕΝΤΟ	ΑΜΜΟΣ	ΓΑΡΜΠΙΛΙ	CKD	ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	
								blank	με CKD
Compound	Unit	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc	Conc
V	ppm	76,3	15,9	66,8	27,5	29,4	33,1	32,6	28,9
Co	ppm	12,3	5,5	10,0	8,7	10,2	5,4	Below LOD	7,4
Ni	ppm	3,5	19,3	6,4	34,1	38,9	Below LOD	Below LOD	26,3
Cu	ppm	146,6	6,3	137,8	5,5	3,5	160,6	22,4	22,3
Zn	ppm	508,9	4,8	456,6	7,4	7,4	1699,3	66,6	74,0
As	ppm	14,5	Below LOD	12,8	Below LOD	Below LOD	97,8	Below LOD	2,5
Cd	ppm	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	57,7	Below LOD	Below LOD
Sb	ppm	4,6	Below LOD	5,5	Below LOD	Below LOD	8,8	Below LOD	Below LOD
Tl	ppm	2,7	Below LOD	3,2	Below LOD	Below LOD	39,3	Below LOD	Below LOD
Pb	ppm	31,6	Below LOD	23,6	3,1	3,0	3274,2	6,8	29,2
Mn	ppm	255,6	38,7	240,1	54,2	54,2	147,2	62,0	77,5
MgO	%	0,00	8,61	0,00	1,76	1,97	0,00	0,78	0,97

Για τις τιμές που δεν υπήρξε ανιχνεύσιμη ποσότητα από τη στοιχειακή ανάλυση, θεωρήθηκε για τους υπολογισμούς ότι η περιεχόμενη ποσότητα ισούται με το μισό του ορίου ανίχνευσης για κάθε στοιχείο. Οι τιμές των ορίων ανίχνευσης απεικονίζονται στο παράρτημα 1.

Παρατηρείται ότι το κάδμιο και ο μόλυβδος προέρχονται κυρίως από τη CKD. Ο ψευδάργυρος φαίνεται να προέρχεται σε ποσότητες της ίδιας τάξης μεγέθους τόσο από το κλίνκερ, όσο και από τη CKD.

Κύρια πηγή θαλλίου αποτελεί η σκόνη φίλτρου, όπως φαίνεται από τις στοιχειακές αναλύσεις (μονάδα 1).

Τέλος, σε κάθε περίπτωση, τα αδρανή δε φαίνεται να είναι η κύρια πηγή συνεισφοράς των μετάλλων στο τελικό σκυρόδεμα.

## Διεξαγωγή πειραμάτων

### Δοκιμές εκπλυσιμότητας

Την 28<sup>η</sup> ημέρα από την έναρξη της ωρίμανσης, τα κυβικά δοκίμια υποβάλλονται στη δοκιμή εκπλυσιμότητας, όπως αυτή ορίζεται από το ολλανδικό πρότυπο NEN 7375.<sup>[50]</sup>

Σύμφωνα με το πρότυπο, κάθε δοκίμιο τοποθετείται σε δοχείο με προζυγισμένο όγκο απιονισμένου νερό ουδέτερου pH (μέσο εκπλυσιμότητας), με τέτοιο τρόπο ώστε από κάθε πλευρά του δοκιμίου να υπάρχουν τουλάχιστον 2 εκατοστά νερό. Η μέγιστη τιμή της αγωγιμότητας του απιονισμένου νερού θα πρέπει να είναι 1 μS/cm. Τα δοχεία θα πρέπει να είναι πλαστικά και να έχουν τη δυνατότητα να κλείνουν με καπάκι. Ο όγκος του νερού που περιέχεται στο δοχείο θα πρέπει να είναι μεταξύ 2 έως 5 φορές ο όγκος του δοκιμίου. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, η θερμοκρασία ελέγχεται και σταθεροποιείται μεταξύ 18 και 22 °C. Τα δοχεία σφραγίζονται μέχρι τη δειγματοληψία.

Το νερό του δοχείου αδειάζεται και ανανεώνεται με νέα ποσότητα απιονισμένου νερού σε τακτά χρονικά διαστήματα που επιβάλλει το πρότυπο, χωρίς τη μεσολάβηση άλλης διαδικασίας (για παράδειγμα, ξέπλυμα του δοχείου ή του δοκιμίου). Τα διαστήματα αυτά απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10. Περίοδοι αλλαγής του μέσου εκπλυσιμότητας

Περίοδος	Χρόνος (Ημέρες)
1	0,25 ± 10% (6 ώρες)
2	1 ± 10%
3	2,25 ± 10% (2 ημ. 6 ώρες)
4	4 ± 10%
5	9 ± 10%
6	16 ± 1
7	36 ± 1
8	64 ± 1

Κατά τη δειγματοληψία, το προϋπάρχον νερό απομακρύνεται και καταγράφεται το pH του. Δείγμα αυτού διηθείται και οξινίζεται με νιτρικό οξύ έως τιμή pH μεταξύ 1 και 2, και αποθηκεύεται σύμφωνα με το ISO 5667-3:2003<sup>[53]</sup>, ώστε να αποφευχθούν χημικές φυσικές ή βιολογικές δράσεις, μέχρι τη χημική του ανάλυση με κάποια αναλυτική τεχνική. Το δοκίμιο ζυγίζεται για να προσδιοριστεί το επιπλέον βάρος που απέκτησε και επανατοποθετείται στο δοχείο μαζί με νέο, προζυγισμένο νερό, χωρίς προηγουμένως να ξεπλυθεί το δοχείο. Το δοχείο σφραγίζεται ξανά μέχρι την επόμενη δειγματοληψία.

## Ανάλυση μέσου εκπλυσιμότητας

Τα δείγματα αναλύθηκαν με φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η ανάλυση αυτή προτιμήθηκε έναντι της ατομικής εκπομπής (ICP-AES) λόγω χαμηλότερου ορίου ανίχνευσης. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 7700 Series Agilent Technologies.

## Αναλυτική τεχνική ICP-MS

Η ανάλυση των διηθημάτων έγινε με την τεχνική φασματομετρίας μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, ICP-MS). Πρόκειται για αναλυτική μέθοδο η οποία εξετάζει δείγματα υγρής φύσεως και έχει τη δυνατότητα να προσδιορίζει σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα με διαφοροποίηση μεταξύ των ισοτόπων τους. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργείται στο πλάσμα διεγείρονται πολύ περισσότερα στοιχεία σε σύγκριση με τις κοινές χημικές φλόγες, αυξάνοντας τη ευαισθησία της μέτρησης και βελτιώνοντας σημαντικά το όριο ανίχνευσης των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος. Η αναλυτική αυτή μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και το όριο ανίχνευσης είναι 0,01-1 ppb.<sup>[58],[59]</sup>

Η διέγερση του δείγματος γίνεται με πλάσμα αργού, ενώ ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων που δημιουργούνται στο δείγμα γίνεται μέσω φασματομετρίας μάζας. Κριτήριο για την ταυτοποίηση του στοιχείου στη φασματομετρία μάζας είναι ο λόγος της μάζας προς το φορτίο του ιόντος που σχηματίστηκε ( $m/z$ ).

Βασικά εξαρτήματα της διάταξης της φασματομετρίας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η περισταλτική αντλία, ο εκνεφωτής, ο πυρσός, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής. Συνοπτικά, η διαδικασία που ακολουθείται για το υγρό δείγμα είναι διαδοχικά η αποδιαλύτωση, η ατομοποίηση, η ατμοποίηση και ο ιονισμός του δείγματος.

Το πλάσμα, κατάσταση της ύλης με σημαντικό ποσοστό ηλεκτρονίων και ιόντων, αποτελεί την πηγή ιονισμού του δείγματος και δημιουργείται μέσα στον πυρσό. Ο πυρσός αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες από χαλαζία που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου, συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας. Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο αργό περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό χαλαζιακό σωλήνα και με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης (σπινθήρας Tesla) σχηματιστούν τα πρώτα ηλεκτρόνια. Αυτός ο ιονισμός του αργού συνεχίζεται με μια αλυσιδωτή αντίδραση για το σχηματισμό «πλάσματος», που αποτελείται από ηλεκτρόνια και ιόντα αργού. Το πλάσμα για αυτό το λόγο ονομάζεται επαγωγικά συζευγμένο. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται εκκένωση επαγωγικού συζευγμένου πλάσματος.<sup>[58]</sup>

Το δείγμα εισέρχεται με τη βοήθεια ενός εκνεφωτή σε μορφή αεροζόλ με τη βοήθεια της περισταλτικής αντλίας από τον εσωτερικό σωλήνα κατά μήκος του άξονα του πλάσματος και ιονίζεται κατά την επαφή του με το πλάσμα. Στον εξωτερικό σωλήνα του πυρσού περνά αέριο αργό ή άζωτο για την ψύξη των τοιχωμάτων των σωλήνων κατά τη σταθεροποίηση του πλάσματος. Μέσα στον δαυλό αναπτύσσονται θερμοκρασίες γύρω στα 10.000K λόγω τριβών και λόγω των συγκρούσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ιόντων.

Μετά την δημιουργία του πλάσματος εκπέμπονται ακτινοβολίες ιόντων συγκεκριμένων μηκών κύματος. Κάθε μήκος κύματος είναι χαρακτηριστικό ενός στοιχείου. Τα ιόντα κατευθύνονται μέσω ενός μεταλλικού κώνου οπής 1 nm στο σύστημα διασύνδεσης. Εκεί το πλάσμα ψύχεται στους 4 K και δημιουργείται υψηλό κενό. Τα μη ιονισμένα άτομα στις συνθήκες που δημιουργούνται ψύχονται και απομακρύνονται. Τα ιόντα, αντιθέτως, οδηγούνται προς ένα τετραπολικό φίλτρο μάζας, όπου διαχωρίζονται σύμφωνα με το λόγο μάζας προς φορτίο. Η ανίχνευση γίνεται μέσω ενός ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (Channel Electron Multiplier, CEM). Κατόπιν, υπάρχει σύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή που διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή και επεξεργασία των σημάτων, τη βαθμονόμηση, τη διόρθωση του θορύβου, τη βελτιστοποίηση διαφόρων παραμέτρων και την ταυτοποίηση των δειγμάτων. Η ένταση του σήματος εξαρτάται κυρίως από την αφθονία του ισότοπου και το βαθμό ιονισμού του στοιχείου και εκφράζεται με μία κορυφή στο φάσμα.

Στα φάσματα ορισμένες κορυφές ενδέχεται να οφείλονται σε παρεμβολές από το υπόστρωμα, από ισότοπα με τον ίδιο λόγο μάζα/φορτίο, από τα κύρια στοιχεία του δείγματος που μπορεί να υπερκαλύψουν τα ιχνοστοιχεία και από ανεπιθύμητα σχηματισμένα ιόντα.

Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS είναι η ταχύτητα, η υψηλή ευαισθησία, το χαμηλό όριο ανίχνευσης που επιτρέπει τον εντοπισμό στοιχείων σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, το μεγάλο εύρος χημικών στοιχείων που έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύσει και η δυνατότητα προσδιορισμού των διαφόρων ισότοπων. Η αναλυτική

τεχνική ICP-MS βρίσκει εφαρμογή σε περιβαλλοντικούς σκοπούς για την ανίχνευση τοξικών μετάλλων σε πόσιμα νερά και απόβλητα, στην πετροχημεία για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων, στη γεωχημεία, στο έλεγχο καθαρότητας ημιαγωγών και υπεραγωγών, καθώς και σε αρκετούς ακόμα τομείς.<sup>[59]</sup>

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των οξιτισμένων δειγμάτων απεικονίζονται στους ακόλουθους πίνακες. Οι τιμές αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις της τάξης των  $\mu\text{g/L}$  και αναφέρονται σε κάθε μία περίοδο αλλαγής του μέσου εκπλυσιμότητας, όπως αυτές ορίζονται από το πρότυπο NEN 7375.

Για τις τιμές που δεν υπήρξε ανιχνεύσιμη ποσότητα από τη στοιχειακή ανάλυση, θεωρήθηκε για τους υπολογισμούς ότι η περιεχόμενη ποσότητα ισούται με το μισό του ορίου ανίχνευσης για κάθε στοιχείο. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου για κάθε στοιχείο<sup>[60]</sup> φαίνεται στο παράρτημα 1.

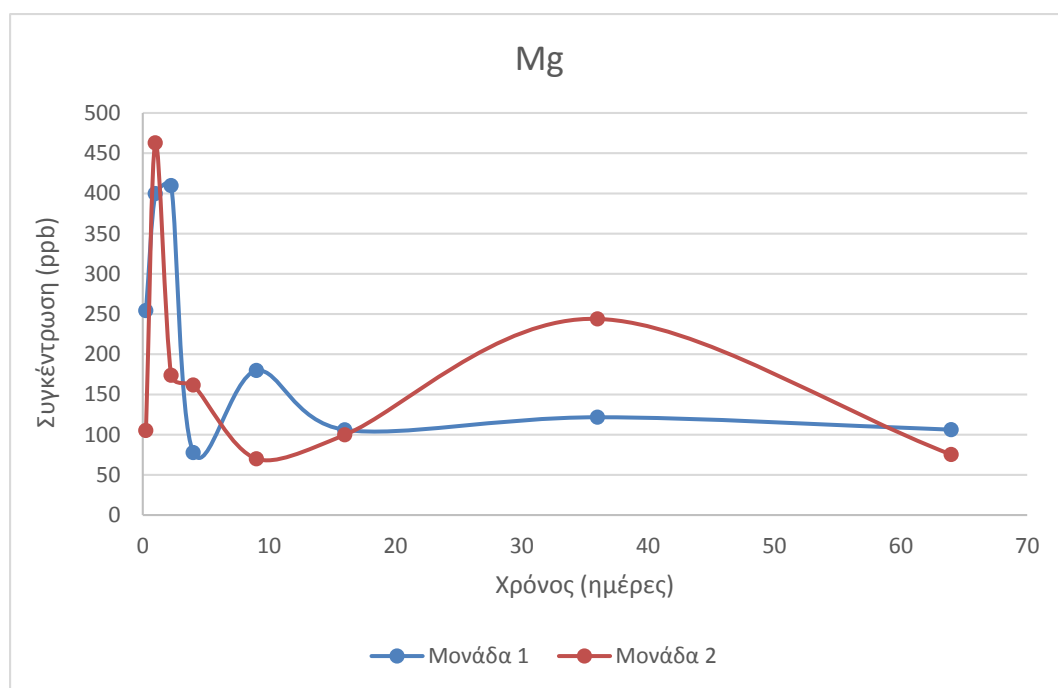
**Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις μετάλλων ( $\mu\text{g/L}$ ) – Βιομηχανική Μονάδα 1**

		<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Sb</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>
<b>P1</b>	<b>6 h</b>	254,3	1,2	3,8	1,1	0,3	3,8	Below LOD	0,6	Below LOD	Below LOD	0,4	6,2
<b>P2</b>	<b>24 h</b>	399,7	2,9	5,3	1,6	0,6	7,9	18,5	0,3	Below LOD	Below LOD	0,5	9,9
<b>P3</b>	<b>54 h</b>	409,6	3,4	8,0	2,6	0,6	5,3	8,3	0,2	0,1	Below LOD	0,4	4,3
<b>P4</b>	<b>4 d</b>	77,7	3,0	0,8	0,6	0,4	2,1	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	0,4	Below LOD
<b>P5</b>	<b>9 d</b>	179,7	3,4	4,0	0,8	0,6	1,9	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD	0,5	Below LOD
<b>P6</b>	<b>16 d</b>	106,0	4,2	1,3	0,3	0,3	2,1	Below LOD	Below LOD	0,3	Below LOD	0,4	8,8
<b>P7</b>	<b>36 d</b>	121,6	6,9	1,4	0,9	0,5	3,0	Below LOD	0,2	Below LOD	Below LOD	0,2	Below LOD
<b>P8</b>	<b>64 d</b>	106,2	8,9	1,2	0,7	0,1	4,2	5,7	0,1	Below LOD	Below LOD	0,1	41,3

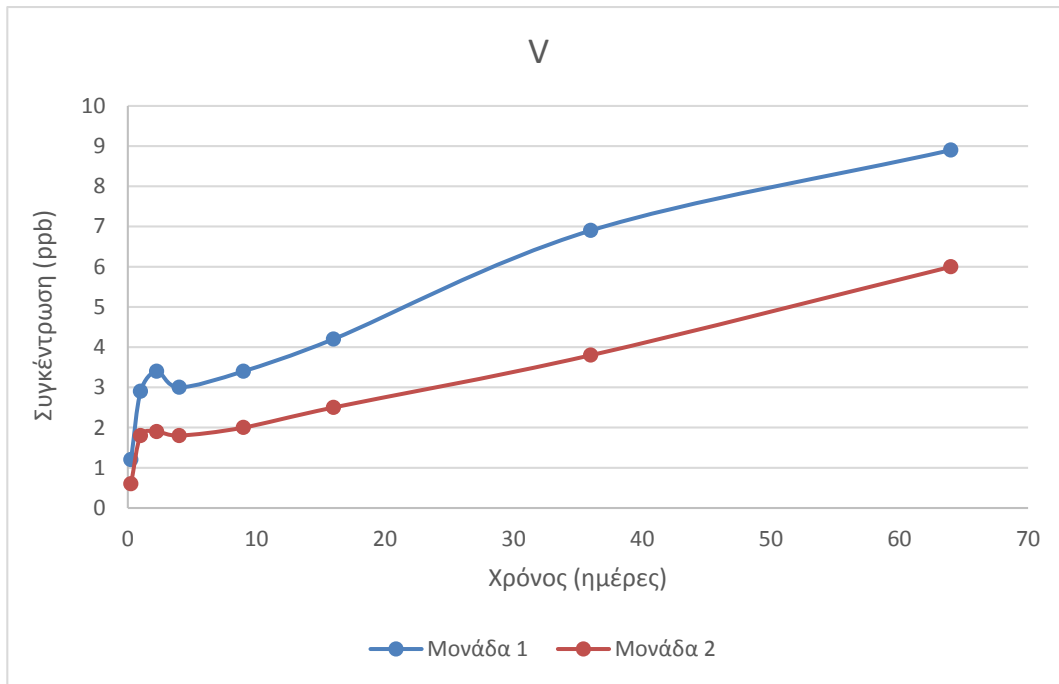
Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις μετάλλων (ppb) – Βιομηχανική Μονάδα 2

		Mg	V	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
<b>P1</b>	<b>6 h</b>	105,1	0,6	1,9	0,8	0,3	1,9	Below LOD	0,1	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD
<b>P2</b>	<b>24 h</b>	462,8	1,8	8,1	2,3	0,5	6,6	84,0	0,1	Below LOD	Below LOD	Below LOD	8,2
<b>P3</b>	<b>54 h</b>	173,9	1,9	2,9	0,5	0,3	2,5	Below LOD	0,1	Below LOD	Below LOD	Below LOD	1,7
<b>P4</b>	<b>4 d</b>	161,6	1,8	2,2	0,2	0,3	1,6	Below LOD	0,1	0,1	Below LOD	Below LOD	4,4
<b>P5</b>	<b>9 d</b>	70,0	2,0	1,0	0,3	0,4	1,3	Below LOD	0,1	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD
<b>P6</b>	<b>16 d</b>	99,8	2,5	1,2	Below LOD	0,2	1,7	Below LOD	0,4	Below LOD	Below LOD	Below LOD	Below LOD
<b>P7</b>	<b>36 d</b>	243,9	3,8	3,5	0,3	0,3	2,3	Below LOD	0,1	Below LOD	0,1	Below LOD	Below LOD
<b>P8</b>	<b>64 d</b>	75,2	6,0	1,0	0,2	0,1	2,2	Below LOD	0,3	Below LOD	0,3	Below LOD	39,6

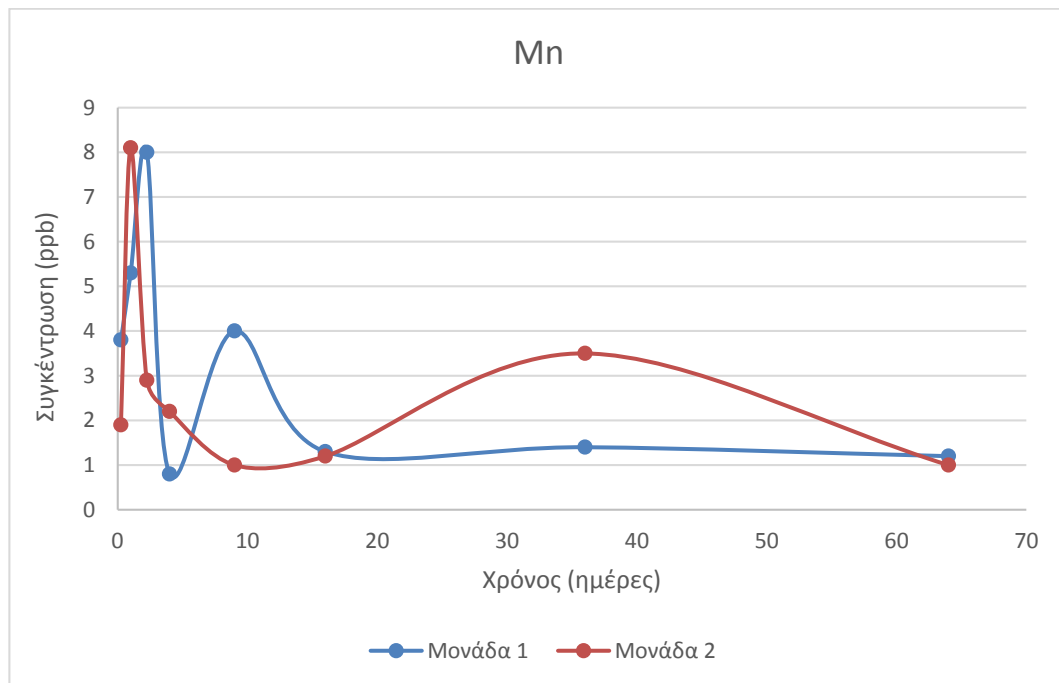
Ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα για κάθε στοιχείο.



Διάγραμμα 2. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης μαγνησίου ως προς το χρόνο

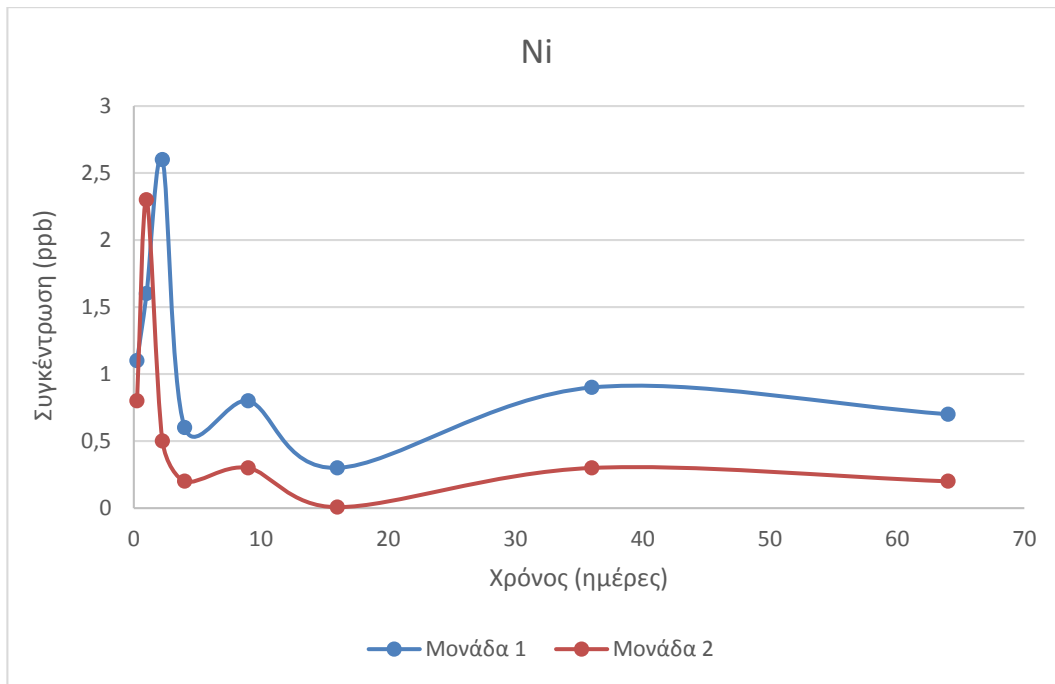


Διάγραμμα 3. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης βαναδίου ως προς το χρόνο

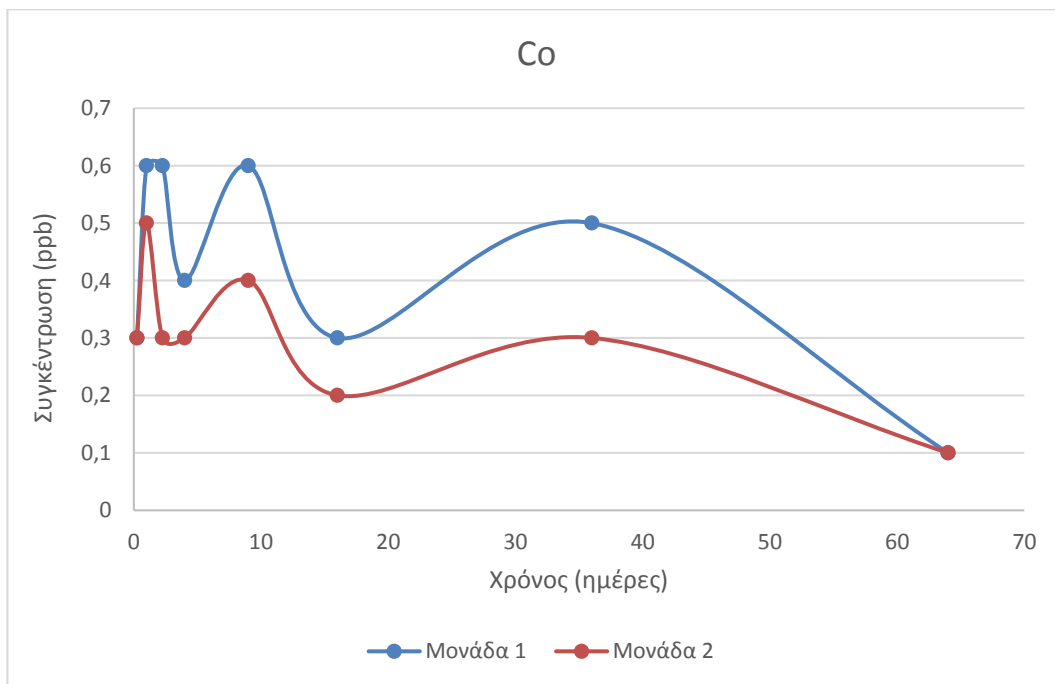


Διάγραμμα 4. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης μαγγανίου ως προς το χρόνο

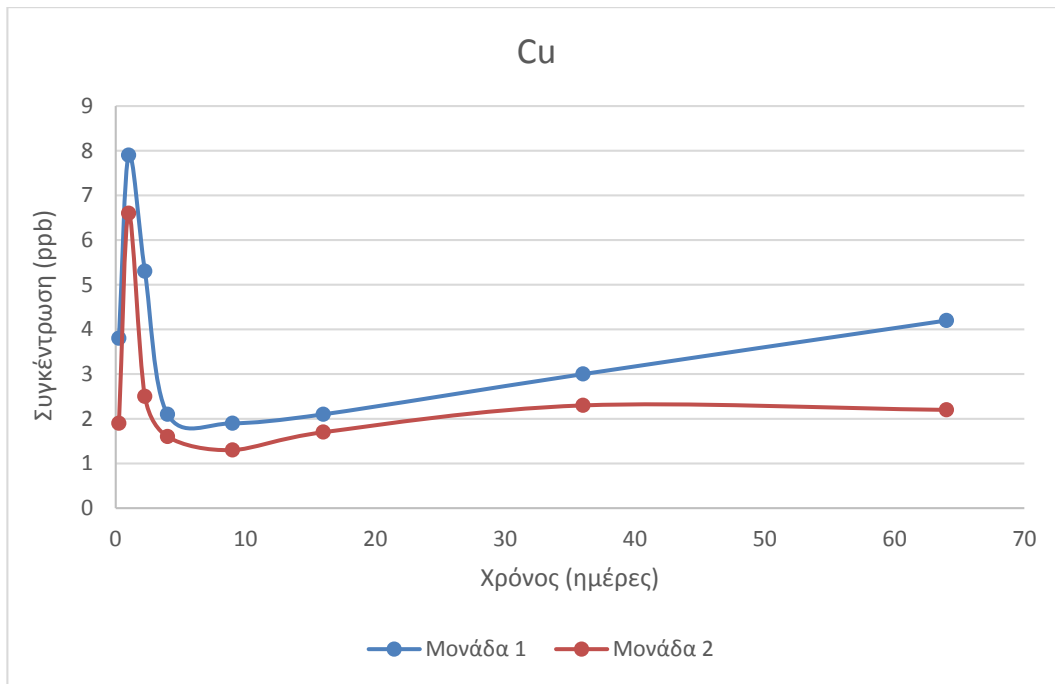




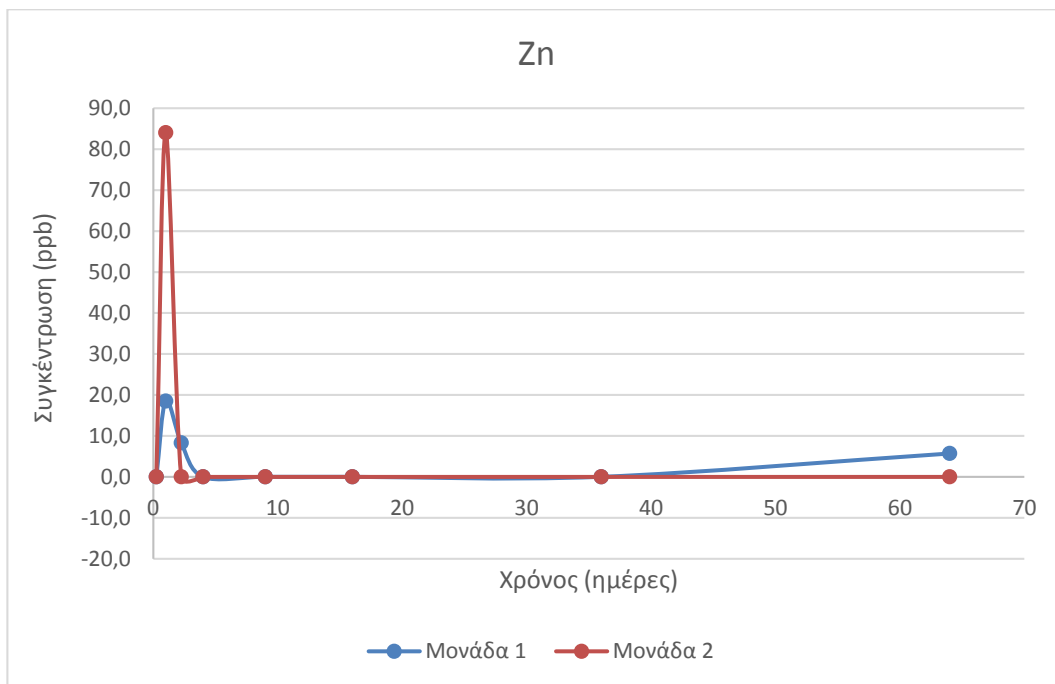
Διάγραμμα 5. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης νικελίου ως προς το χρόνο



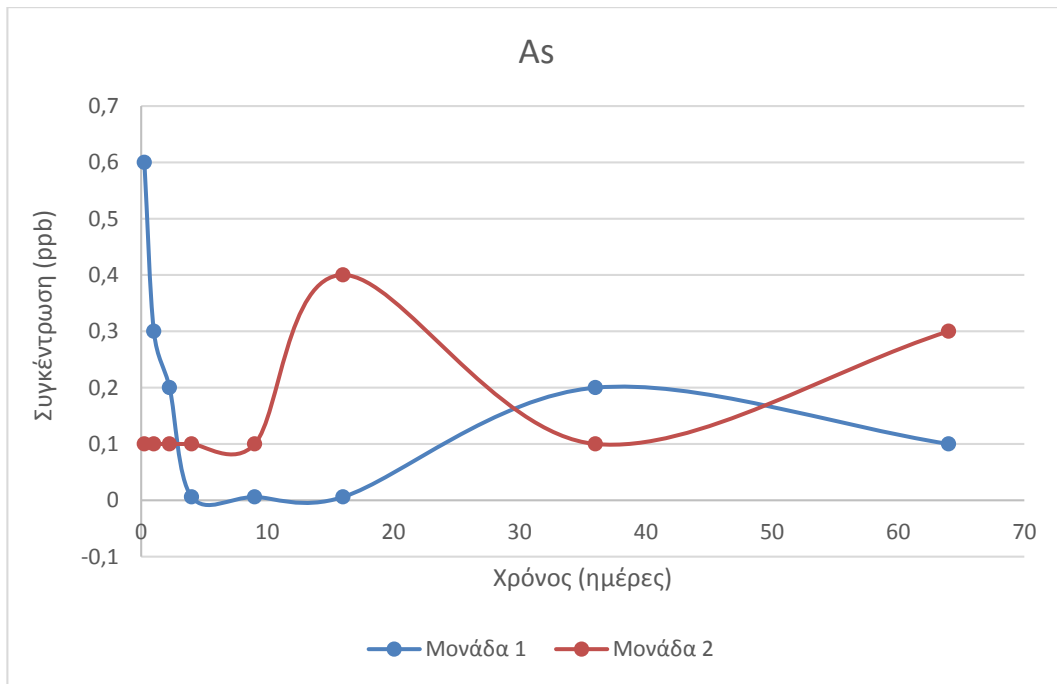
Διάγραμμα 6. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης κοβαλτίου ως προς το χρόνο



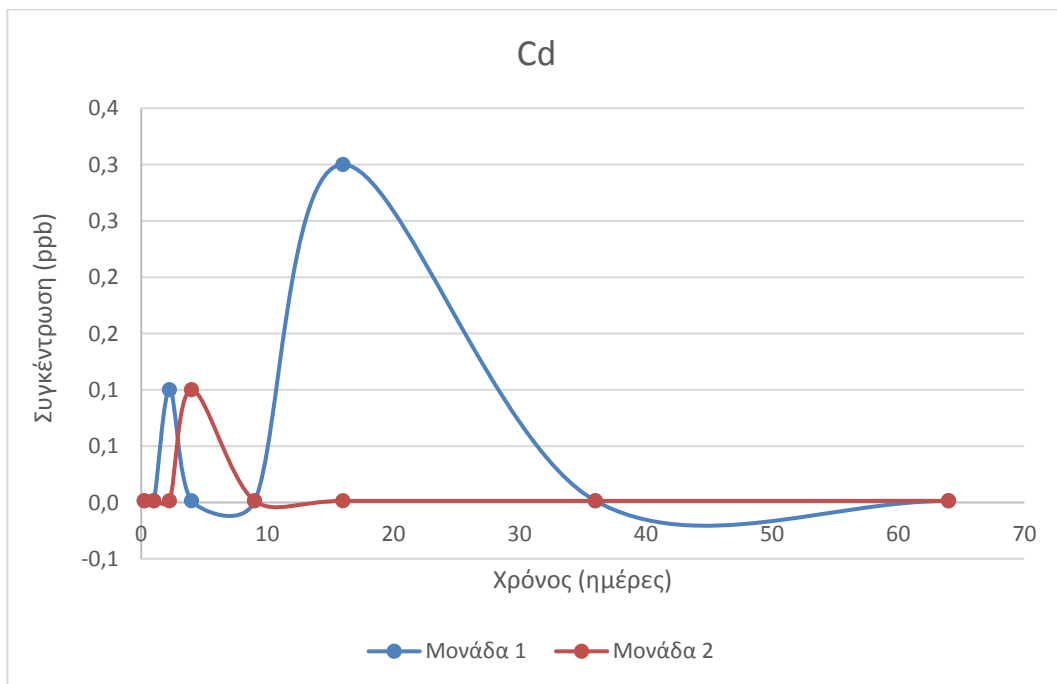
Διάγραμμα 7. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης χαλκού ως προς το χρόνο



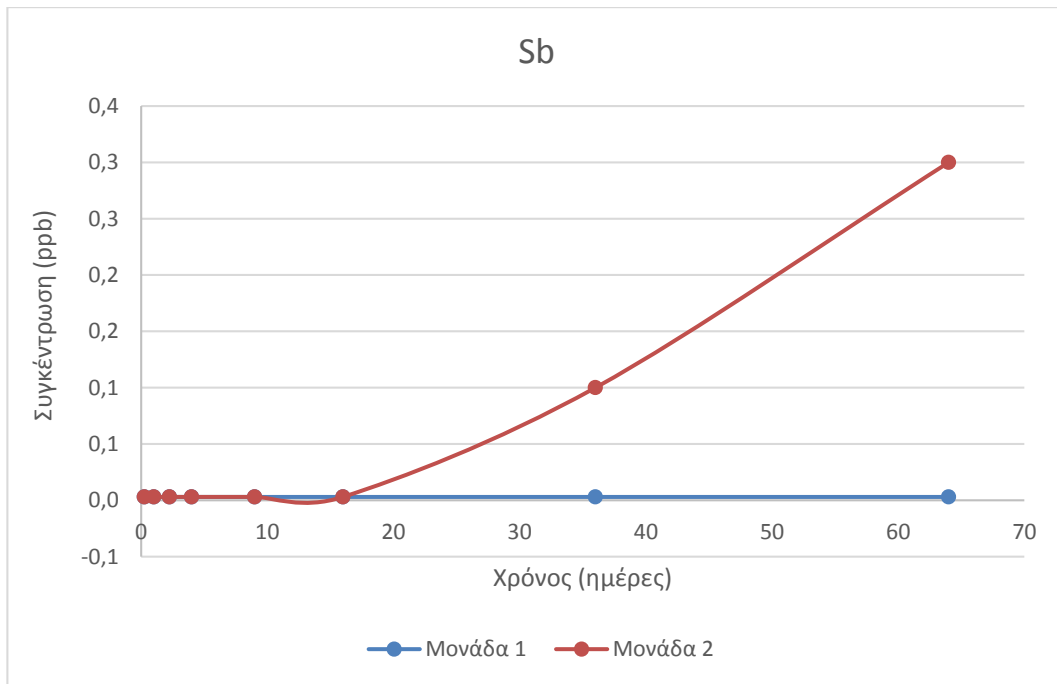
Διάγραμμα 8. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης ψευδαργύρου ως προς το χρόνο



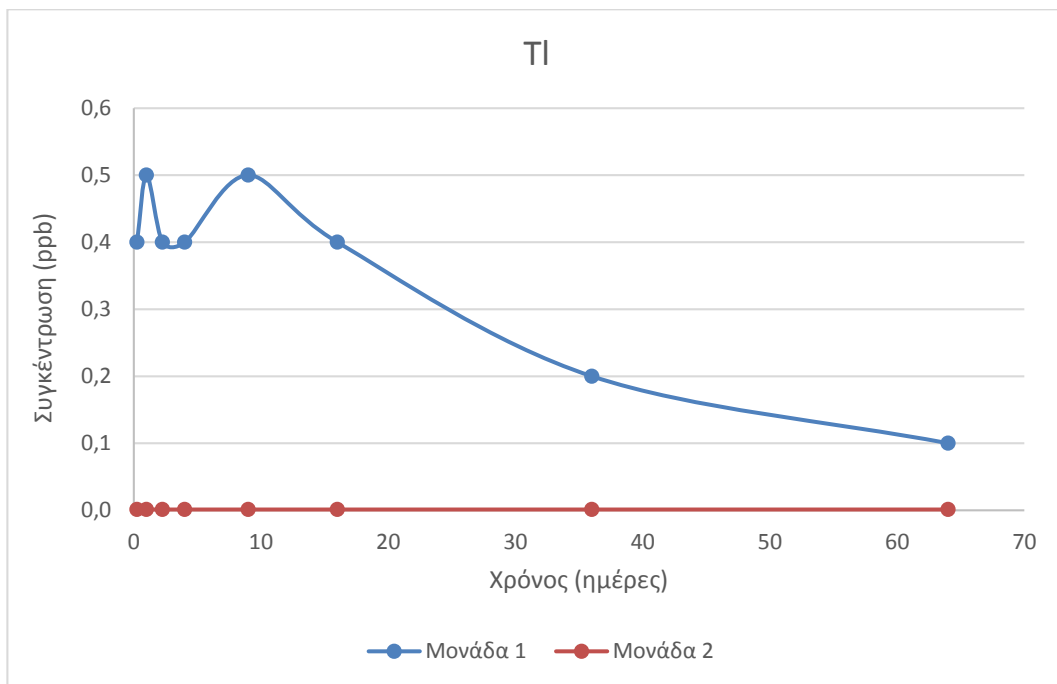
Διάγραμμα 9. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης αρσενικού ως προς το χρόνο



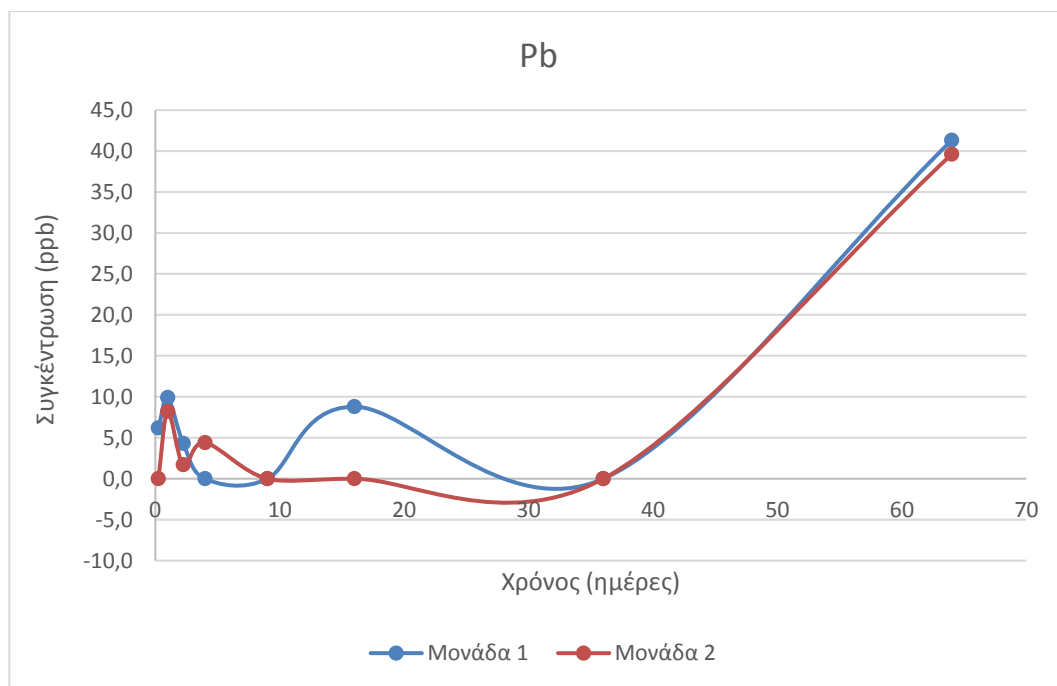
Διάγραμμα 10. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης καδμίου ως προς το χρόνο



Διάγραμμα 11. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης αντιμονίου ως προς το χρόνο



Διάγραμμα 12. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης θαλλίου ως προς το χρόνο



Διάγραμμα 13. Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης μολύβδου ως προς το χρόνο

Παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα ότι, για στοιχεία όπως το βανάδιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο και ο χαλκός, υπάρχει μεγάλη συμφωνία ως προς τη χρονική εξάρτηση της απελευθέρωσης του στοιχείου μεταξύ των δύο μονάδων, γεγονός που επαληθεύει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Ωστόσο, υπάρχουν στοιχεία για τα οποία δεν υπάρχει συμφωνία ως προς την τάση απελευθέρωσης. Ενδεικτικά, αναφέρονται το μαγγάνιο, το αρσενικό και το αντιμόνιο. Η απόδοση των στοιχείων στο διάλυμα για τα περισσότερα στοιχεία πάντως παρουσιάζει χρονική συσχέτιση ανάμεσα στις δύο μονάδες.

Τα στοιχεία μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες. Αρχικά, υπάρχει αύξουσα τάση έκπλυσης για το βανάδιο και το μόλυβδο. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν συγκεντρώσεις έκπλυσης της τάξης των μονάδων ή δεκάδων ppb. Έπειτα, υπάρχουν στοιχεία που παρουσιάζουν μέγιστο και κατόπιν μειούμενο ρυθμό έκπλυσης με την πάροδο του χρόνου και στα δύο εργοστάσια. Στα στοιχεία αυτά συγκαταλέγονται ο χαλκός, το νικέλιο, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο και το μαγνήσιο. Τέλος, για τα στοιχεία θάλλιο, αρσενικό, αντιμόνιο και κάδμιο δεν υπάρχει σαφής τάση με την εξέλιξη του χρόνου ή κοινή χρονική εξάρτηση μεταξύ των δύο μονάδων. Σημειώνεται όμως ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών είναι μικρότερες από 1 ppb, τιμή συγκέντρωσης πολύ χαμηλή για να υπάρχουν απόλυτα αξιόπιστα και συγκρίσιμα αποτελέσματα.

## Επεξεργασία αποτελεσμάτων

### Έλεγχος διαλυτοποίησης μήτρας του υλικού

Αρχικά, ελέγχεται η διάλυση ή μη του δοκιμίου υπολογίζοντας την απώλεια του δοκιμίου σε μάζα μέσω του υλικού που έχει απομακρυνθεί από αυτό. Μετά την ολοκλήρωση της εφαρμογής του προτύπου, η συνολική μάζα του δοκιμίου που έχει απομακρυνθεί συγκεντρώνεται, ξηραίνεται και ζυγίζεται. Υπολογίζεται η απώλεια μάζας σε  $g/m^2$  για τα στάδια (περιόδους) 1-2 και 2-8.

Βρέθηκε απώλεια μάζας  $0,17 g/m^2$  για τη βιομηχανική μονάδα 1 και  $3,55 g/m^2$  για τη βιομηχανική μονάδα 2 για τα στάδια 1-2. Οι τιμές αυτές θεωρούνται μικρές και υποδεικνύουν αφενός ότι η απώλεια δεν επηρέασε σημαντικά τη διεξαγωγή του πειράματος, αφετέρου ότι τα δοκίμια είχαν επαρκή συνοχή. Για τα στάδια 2-8 η απώλεια μάζας ήταν πρακτικά μηδενική.

### Διάλυση δοκιμίου – Αγωγιμότητα – pH

Η επιβεβαίωση των παραπάνω σχετικά με τη διαλυτοποίηση του δοκιμίου γίνεται μέσω εφαρμογής των κριτηρίων που ορίζει το πρότυπο.

#### Κριτήριο 1

$$S_{7-8} > 1,5 \times V_p / V + 10^{(pH_{7-8} - 11,78)} + 10^{(2,5 - pH_{7-8})}$$

Όπου  $S_{7-8}$  η μέση τιμή της αγωγιμότητας στο πέρας των σταδίων 7 και 8 (σε  $\mu S/cm$ ),

$V_p$  ο όγκος του δοκιμίου (σε L) και

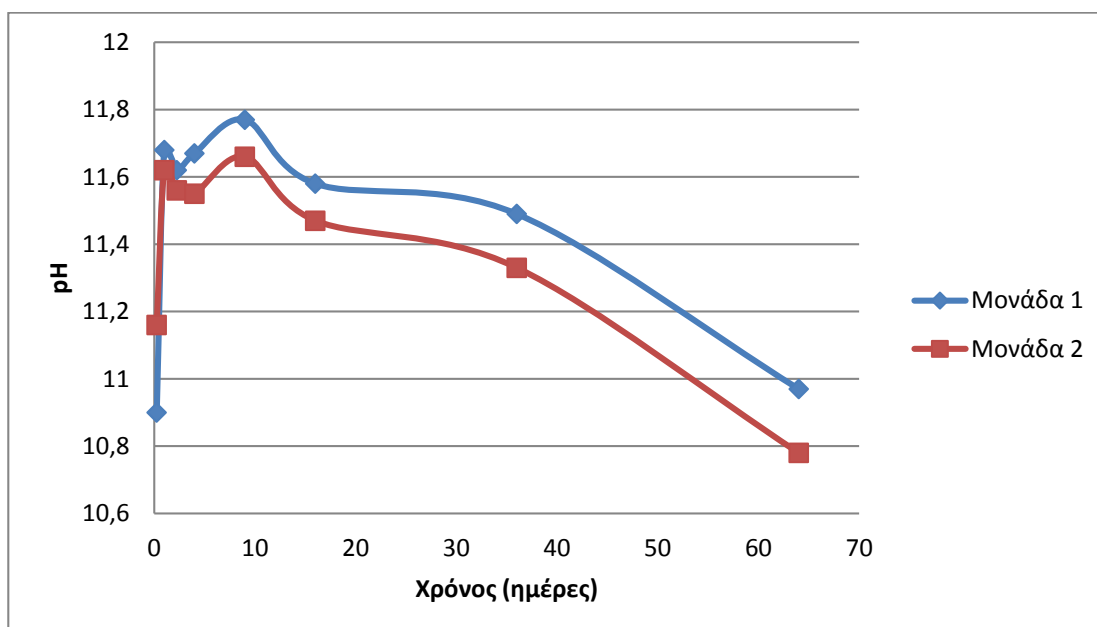
$V$  ο όγκος του μέσου εκπλυσιμότητας για κάθε δοκίμιο (σε L).

Στη συνέχεια, παρατίθενται πίνακες με τις τιμές pH και αγωγιμότητας που μετρήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Σημειώνεται ότι το pH του μέσου έκπλυσης καθορίζεται από το ίδιο το υλικό που υποβάλλεται σε έκπλυση των συστατικών του.

Πίνακας 20. Μεταβολή pH για κάθε δοκίμιο

	Βιομηχανική Μονάδα 1	Βιομηχανική Μονάδα 2
<b>P1</b>	10,90	11,16
<b>P2</b>	11,68	11,62
<b>P3</b>	11,62	11,56
<b>P4</b>	11,67	11,55
<b>P5</b>	11,77	11,66
<b>P6</b>	11,58	11,47
<b>P7</b>	11,49	11,33
<b>P8</b>	10,97	10,78

Ακολουθεί το διάγραμμα που δείχνει συγκριτικά τη μεταβολή του pH για κάθε δοκίμιο. Παρατηρείται εντυπωσιακή ταύτιση της τάσης μεταβολής του pH για τα δύο δοκίμια.

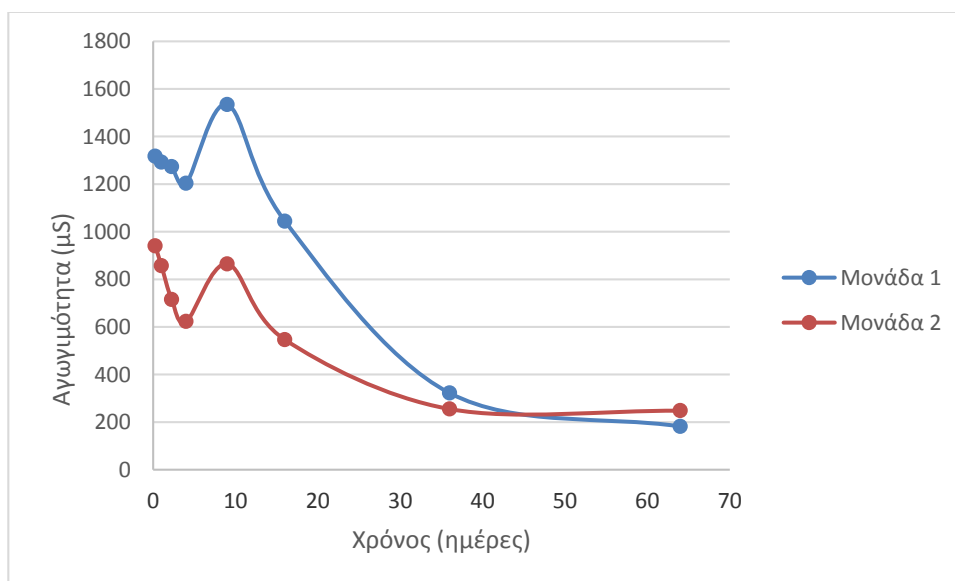


Διάγραμμα 14. Σύγκριση μεταβολής pH για τα δύο δοκίμια – εξάρτηση μεταβολής pH από το χρόνο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι τιμές της αγωγιμότητας των όγκων νερού που συλλέχθηκαν στο πέρας κάθε περιόδου. Οι τιμές εκφράζονται σε  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Ακολουθεί το διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή ως προς το χρόνο. Παρατηρείται ικανοποιητική συμφωνία ως προς την τάση μεταβολής της αγωγιμότητας μεταξύ των δύο μονάδων.

Πίνακας 21. Μεταβολή αγωγιμότητας για κάθε δοκίμιο

	Βιομηχανική Μονάδα 1	Βιομηχανική Μονάδα 2
<b>P1</b>	1317	940
<b>P2</b>	1292	857
<b>P3</b>	1273	715
<b>P4</b>	1203	623
<b>P5</b>	1534	864
<b>P6</b>	1044	546
<b>P7</b>	322	255
<b>P8</b>	182	248



Διάγραμμα 15. Συγκριτική μεταβολή αγωγιμότητας ως προς το χρόνο



Από τις παραπάνω τιμές προκύπτει ότι το κριτήριο 1 ικανοποιείται. Επομένως, εξετάζεται το κριτήριο 2.

### Κριτήριο 2

$$S_{7-8} > 2 \times S_{5-6}$$

Όπου  $S_{5-6}$  η μέση τιμή της αγωγιμότητας στο πέρας των σταδίων 5 και 6 (σε  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Το κριτήριο 2 δεν ικανοποιείται, επομένως, σύμφωνα με το πρότυπο, το δοκίμιο δεν είναι διαλυτό.

### **Καθορισμός του μηχανισμού**

Η έκπλυση ανά μονάδα επιφάνειας εκφράζεται από τον τύπο

$$E^*_i = \frac{c_i \times V}{f \times A}$$

Όπου  $E^*_i$  είναι η εκπλυόμενη ποσότητα σε  $\text{mg}$  ανά μονάδα επιφάνειας του δοκιμίου σε  $\text{m}^2$

$c_i$  η συγκέντρωση του στοιχείου σε  $\mu\text{g}/\text{L}$  (=ppb) στην περίοδο  $i$

$V$  ο όγκος του υγρού έκπλυσης (σε  $\text{L}$ )

$A$  η επιφάνεια έκπλυσης

$f$  παράγοντας μετατροπής ( $1000 \mu\text{g}/\text{mg}$ )

Στη συνέχεια, υπολογίζεται για κάθε στοιχείο η αθροιστικά εκπλυόμενη ποσότητα

$$\varepsilon^*_n = \sum_{i=1}^{n=8} E^*_i$$

Είναι  $V=4\text{L}$  για κάθε περίοδο και  $A=0,06 \text{ m}^2$ . Προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 22. Εκπλυόμενη ποσότητα ανά μονάδα επιφάνειας E\*<sub>i</sub> (mg/m<sup>2</sup>) – Βιομηχανική Μονάδα 1

		Mg	V	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
<b>P1</b>	<b>6 h</b>	16,95	0,08	0,25	0,07	0,02	0,25	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,41
<b>P2</b>	<b>24 h</b>	26,65	0,19	0,35	0,11	0,04	0,53	1,23	0,02	0,00	0,00	0,03	0,66
<b>P3</b>	<b>54 h</b>	27,31	0,23	0,53	0,17	0,04	0,35	0,55	0,01	0,01	0,00	0,03	0,29
<b>P4</b>	<b>4 d</b>	5,18	0,20	0,05	0,04	0,03	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
<b>P5</b>	<b>9 d</b>	11,98	0,23	0,27	0,05	0,04	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
<b>P6</b>	<b>16 d</b>	7,07	0,28	0,09	0,02	0,02	0,14	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,59
<b>P7</b>	<b>36 d</b>	8,11	0,46	0,09	0,06	0,03	0,20	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
<b>P8</b>	<b>64 d</b>	7,08	0,59	0,08	0,05	0,01	0,28	0,38	0,01	0,00	0,00	0,01	2,75
<b>Συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα</b>		110,32	2,26	1,72	0,57	0,23	2,02	2,17	0,09	0,03	0,00	0,19	4,70

Πίνακας 23. Εκπλυόμενη ποσότητα ανά μονάδα επιφάνειας E\*<sub>i</sub> (mg/m<sup>2</sup>) – Βιομηχανική Μονάδα 2

		Mg	V	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
<b>P1</b>	<b>6 h</b>	7,01	0,04	0,13	0,05	0,02	0,13	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P2</b>	<b>24 h</b>	30,85	0,12	0,54	0,15	0,03	0,44	5,60	0,01	0,00	0,00	0,00	0,55
<b>P3</b>	<b>54 h</b>	11,59	0,13	0,19	0,03	0,02	0,17	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,11
<b>P4</b>	<b>4 d</b>	10,77	0,12	0,15	0,01	0,02	0,11	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,29
<b>P5</b>	<b>9 d</b>	4,67	0,13	0,07	0,02	0,03	0,09	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P6</b>	<b>16 d</b>	6,65	0,17	0,08	0,00	0,01	0,11	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P7</b>	<b>36 d</b>	16,26	0,25	0,23	0,02	0,02	0,15	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
<b>P8</b>	<b>64 d</b>	5,01	0,40	0,07	0,01	0,01	0,15	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	2,64
<b>Συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα</b>		92,82	1,36	1,45	0,31	0,16	1,34	5,60	0,09	0,01	0,03	0,00	3,59

Η συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα που υπολογίστηκε προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα. Υπολογίζεται αντίστοιχα η εξαγόμενη συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα για κάθε περίοδο βάσει χρόνου. Εφαρμόζεται ο τύπος

$$\varepsilon_n = \frac{(E_i^* \times \sqrt{t_i})}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}}$$

όπου  $\varepsilon_n$  η εξαγόμενη συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα του στοιχείου για την περίοδο  $n$  (σε  $\text{mg}/\text{m}^2$ )

$t_i$  η τελική χρονική στιγμή της περιόδου  $i$  (σε  $s$ )

$t_{i-1}$  η αρχική χρονική στιγμή της περιόδου  $i-1$  (σε  $s$ )

Το  $n$  παίρνει τιμές από 1 έως 8. Προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες.

**Πίνακας 24.** Η εξαγόμενη συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα ανά μονάδα επιφάνειας  $\varepsilon_n$  ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) – Βιομηχανική Μονάδα 1

		<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Sb</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>
<b>P1</b>	<b>6 h</b>	16,95	0,08	0,25	0,07	0,02	0,25	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,41
<b>P2</b>	<b>24 h</b>	53,29	0,39	0,71	0,21	0,08	1,05	2,47	0,04	0,00	0,00	0,07	1,32
<b>P3</b>	<b>54 h</b>	81,92	0,68	1,60	0,52	0,12	1,06	1,66	0,04	0,02	0,00	0,08	0,86
<b>P4</b>	<b>4 d</b>	20,72	0,80	0,21	0,16	0,11	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00
<b>P5</b>	<b>9 d</b>	35,94	0,68	0,80	0,16	0,12	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
<b>P6</b>	<b>16 d</b>	28,27	1,12	0,35	0,08	0,08	0,56	0,00	0,00	0,08	0,00	0,11	2,35
<b>P7</b>	<b>36 d</b>	24,32	1,38	0,28	0,18	0,10	0,60	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00
<b>P8</b>	<b>64 d</b>	28,32	2,37	0,32	0,19	0,03	1,12	1,52	0,03	0,00	0,00	0,03	11,01

Πίνακας 25. Η εξαγόμενη συνολικά εκπλυόμενη ποσότητα ανά μονάδα επιφάνειας  $\epsilon_n$  (mg/m<sup>2</sup>) – Βιομηχανική Μονάδα 2

		Mg	V	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
<b>P1</b>	<b>6 h</b>	7,01	0,04	0,13	0,05	0,02	0,13	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P2</b>	<b>24 h</b>	61,71	0,24	1,08	0,31	0,07	0,88	11,20	0,01	0,00	0,00	0,00	1,09
<b>P3</b>	<b>54 h</b>	34,78	0,38	0,58	0,10	0,06	0,50	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
<b>P4</b>	<b>4 d</b>	43,09	0,48	0,59	0,05	0,08	0,43	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	1,17
<b>P5</b>	<b>9 d</b>	14,00	0,40	0,20	0,06	0,08	0,26	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P6</b>	<b>16 d</b>	26,61	0,67	0,32	0,00	0,05	0,45	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P7</b>	<b>36 d</b>	48,78	0,76	0,70	0,06	0,06	0,46	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
<b>P8</b>	<b>64 d</b>	20,05	1,60	0,27	0,05	0,03	0,59	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	10,56

Στη συνέχεια, γίνεται ομαδοποίηση των δεδομένων που συλλέχθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί ο μηχανισμός απελευθέρωσης των στοιχείων. Το πρότυπο ορίζει την ακόλουθη ομαδοποίηση. Η ομαδοποίηση γίνεται σε διαστήματα αρκετά μεγάλα, ώστε να μπορεί να εξαχθεί μηχανισμός έκπλυσης του στοιχείου.

Πίνακας 26. Ομαδοποίηση δεδομένων

Ομάδα	Increments <sup>2</sup>
<b>1</b>	2 έως 7 (περιλαμβ.)
<b>2</b>	5 έως 8 (περιλαμβ.)
<b>3</b>	4 έως 7 (περιλαμβ.)
<b>4</b>	3 έως 6 (περιλαμβ.)
<b>5</b>	2 έως 5 (περιλαμβ.)
<b>6</b>	1 έως 4 (περιλαμβ.)

<sup>2</sup> Όπως ορίζονται στο πρότυπο

Για κάθε διάστημα (fraction) υπολογίζεται ο παράγοντας συγκέντρωσης

$$CF_{a-b} = \frac{\text{μέση συγκέντρωση}}{\text{κατώτερο όριο ανίχνευσης}}$$

Το όριο ανίχνευσης έχει αναφερθεί παραπάνω.

Ελέγχεται κατά πόσο ισχύει ότι ο παράγοντας CF είναι μεγαλύτερος ή ίσος του 1,5 για κάθε περίοδο έκπλυσης. Σε περίπτωση που η τιμή του παράγοντα συγκέντρωσης είναι μικρότερη από 1,5 ή δεν υπάρχει ανιχνεύσιμη τιμή, η συγκέντρωση θεωρείται πολύ χαμηλή για να καθοριστεί ο μηχανισμός απελευθέρωσης του στοιχείου.

Η τελευταία περίπτωση ισχύει για τον ψευδάργυρο, το αρσενικό, το κάδμιο, το αντιμόνιο και το μόλυβδο της μονάδας 1, καθώς και για το νικέλιο, τον ψευδάργυρο, το κάδμιο, το αντιμόνιο, το θάλλιο και το μόλυβδο της μονάδας 2. Για τα συγκεκριμένα στοιχεία δεν μπορούν να εφαρμοστούν οι υπόλοιποι υπολογισμοί του προτύπου για την εξαγωγή του μηχανισμού απελευθέρωσής τους.

Οι τιμές του CF που προκύπτουν είναι οι ακόλουθες.

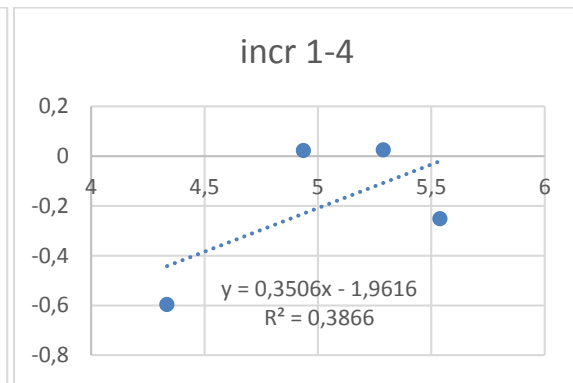
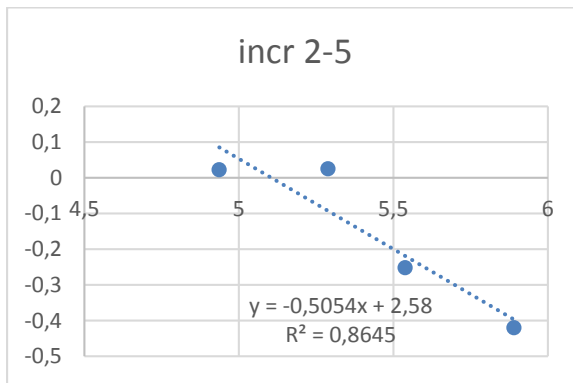
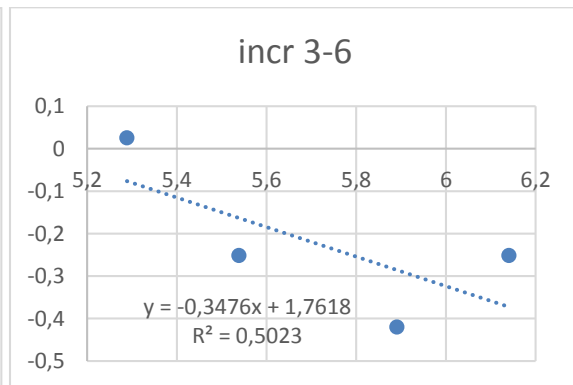
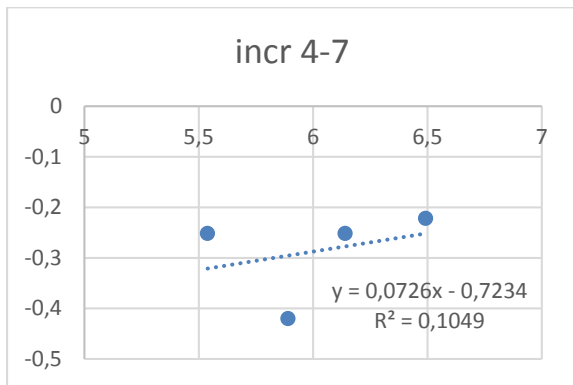
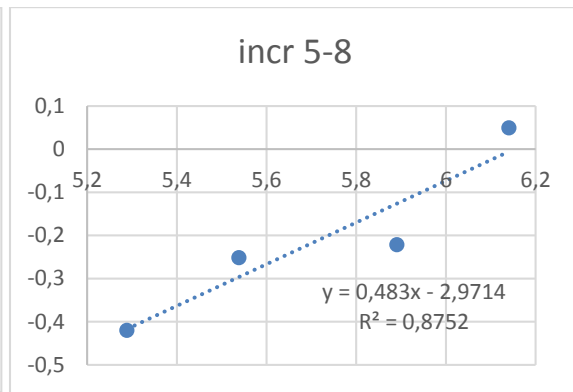
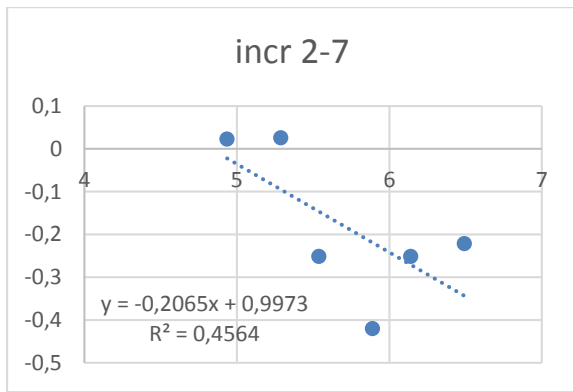
Πίνακας 27. Παράγοντας συγκέντρωσης CF – Μονάδα 1

	<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Tl</b>
<b>incr 2-7</b>	77041,7	277,4	407,8	77,1	113,6	1376,5	166,7
<b>incr 5-8</b>	45848,2	409,1	232,4	45,9	85,2	1037,0	125,0
<b>incr 4-7</b>	43303,6	305,9	220,6	44,2	102,3	842,6	156,3
<b>incr 3-6</b>	69017,9	244,8	414,7	73,1	108,0	1055,6	177,1
<b>incr 2-5</b>	95241,1	222,0	532,4	95,2	125,0	1592,6	187,5
<b>incr 1-4</b>	101901,8	183,6	526,5	100,3	108,0	1768,5	177,1

Πίνακας 28. Παράγοντας συγκέντρωσης CF – Μονάδα 2

	<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>
<b>incr 2-7</b>	72142,9	160,8	370,6	75,8	987,7	12,6
<b>incr 5-8</b>	43651,8	250,0	197,1	56,8	694,4	18,9
<b>incr 4-7</b>	51366,1	176,6	232,4	68,2	638,9	14,7
<b>incr 3-6</b>	45116,1	143,4	214,7	68,2	657,4	14,7
<b>incr 2-5</b>	77526,8	131,1	417,6	85,2	1111,1	8,4
<b>incr 1-4</b>	80660,7	106,6	444,1	79,5	1166,7	8,4

Κατόπιν, γίνονται τα διαγράμματα  $\log \varepsilon_n - \log t_i$  για κάθε ομαδοποίηση των παραπάνω πινάκων και ελέγχεται η κλίση ( $rc$ ) και η τυπική απόκλιση της κλίσης ( $sd$ ) των διαγραμμάτων. Απεικονίζονται ενδεικτικά μόνο τα διαγράμματα της μονάδας 1 για το χαλκό. Οι κλίσεις και οι τυπικές αποκλίσεις φαίνονται συγκεντρωτικά στους παρακάτω πίνακες.



Διάγραμμα 16 α, β, γ, δ, ε, στ. Διαγράμματα  $\log \varepsilon_n - \log t_i$  για το χαλκό της μονάδας 1

Πίνακας 29. Κλίση, rc, και τυπική απόκλιση, sd, της κλίσης – Μονάδα 1

		<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Tl</b>
Incr 2-7	<b>rc</b>	-0,26	0,31	-0,30	-0,25	0,01	-0,21	-0,08
	<b>sd</b>	0,15	0,06	0,25	0,19	0,07	0,11	0,14
Incr 5-8	<b>rc</b>	-0,13	0,58	-0,44	0,21	-0,61	0,48	-0,75
	<b>sd</b>	0,09	0,10	0,23	0,29	0,34	0,13	0,17
Incr 4-7	<b>rc</b>	0,04	0,29	0,02	-0,03	-0,07	0,07	-0,41
	<b>sd</b>	0,18	0,13	0,43	0,28	0,12	0,15	0,22
Incr 3-6	<b>rc</b>	-0,36	0,19	-0,43	-0,81	-0,16	-0,35	0,11
	<b>sd</b>	0,41	0,14	0,66	0,26	0,11	0,24	0,08
Incr 2-5	<b>rc</b>	-0,32	0,26	-0,17	-0,25	0,16	-0,51	0,20
	<b>sd</b>	0,38	0,16	0,63	0,39	0,09	0,14	0,08
Incr 1-4	<b>rc</b>	0,22	0,85	0,16	0,44	0,64	0,35	0,49
	<b>sd</b>	0,41	0,13	0,54	0,36	0,17	0,31	0,07



Πίνακας 30. Κλίση, rc, και τυπική απόκλιση, sd, της κλίσης – Μονάδα 2

		<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>
Incr 2-7	<b>rc</b>	-0,13	0,29	-0,21	-0,04	-0,17	0,26
	<b>sd</b>	0,19	0,06	0,20	0,06	0,12	0,24
Incr 5-8	<b>rc</b>	0,27	0,63	0,27	-0,46	0,36	0,30
	<b>sd</b>	0,39	0,15	0,40	0,20	0,12	0,70
Incr 4-7	<b>rc</b>	0,12	0,25	0,13	-0,17	0,09	0,06
	<b>sd</b>	0,42	0,14	0,43	0,10	0,20	0,61
Incr 3-6	<b>rc</b>	-0,32	0,21	-0,45	-0,05	-0,13	0,68
	<b>sd</b>	0,33	0,14	0,28	0,16	0,22	0,44
Incr 2-5	<b>rc</b>	-0,61	0,24	-0,72	0,11	-0,54	0,20
	<b>sd</b>	0,22	0,14	0,17	0,08	0,05	0,16
Incr 1-4	<b>rc</b>	0,62	0,91	0,53	0,48	0,43	0,50
	<b>sd</b>	0,36	0,15	0,38	0,15	0,37	0,00

Από τους παραπάνω υπολογισμούς, προκύπτει τελικά ο μηχανισμός απελευθέρωσης κάθε στοιχείου. Οι κλίσεις των διαγραμμάτων ερμηνεύονται από το πρότυπο ως κυρίαρχοι μηχανισμοί απελευθέρωσης για κάθε ομαδοποιημένο διάστημα, σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 31. Κυρίαρχοι μηχανισμοί απελευθέρωσης

Increment	Κλίση $\leq 0,35$	Κλίση $>0,35$ έως $\leq 0,65$	Κλίση $>0,65$
2 – 7	Επιφανειακή έκπλυση (surface wash-off)	Διάχυση (diffusion)	Διαλυτοποίηση (dissolution)
5 – 8	Εκχύλιση (depletion)	Διάχυση (diffusion)	Διαλυτοποίηση (dissolution)
4 – 7	Εκχύλιση (depletion)	Διάχυση (diffusion)	Διαλυτοποίηση (dissolution)
3 – 6	Εκχύλιση (depletion)	Διάχυση (diffusion)	Διαλυτοποίηση (dissolution)
2 – 5	Εκχύλιση (depletion)	Διάχυση (diffusion)	Διαλυτοποίηση (dissolution)
1 – 4	Επιφανειακή έκπλυση (surface wash-off)	Διάχυση (diffusion)	Βραδεία διάχυση ή διαλυτοποίηση (delayed diffusion or dissolution)

Σύμφωνα με το πρότυπο, κλίση μικρότερη από 0,35 υποδεικνύει ότι έχουν συμβεί αλλαγές στις χημικές συνθήκες ως αποτέλεσμα της διαφοροποίησης λόγω διάχυσης ή λόγω κάποιας μορφής του στοιχείου που παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα και «εξαντλείται» με ταχείς ρυθμούς από τη μάζα του δοκιμίου ενώ άλλη μορφή του ίδιου στοιχείου παραμένει δεσμευμένη στο υλικό. Κλίση ακριβώς ίση με 0,5 ερμηνεύεται ως έκπλυση που οφείλεται πλήρως σε φαινόμενα διάχυσης. Κλίση μεγαλύτερη από 0,65 υποδηλώνει φαινόμενα διαλυτοποίησης της εξωτερικής επιφάνειας του δοκιμίου.

Στις περιπτώσεις που παρατηρείται ο μηχανισμός της εκχύλισης (depletion), η απελευθέρωση στις 64 ημέρες του προτύπου ενδέχεται να είναι υπερεκτιμημένη και να παρουσιάζεται μεγαλύτερη από την πραγματική.<sup>[61]</sup>

Για τη βιομηχανική μονάδα 1 προκύπτει ο παρακάτω πίνακας για τους εμπλεκόμενους μηχανισμούς απελευθέρωσης κάθε στοιχείου. Παρατηρείται ότι για τα στοιχεία που έχουν προκύψει μετρούμενες τιμές υπάρχει σε μεγάλο βαθμό συμφωνία μεταξύ των δύο βιομηχανικών μονάδων ως προς το μηχανισμό απελευθέρωσης.

Πίνακας 32. Εμπλεκόμενοι μηχανισμοί απελευθέρωσης – Μονάδα 1

	<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Ti</b>
<b>incr 2-7</b>	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση
<b>incr 5-8</b>	Εκχύλιση	Διάχυση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Διάχυση	Εκχύλιση
<b>incr 4-7</b>	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
<b>incr 3-6</b>	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
<b>incr 2-5</b>	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
<b>incr 1-4</b>	Επιφ. έκπλυση	Βραδεία διαχ. ή διαλυτ.	Επιφ. έκπλυση	Διάχυση	Διάχυση	Επιφ. έκπλυση	Διάχυση

Αντίστοιχα, για τη μονάδα 2 προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας.

Πίνακας 33. Εμπλεκόμενοι μηχανισμοί απελευθέρωσης – Μονάδα 2

	<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>
<b>incr 2-7</b>	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση	Επιφ. έκπλυση
<b>incr 5-8</b>	Εκχύλιση	Διάχυση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Διάχυση	Εκχύλιση
<b>incr 4-7</b>	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
<b>incr 3-6</b>	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Διαλυτοποίηση
<b>incr 2-5</b>	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
<b>incr 1-4</b>	Διάχυση	Βραδεία διαχ. ή διαλυτ.	Διάχυση	Διάχυση	Διάχυση	Διάχυση

Η πρώτη περίοδος για την οποία η διάχυση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός απελευθέρωσης θεωρείται από το πρότυπο ως το καθοριστικό στάδιο για το κάθε στοιχείο. Κατόπιν αυτού, εξετάζεται εάν, υπάρχει κάποιος επιπλέον μηχανισμός.

Το διάστημα 2-7 (από τις 24 ώρες έως τις 36 ημέρες) θεωρείται ως το «συνολικό διάστημα απελευθέρωσης» σύμφωνα με το πρότυπο. Η πρώτη περίοδος εξαιρείται έτσι ώστε να εξαλειφθούν λάθη ερμηνείας που είναι πιθανό να επηρεάζονται από φαινόμενα επιφανειακής έκπλυσης των μετάλλων. Η τελευταία περίοδος εξαιρείται με σκοπό να εξαλειφθούν λάθη ερμηνείας που μπορεί να οφείλονται σε φαινόμενα διαλυτοποίησης. Προκύπτει ότι για όλα τα στοιχεία για τα οποία έχει εφαρμογή το πρότυπο, ο μηχανισμός απελευθέρωσης είναι η επιφανειακή έκπλυση.

Τέλος, γίνεται η σύγκριση των ποσοτήτων που εκπλύθηκαν συνολικά με τα όρια που επιβάλλει η νομοθεσία. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν σαφή σχετικά ελληνικά ή ευρωπαϊκά όρια, τα όρια της νομοθεσίας που επιλέχθηκαν είναι τα αθροιστικά όρια 64 ημερών, όπως ορίζει το πρότυπο εκπλυσιμότητας NEN 7375, βάσει αγγλικής νομοθεσίας<sup>[62]</sup> για «σταθερά, με ενεργά επικίνδυνα» απόβλητα (stable non-reactive hazardous waste) και «μη επικίνδυνα» απόβλητα (non-hazardous waste) σε χώρους ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων και «επικίνδυνα» απόβλητα (hazardous waste) σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Η έκφραση των ορίων γίνεται σε mg/m<sup>2</sup>. Ο σχετικός κανονισμός έχει τίτλο *Statutory Instruments No. 1640: "The Landfill (England and Wales) (Amendment) Regulations 2005"*.

Παρατίθεται πίνακας με τη σύγκριση, για κάθε βιομηχανική μονάδα, των ορίων και των εκπλυόμενων ποσοτήτων καθώς και το κλάσμα της ποσότητας που απελευθερώθηκε σε σχέση με την αρχική περιεχόμενη στο δοκίμιο. Σημειώνεται ότι η περιεχόμενη ποσότητα (mg/kg) αναφέρεται στα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δοκιμίου με την αναλυτική τεχνική XRF, ενώ η εκπλυόμενη συγκέντρωση αναφέρεται στα αποτελέσματα της ανάλυσης με ICP-MS. Επίσης, αναφέρεται ότι η μάζα του δοκιμίου της μονάδας 1 ήταν 2,337 kg, ενώ αυτού της μονάδας 2 ήταν 2,347 kg.

Υπενθυμίζεται ότι για τα στοιχεία κάδμιο, αντιμόνιο και θάλλιο δεν υπήρχε ανιχνεύσιμη ποσότητα από τη στοιχειακή ανάλυση με XRF. Η τιμή που εμφανίζεται ισούται με ½ x LOD (Limit of Detection). Αντίστοιχη αντιμετώπιση υπήρξε και στις συγκεντρώσεις που ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης στην ανάλυση με ICP-MS.

Πίνακας 34. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα – Σύγκριση με όρια αγγλικής νομοθεσίας που αφορούν σε ΧΥΤΑ<sup>[62]</sup> – Βιομηχανική μονάδα 1

	<b>Mg</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Sb</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>
Περιεχόμενη συγκέντρωση (mg/kg)	9156,0	33,4	69,7	36,0	8,7	8,4	20,9	2,4	1,0	1,5	1,5	5,6
Μάζα στοιχείου (mg)	21397,6	78,1	162,9	84,1	20,3	19,6	48,8	5,6	2,3	3,5	3,5	13,1
Μέση εκπλυόμενη συγκέντρωση (μg/L)	206,9	4,2	3,2	1,1	0,4	3,8	4,1	0,2	0,1	0,0	0,4	8,8
Συνολικά εκπλυόμενη μάζα (mg)	6,619	0,135	0,103	0,034	0,013	0,121	0,130	0,006	0,002	0,000	0,012	0,282
Ποσοστό που εκπλύθηκε	0,03%	0,17%	0,06%	0,04%	0,06%	0,62%	0,27%	0,11%	0,09%	0,00%	0,33%	2,15%
Εκπλυόμενη ποσότητα ανά επιφάνεια (mg/m <sup>2</sup> )	110,3	2,2	1,7	0,6	0,2	2,0	2,2	0,1	0,0	0,0	0,2	4,7
Όρια νομοθεσίας – μη ενεργά επικίνδυνα / μη επικίνδυνα απόβλητα (mg/m <sup>2</sup> )	-	-	-	6,0	-	45,0	30,0	1,3	0,2	0,3	-	6,0
Όρια νομοθεσίας – επικίνδυνα απόβλητα (mg/m <sup>2</sup> )	-	-	-	15,0	-	60,0	100,0	20,0	1,0	2,5	-	20,0

Πίνακας 35. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα – Σύγκριση με όρια αγγλικής νομοθεσίας που αφορούν σε ΧΥΤΑ<sup>[62]</sup> – Βιομηχανική μονάδα 2

	Mg	V	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
Περιεχόμενη συγκέντρωση (mg/kg)	5808,0	28,9	77,5	26,3	7,4	22,3	74,0	2,5	1,0	1,5	1,5	29,2
Μάζα στοιχείου (mg)	13631,4	67,8	181,8	61,7	17,4	52,3	173,7	5,9	2,3	3,5	3,5	68,5
Μέση εκπλυόμενη συγκέντρωση (µg/L)	174,0	2,6	2,7	0,6	0,3	2,5	10,5	0,2	0,0	0,1	0,0	6,7
Συνολικά εκπλυόμενη μάζα (mg)	5,569	0,082	0,087	0,018	0,010	0,081	0,336	0,005	0,001	0,002	0,000	0,216
Ποσοστό που εκπλύθηκε	0,04%	0,12%	0,05%	0,03%	0,06%	0,15%	0,19%	0,09%	0,03%	0,05%	0,00%	0,31%
Εκπλυόμενη ποσότητα ανά επιφάνεια (mg/m <sup>2</sup> )	92,8	1,4	1,5	0,3	0,2	1,3	5,6	0,1	0,0	0,0	0,0	3,6
Όρια νομοθεσίας – μη ενεργά επικίνδυνα / μη επικίνδυνα απόβλητα (mg/m <sup>2</sup> )	-	-	-	6,0	-	45,0	30,0	1,3	0,2	0,3	-	6,0
Όρια νομοθεσίας – επικίνδυνα απόβλητα (mg/m <sup>2</sup> )	-	-	-	15,0	-	60,0	100,0	20,0	1,0	2,5	-	20,0

Όπως παρατηρείται, το ποσοστό που εκπλένεται είναι, στη συντριπτική πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων, μικρότερο του 1%. Όσον αφορά στα όρια της νομοθεσίας, οι τιμές εμπίπτουν στην κατηγορία των «μη ενεργών επικίνδυνων / μη επικίνδυνων» αποβλήτων στο σύνολό τους.

Ακολουθεί ένας συγκριτικός πίνακας με τα ποσοστά έκπλυσης κάθε στοιχείου, καθώς και την εκπλυόμενη μάζα του στοιχείου ανά μονάδα επιφάνειας.

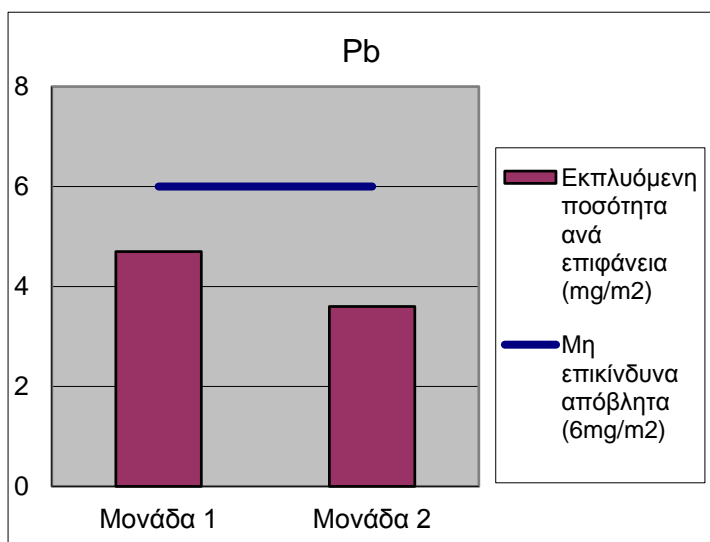
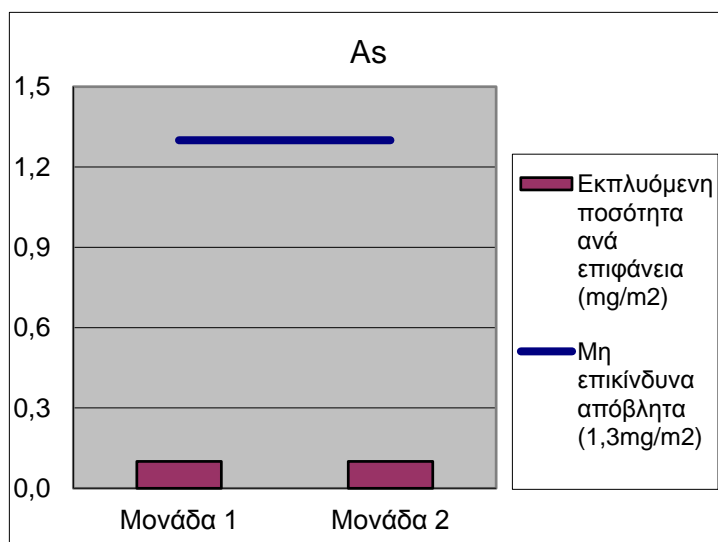
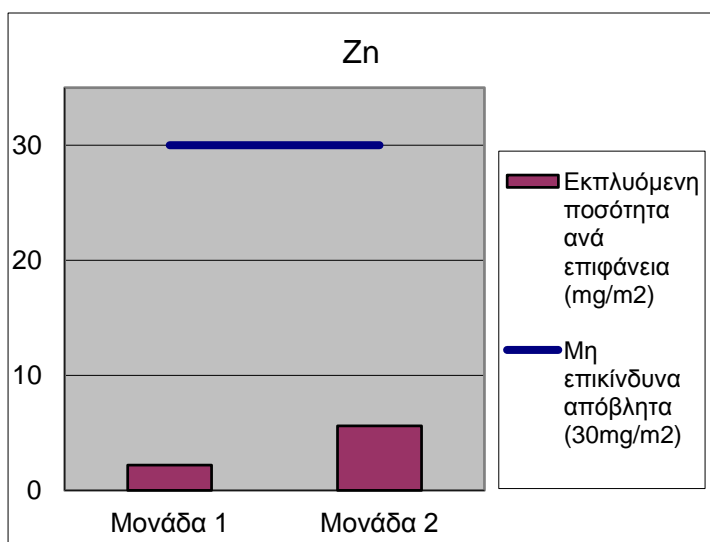
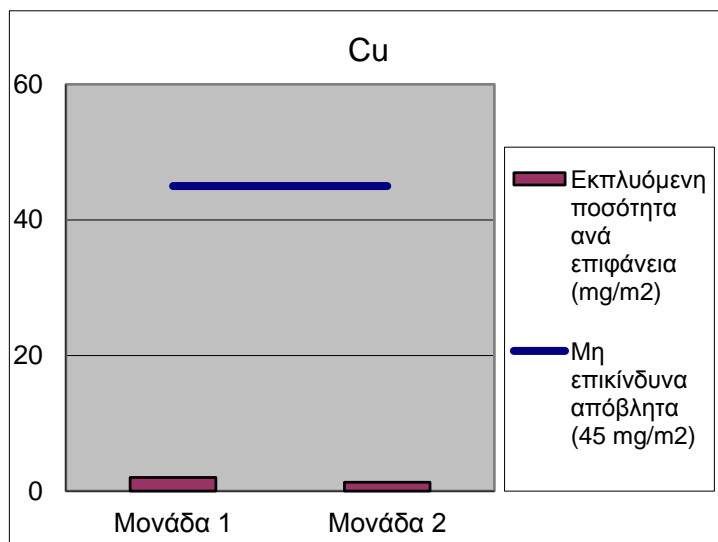
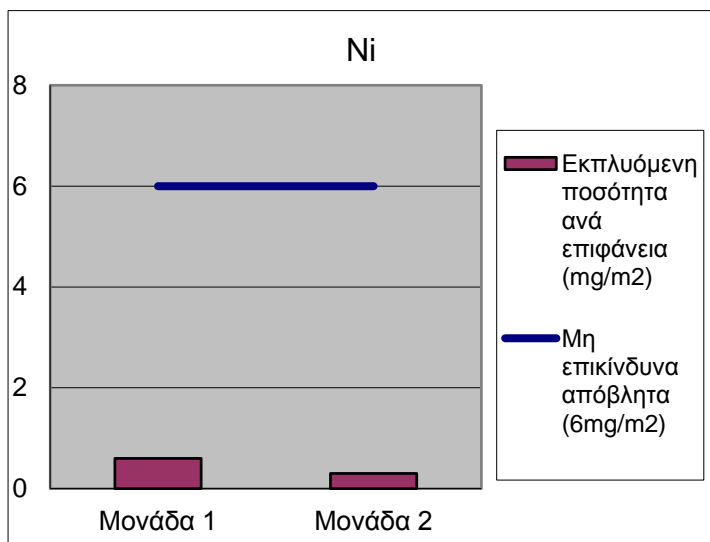
Πίνακας 36. Σύγκριση ποσοστών έκπλυσης και εκπλυόμενης μάζας ανά επιφάνεια

	Mg	V	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
<b>ΜΟΝΑΔΑ 1</b>												
Ποσοστό που εκπλύθηκε	0,03%	0,17%	0,06%	0,04%	0,06%	0,62%	0,27%	0,11%	0,09%	0,00%	0,33%	2,15%
Εκπλυόμενη ποσότητα ανά επιφάνεια (mg/m <sup>2</sup> )	110,3	2,2	1,7	0,6	0,2	2,0	2,2	0,1	0,0	0,0	0,2	4,7
<b>ΜΟΝΑΔΑ 2</b>												
Ποσοστό που εκπλύθηκε	0,04%	0,12%	0,05%	0,03%	0,06%	0,15%	0,19%	0,09%	0,03%	0,05%	0,00%	0,31%
Εκπλυόμενη ποσότητα ανά επιφάνεια (mg/m <sup>2</sup> )	92,8	1,4	1,5	0,3	0,2	1,3	5,6	0,1	0,0	0,0	0,0	3,6

Παρατηρείται ότι ο μόλυβδος, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος εμφανίζουν διαφοροποίηση ανάμεσα στις δύο μονάδες ως προς το ποσοστό που εκπλύθηκε, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα εκπλένονται σε παρόμοια ποσοστά.

Το ποσοστό που εκπλύθηκε είναι παραπλήσιο ανάμεσα στις δύο μονάδες για τις περιπτώσεις παρόμοιας αρχικής περιεχόμενης ποσότητας για κάθε στοιχείο. Όταν η αρχική διαθέσιμη ποσότητα ανάμεσα στις δύο μονάδες διαφοροποιείται σημαντικά, το ίδιο συμβαίνει και με τα ποσοστά έκπλυσης.

Στη συνέχεια, παρατίθεται σχηματικά η σχέση μετρούμενης ποσότητας και οριακής τιμής για μη επικίνδυνα απόβλητα.



Διάγραμμα 17. α, β, γ, δ, ε. Συγκριτικά διαγράμματα μετρούμενων ποσοτήτων και οριακών τιμών



Κατόπιν, παρατίθεται πίνακας σύγκρισης της μέσης τιμής συγκέντρωσης κάθε στοιχείου με την οριακή τιμή περιεχόμενης συγκέντρωσης στο πόσιμο νερό, όπως ορίζεται από το σχετικό Φ.Ε.Κ. (Φ.Ε.Κ. 630 Β / 26-04-2007).<sup>[63]</sup> Όλες οι τιμές εκφράζονται σε ppb. Παρατηρείται ότι σε καμία περίπτωση η μέση συγκέντρωση των μετάλλων δεν υπερβαίνει τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή για το πόσιμο νερό.

Πίνακας 37. Σύγκριση μέσων τιμών συγκέντρωσης μετάλλων (ppb) και οριακών τιμών πόσιμου νερού (ppb)

	<b>Όρια πόσιμου (Φ.Ε.Κ. / τ. β. / 26-04-2007)</b>	<b>Βιομηχανική Μονάδα 1</b>	<b>Βιομηχανική Μονάδα 2</b>
<b>Mn</b>	50	3,2	2,7
<b>Cu</b>	2000	3,8	2,5
<b>Cd</b>	5	0,1	0,0
<b>Ni</b>	20	1,1	0,6
<b>Pb</b>	10	8,8	6,7
<b>As</b>	10	0,2	0,2
<b>Sb</b>	5	0,0	0,1

# Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προκύπτει ότι το κλάσμα της περιεχόμενης ποσότητας των βαρέων μετάλλων που εκπλένεται και απελευθερώνεται στο περιβάλλον είναι εξαιρετικά μικρό, και μάλιστα στις περισσότερες περιπτώσεις σημαντικά μικρότερο του 1%. Όσον αφορά στις ποσότητες των μετάλλων που εκπλένονται, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις ικανοποιούνται τα όρια για χαρακτηρισμό του αποβλήτου ως «μη επικίνδυνο» σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία ("The Landfill (England and Wales) (Amendment) Regulations 2005").<sup>[62]</sup> Εξάγεται, κατά συνέπεια, το συμπέρασμα ότι προσθήκη σκόνης CKD σε μικρό ποσοστό στο τσιμέντο (μικρότερο του 5%) δεν αναμένεται να επιβαρύνει σημαντικά την εκπλυσιμότητα των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων από το σκυροδέμα.

Υπάρχουν δύο λόγοι για τους οποίους η απελευθέρωση των μετάλλων γίνεται σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις. Πρώτον, η πορώδης δομή του σκυροδέματος αποτελεί μικροδομή που επιτρέπει την απελευθέρωση στοιχείων. Ωστόσο, η μικροδομή στον κυρίως όγκο του σκυροδέματος είναι τόσο πυκνή που παρεμποδίζει την ελεύθερη μετανάστευση υγρού και ιόντων.<sup>[63]</sup> Δεύτερον, κατά τη διαδικασία σκλήρυνσης του σκυροδέματος, τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στο τσιμέντο αναπτύσσουν δεσμούς συμμετέχοντας σε χημικές αντιδράσεις στο αλκαλικό περιβάλλον του σκυροδέματος, με αποτέλεσμα να δεσμεύονται χημικά σε χαμηλής διαλυτότητας προϊόντα, είτε εγκιβωτίζονται στο πλέγμα του σκυροδέματος.<sup>[21],[63]</sup> Το φαινόμενο αυτό είναι θετικό καθώς με αυτό τον τρόπο εγκλωβίζονται επικίνδυνες ουσίες και στοιχεία.

Από την παρούσα εργασία προκύπτει ακόμα το συμπέρασμα ότι δεν υπήρξε διαλυτοποίηση των δοκιμίων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, γεγονός σημαντικό για την ακεραιότητα του δοκιμίου και την απουσία επιβάρυνσης της έκπλυσης με περισσότερους μηχανισμούς ή σε μεγαλύτερες ποσότητες.

Επιπρόσθετα, η προσθήκη CKD στα δοκίμια δεν είχε σημαντική επίδραση ως προς την αντοχή του σκυροδέματος.

Σχετικά με τους μηχανισμούς απελευθέρωσης, προκύπτει ότι ο κύριος μηχανισμός είναι, για όλα τα στοιχεία που εξετάστηκαν και για τα οποία έχει εφαρμογή το πρότυπο EA NEN 7375, η επιφανειακή έκπλυση.

# Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής θα μπορούσαν να συγκριθούν με κάποια διαφορετική, πιο «επιθετική» δοκιμή απελευθέρωσης μετάλλων. Προτεινόμενα σημεία διαφοροποίησης είναι το διαφορετικό pH του μέσου εκπλυσιμότητας (οξύ ή οξιτισμένο νερό), η επιβολή ροής αυτού, η θερμοκρασία και η μεταβολή στη χρονική διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.
- Ήδη στις Η.Π.Α. η CKD χρησιμοποιείται σε πολύ μεγάλες ποσότητες για διάφορες χρήσεις.<sup>[18]</sup> Παραδείγματα χρήσης, όπως αναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι η χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό, η χρήση της για την παραγωγή σταθεροποιητικής βάσης πριν την ασφαλτόστρωση, καθώς και η αξιοποίησή της στη διαχείριση αποβλήτων για την εξουδετέρωσή τους και την απομάκρυνση του υγρού στοιχείου από τα λύματα λόγω της μεγάλης απορροφητικής ικανότητας της σκόνης, γεγονός που καθιστά ευκολότερη τη διαχείρισή τους. Προτείνεται λοιπόν η περαιτέρω μελέτη για τις παραπάνω δυνατότητες αξιοποίησης και στην Ελλάδα ή η επιστροφή της στον κλίβανο ως τροφοδοσία αφού προηγουμένως αφαιρεθούν τα περιεχόμενα αλκάλια.
- Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο σκυρόδεμα παραμένει στα ίδια επίπεδα, όταν αυτό επαναχρησιμοποιείται θραυσμένο αντικαθιστώντας μερικώς τα αδρανή. Ωστόσο, εφόσον η ελεύθερη επιφάνεια αλλάζει, ενδέχεται να μεταβληθεί και το ποσό των βαρέων μετάλλων που θα απελευθερώνεται. Επιπλέον, η θραύση και αύξηση της επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη επιφανειακή φθορά, γεγονός που θα μεταβάλλει ενδεχομένως την έκπλυση των στοιχείων. Συνεπώς, σε περίπτωση επαναχρησιμοποίησης του σκυροδέματος, θα πρέπει να διεξαχθούν καινούρια πειράματα για να εξεταστεί εάν υπακούν ή όχι στη νομοθεσία.
- Πολλοί ερευνητές έχουν επιχειρήσει να συσχετίσουν την ποσότητα βαρέων μετάλλων που απελευθερώνεται με την περιεχόμενη αρχική ποσότητα. Ωστόσο, τα πορίσματα των ερευνών δίστανται. Προτείνονται περισσότερες έρευνες και μελέτη επάνω στο ζήτημα αυτό. Ενδέχεται, ακόμα, ο συσχετισμός να επηρεάζεται από το είδος κάθε στοιχείου και να μην υπάρχει κοινή συμπεριφορά για όλα τα στοιχεία. Προτείνεται λοιπόν η μελέτη της εξάρτησης ή μη από τη φύση του στοιχείου καθώς άλλα στοιχεία και ιόντα έχουν την τάση να οξειδώνονται και άλλα να ανάγονται.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σ. Τσίμα, Σ. Τσιβιλή «Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Ζωγράφου 2010
2. Αντ. Μοροπούλου «Δομικά υλικά» - Σημειώσεις μαθήματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ζωγράφου 2013
3. EN 197-1 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity, European Committee for Standardization, 2000
4. Κ. Τσακαλάκη «Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2010
5. EN 196-2 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 2 : Χημική ανάλυση τσιμέντου
6. EN 196-3 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 3 : Προσδιορισμός χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου
7. EN 196-1 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 1 : Προσδιορισμός αντοχών
8. EN 196-6 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 6 : Προσδιορισμός της λεπτότητας – Μέθοδος Blaine
9. «Στάδια παραγωγής τσιμέντου», Όμιλος Τσιμέντων TITAN A.E. (<http://www.titan.gr/el/news-media/how-we-make/how-we-make-cement/>)
10. N. Winter, «Understanding cement», εκδόσεις WHD Microanalysis Consultants Ltd., Δεκέμβριος 2012
11. «Cement production», Cement Sustainability Initiative, CSI (<http://www.wbcscement.org/>)
12. Στ. Τσίμα «Τεχνική Ανόργανων και Ηλεκτροχημικών Βιομηχανιών» - Σημειώσεις μαθήματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ζωγράφου 2014
13. Φύλλο Εφημερίδας της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αρ. 315, «Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος», 1997 και αναθεώρηση του 2015
14. Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12620, «Αδρανή για σκυρόδεμα»
15. Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1008:2002, «Νερό ανάμιξης σκυροδέματος - Προδιαγραφή για δειγματοληψία, έλεγχο και αξιολόγηση της καταλληλότητας του νερού, συμπεριλαμβανομένου του νερού που ανακτάται από διεργασίες στη βιομηχανία σκυροδέματος, για τη χρήση του ως νερό ανάμιξης σκυροδέματος»
16. Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 934-2-2001/A1-2005, «Πρόσθετα σκυροδέματος, κονιαμάτων και ενεμάτων - Μέρος 2: Πρόσθετα σκυροδέματος –Ορισμοί, απαιτήσεις, συμμόρφωση, σήμανση και επισήμανση»
17. Π. Μιχάλη, Σ. Δημητρίου «Μελέτη σύνθεσης σκυροδέματος», Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2007
18. W.S. Adaska, D. H. Taubert «Beneficial uses of cement kiln dust», 50<sup>th</sup> Cement Industry Technical Conference, Florida 2008
19. J. Harte, C. Holdren, R. Schneider, C. Shirley «Toxics A to Z: a guide to everyday pollution hazards», University of California, 1991
20. Ουρ. Μαργαρίτη «Έλεγχος συμμόρφωσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων με την προτεινόμενη μέθοδο διήθησης σύμφωνα με την 2003/33/ΕΚ», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2005
21. M. Achternbosch, K.-R. Brautigam, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, P. Stemmermann «Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization», 2003

22. Μ. Κροκίδα «Μηχανική Φυσικών Διεργασιών ΙΙ» - Σημειώσεις μαθήματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ζωγράφου 2012
23. B. D. Bone, L. H. Barnard, D. I. Boardman, P. J. Carey, C. D. Hills, H. M. Jones, C. L. MacLeod, M. Tyrer, «Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges», Environment Agency, Ηνωμένο Βασίλειο 2004
24. H. van der Sloot, J. Dijkstra «Standardization of release of dangerous substances in construction products – An endless circle? », 2nd European Mortar Summit, Βαρκελώνη 2013
25. H. van der Sloot, L. Heasman, P. Quevauviller «Harmonization of Leaching/Extraction tests», Elsevier Science, Amsterdam 1997
26. H. A. van der Sloot, J. J. Dijkstra «Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: A material based or release based approach? - Identical leaching mechanisms for different materials», Ιούνιος 2004
27. H. A. van der Sloot, A. Van Zomeren, R. Stenger, M. Schneider, G. Spanka, E. Stoltenberg-Hansson, P. Dath «Environmental Criteria for Cement based products, ECRICEM – Phase I: Ordinary Portland Cements», Energy research Centre of the Netherlands, ECN
28. E. Moudilou, M. Bellottoa, C. Defosse, I. Serclerat, P. Baillif, J.C. Touray «A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders», Elsevier, Waste Management, Vol. 22, Issue 2, 2002
29. F. Sanchez, C. Gervais, A. C. Garrabrants, R. Barna, D. S. Kosson «Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting», Elsevier, Waste Management, Vol. 22, Issue 2, 2002
30. G. Spanka «Environmental requirements and performance of cement-based building materials», ECRA, Dusseldorf, 2012
31. C.S. Poon, «A critical review of evaluation procedures for stabilization and solidification processes», εκδόσεις Gilliam, 1989
32. M. A. Daous «Utilization of cement kiln dust and fly ash in cement blends in Saudi Arabia», KAAU, Saudi Arabia
33. E. D. Daugherty, J. E. Funnell «The incorporation of Low Levels of By-Products in Portland Cement and the Effects of Cement Quality, Cement, Concrete, and Aggregates», American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A., Vol. 5, No. 1, 1983
34. H. A. El-Sayed, N. A. Gaber, S. Hanafi, M. A. Mhran «Reutilization of ByPass Kiln Dust in Cement Manufacture», International Conference on Blended Cement in Construction, Sheffield, UK, 1991
35. Γ. Μπατής, Ε. Ρακαντά, Ε. Σιδέρη, Ε. Χανιωτάκης, Α. Παπαγεωργίου «Advantages of Simultaneous Use of Cement Kiln Dust and Blast Furnace Slag», International Conference on Challenges of Concrete Construction, University of Dundee, UK, 2002
36. S. Al-Harthy, R. Taha, F. Al-Maamary «Effect of Cement Kiln Dust (CKD) on Mortar and Concrete Mixtures», Construction and Building Materials, 2002
37. S. Abd El-Aleem, M. A. Abd-El-Aziz, M. Heikal, H. El Didamony «Effect of CKD substitution on chemical and physical properties and compressive strength of Portland and slag cements», The Arabian Journal for Science and Engineering, Vol. 30, Αίγυπτος 2005
38. W. A. Klemm «Kiln Dust Utilization», Martin Marietta Laboratories Report, Baltimore, Maryland, U.S.A., 1980
39. PCA, Portland Cement Association «Leachability and concrete»

40. M. Magistri, P. Recchi, A. Bravo «Parameters influencing the leachability of antimony from hardened concrete»
41. PCA, An Analysis of Selected Trace Metals in Cement and Kiln Dust, Portland Cement Association, Η.Π.Α. 1992
42. J. O. Eckert Jr, Q. Guo «Heavy metals in cement and cement kiln dust from kilns co-fired with hazardous waste-derived fuel: application of EPA leaching and acid-digestion procedures», Journal of hazardous materials, 1998
43. A. Kim «Leaching methods applied to the characterization of coal utilization by-products», US Department of Energy, Pennsylvania
44. Δ. Βελισσαρίου «Μελέτη περιβαλλοντικής συμπεριφοράς σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου από σκωρία ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2013
45. EPTOX (Extraction Procedure Toxicity Test Method), US Environmental Protection Agency, Method 1310A, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods, 1992
46. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), US Environmental Protection Agency, Method 1311, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods, 1992
47. SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure), US Environmental Protection Agency, Method 1312, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods
48. NEN 7341 «Determination of the Leaching Behavior of Granular Materials: Availability Test», Netherlands Normalization Institute, Delft 1993
49. NEN 7343 «Leaching Characteristics of Building and Solid Waste Material, Leaching Tests, Determination of the Leaching of Inorganic Components from Granular Materials with the Column Test», Netherlands Normalization Institute, Delft 1995
50. EA NEN 7375:2004 «Leaching Characteristics of moulded or monolithic building and waste materials, Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test, "The Tank Test"», Netherlands Normalisation Institute Standard, Environmental Agency, 2005
51. CEN TS 16637-1 «Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Part 1: Guidance for the determination of leaching tests and additional testing steps»
52. C. B. A. Aranda «Leaching tests comparison for Solidified/Stabilized contaminated sediments», Master Thesis in Geosciences University of Oslo, Όσλο 2008
53. ISO 5667-3:2004 Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples
54. Frantisek Tichanek, «Contribution to determination of coal grindability using hardgrove method», Technical University of Ostrava, 2008
55. «Hardgrove Grindability Index», ACARP Australian Coal Association Research Program, Αυστραλία
56. «Hardgrove Grindability Index Standard Reference Samples», δημοσίευση του PennState, Energy Institution – College of Earth and Mineral Sciences ([www.energy.psu.edu](http://www.energy.psu.edu))
57. Bruker AXS GmbH «Introduction to x-ray fluorescence (XRF)», Γερμανία 2000
58. D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα 2002
59. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου «Φασματομετρικές μέθοδοι», β' έκδοση, εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2008
60. Agilent ICP-MS Journal, τεύχος 39, 2009
61. M. Stulovic, D. Ivic-Bajceta, M. Ristic, Z. Kamberovic, M. Korac, Z. Andic «Leaching properties of secondary lead slag stabilized/solidified with cement and selected additives», Environment Protection Engineering, 2013

62. Κανονισμός Statutory Instruments 2005 No. 1640: "The Landfill (England and Wales) (Amendment) Regulations 2005" Environmental Protection, Αγγλία – Ουαλία, Ιούνιος 2005
63. Φύλλο Εφημερίδας της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας (Φ.Ε.Κ. 630 Β / 26-04-2007)
64. CEN/TR 16142 «Concrete – A study of the characteristic leaching behaviour of hardened concrete for use in the natural environment», European Committee for Standardization (CEN), 2011
65. T. Ekstrom «Leaching of concrete», Lund University of Technology, Σουηδία 2001
66. «Environmental compatibility of cement and concrete», VDZ activity report 2003-2005
67. <http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/>
68. <http://www.concrete.org.uk/fingertips.asp>
69. [www.cembureau.be](http://www.cembureau.be)
70. [www.flsmidth.com](http://www.flsmidth.com)

Εικόνα εξωφύλλου: «Background information for the Leaching Environmental Assessment Framework (LEAF) test methods», EPA, 2010

# Παράρτημα 1

## Όρια αναλυτικών τεχνικών



### Όρια ανίχνευσης στοιχειακής ανάλυσης XRF

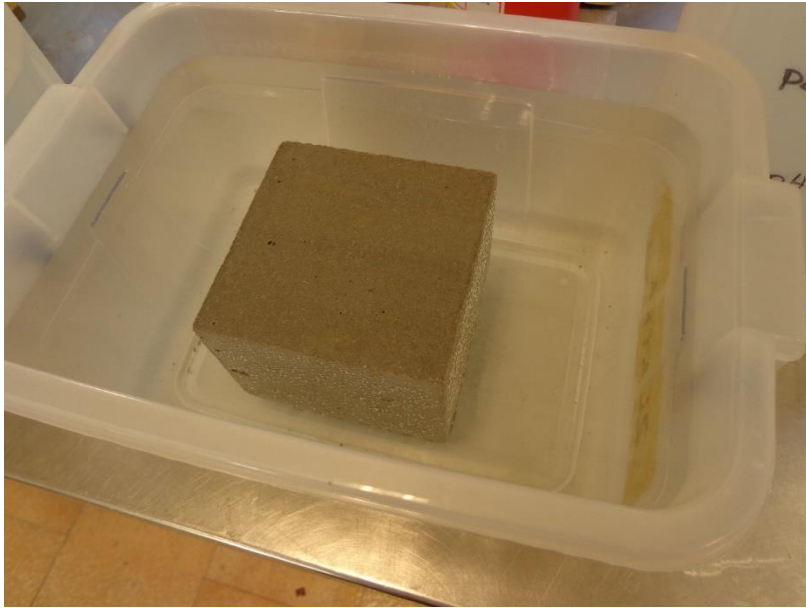
Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης της μεθόδου (MDL) (ppm)
<b>Co</b>	2
<b>Ni</b>	2
<b>As</b>	2
<b>Cd</b>	2
<b>Sb</b>	3
<b>Tl</b>	3
<b>Pb</b>	2

### Όρια ανίχνευσης στοιχειακής ανάλυσης ICP-MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης της μεθόδου (MDL) (ppt)	Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης της μεθόδου (MDL) (ppt)
<b>Mg</b>	2.8	<b>Zn</b>	14.0
<b>V</b>	14.3	<b>As</b>	11.9
<b>Mn</b>	8.5	<b>Cd</b>	2.9
<b>Co</b>	4.4	<b>Sb</b>	6.1
<b>Ni</b>	14.7	<b>Tl</b>	2.4
<b>Cu</b>	2.7	<b>Pb</b>	1.3

## Παράρτημα 2

Φωτογραφικό υλικό



## Παράρτημα 3

Πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004



# **EA NEN 7375:2004**

**LEACHING CHARACTERISTICS OF MOULDED OR MONOLITHIC  
BUILDING AND WASTE MATERIALS**

**DETERMINATION OF LEACHING OF INORGANIC COMPONENTS  
WITH THE DIFFUSION TEST**

**'THE TANK TEST'**

**Based on a translation of the  
NETHERLANDS NORMALISATION INSTITUTE STANDARD**

Version 1.0

April 2005

## Foreword

This standard is for use with the Environment Agency's guidance on sampling and testing of wastes to determine acceptance at landfill<sup>1</sup>. It relates to the determination of the leaching of inorganic components from moulded or monolithic materials using the diffusion test. It is often referred to as the tank test.

The Environment Agency has issued a separate standard for the determination of the maximum potential for leaching of inorganic components from granular waste materials.

The purpose of this diffusion test is to determine the leaching of inorganic components from moulded and monolithic materials under aerobic conditions. Other parameters that can be deduced from the test include the extent of surface rinsing and the effective diffusion coefficient that can be used to estimate the leaching over longer periods.

The diffusion test is not suitable for materials that are soluble during the timescale of the test. Criteria are set out for this.

This standard is based on a translation of the Dutch leaching characterisation standard NEN 7375 (2004)<sup>2</sup>. An earlier diffusion test for building materials and wastes was developed in 1995 as NEN 7345<sup>3</sup>. The most important differences between NEN 7375 and NEN 7345 are summarised in Annex B. European standards for the characterisation of wastes are being developed under the auspices of CEN Technical Committee 292<sup>4</sup>, and this standard will be superseded in time by one or more of the CEN/TC 292-derived standards.

## Acknowledgements

The Environment Agency is very grateful to Anton van Santen for the translation of this standard from Dutch. It would also like to acknowledge the considerable technical advice received from Dr Kathy Lewin and her colleagues at WRc plc and assistance from David Hall and his colleagues at Golder Associates (UK) Ltd.

---

<sup>1</sup> See also Guidance on Sampling and Testing of Wastes to meet Landfill Waste Acceptance Procedures, 2005.

<sup>2</sup> Leaching characteristics – Determination of the leaching of inorganic components from moulded or monolithic materials with the diffusion test – Solid earthy and stony materials.

<sup>3</sup> NEN 7345: 1995 Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Determination of the availability of inorganic components for leaching.

<sup>4</sup> Comité Européen de Normalisation (European Standards Organisation).