



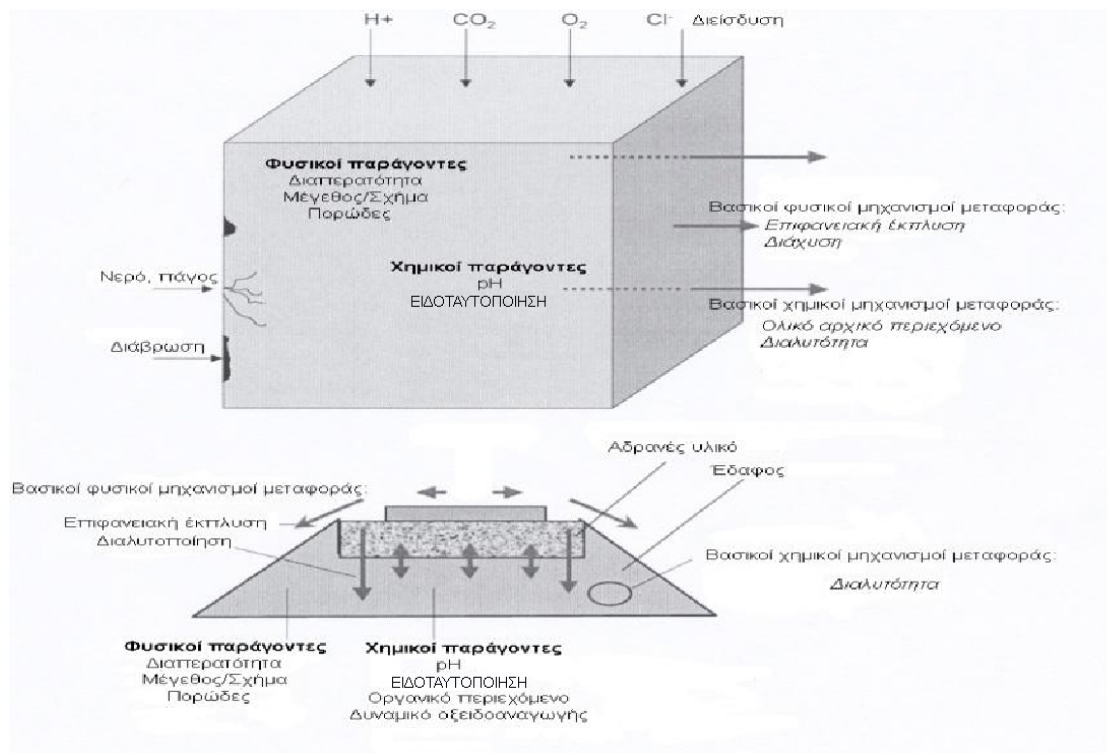
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

Βελισσαρίου Δημητρίου

**“Μελέτη περιβαλλοντικής συμπεριφοράς
σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου από
σκωρία Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου”**



Επιβλέπουσα: Αναπλ. Καθηγήτρια Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη

Φεβρουάριος 2013

Αθήνα

στους ανθρώπους μου

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Η παρασκευή των δοκιμών και η εφαρμογή του προτύπου εκπαιδευτικότητας έλαβε μέρος στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος (Ε.Τ.Σ.) του εργοστασίου του ομίλου TITAN που βρίσκεται στη περιοχή Καμαρίου Βοιωτίας.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως την Αναπλ. Καθηγήτρια Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη όχι μόνο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και για τη πολύτιμη επιστημονική της καθοδήγηση από την αρχή μέχρι την ολοκλήρωση της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να της εκφράσω τις ευχαριστίες για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον αντικείμενο, που με ενέπνευσε να το εξερευνήσω περαιτέρω αλλά και για τα περιθώρια που μου άφησε στην ανάληψη πρωτοβουλιών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπ. Δρ. Νικόλαο Κατσιώτη για τη βοήθεια και συμπαράσταση του, για το χρόνο που μου διέθεσε, όποτε χρειάστηκε και τα ερεθίσματα που μου έδωσε στις επιστημονικές μου αναζητήσεις.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω από το Οριζόντιο Εργαστήριο(-Κέντρο περιβάλλοντος και ποιότητας ζωής) της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. τη Δρ. Λυμπεροπούλου Θεοπίστη, τη κ. Μπαλτά Καλλιόπη και τη κ. Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα και από τη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας τη Δρ. Τάνια Κοσάνοβιτς για την βοήθεια τους και το χρόνο που μου διέθεσαν για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Οριζόντιο εργαστήριο με τις μεθόδους ICP-MS και ICP OES.

Από την πλευρά της βιομηχανίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ.Εμμανουήλ Χανιωτάκη, Διευθυντή Ποιότητας και Ανάπτυξης Προϊόντων του Ομίλου TITAN, το Δρ.Δημήτρη Παπαγεωργίου, Προϊστάμενο Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τιμέντων TITAN, τον κ.Χρήστο Λεπτοκαρίδη, Προϊστάμενο Εργαστηρίου Τεχνολογίας Σκυροδέματος Α.Ε. Τιμέντων TITAN και το κ.Φρατζέσκο Θεολόγο για τον χρόνο που μου αφιέρωσαν και για τις πολύτιμες τους συμβουλές. Ευχαριστώ επίσης και το προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Σκυροδέματος της Α.Ε. Τιμέντων TITAN για την πολύτιμη βοήθειά τους και τη φιλοξενία μέχρις ολοκλήρωσης του πειράματός μου. Επίσης ευχαριστώ από τη ΛΑΡΚΟΔΟΜΗ Α.Ε. τους κ.Λάζαρο Λαζαρίδη και κ.Χαράλαμπο Ρισκάκη για τη παροχή του δείγματος σκυριάς και για την άρτια συνεργασία που είχαμε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που ανησυχούν για μένα και με βοηθούν, σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου με κάθε τρόπο. Ευχαριστώ τους ανθρώπους μου για όλη τη στήριξη και συμπαράσταση τους, για κάποια πράγματα που ήταν πιο δύσκολα από ότι φαίνονταν κι όμως έγιναν...

Βεργιλιανή Δημήτριάδου

Φεβρουάριος 2013

Περίληψη

Στη παρούσα εργασία εξετάστηκαν δοκίμια σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου, ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα δοκίμια.

Η σκωρία Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου είναι ένα παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας, άμορφο με ποζολανική δράση. Οι ποσότητες αυτού του παραπροϊόντος που παράγονται κατά την ψύξη της ρευστής φάσης, το οποίο διαχωρίζεται από το μέταλλο στις καμίνους, υπολογίζονται περί τους 2.000.000 τόνους ετησίως. Όπως προκύπτει, οι μεταλλουργικές βιομηχανίες αντιμετωπίζουν προβλήματα απόθεσης και διάθεσης τέτοιων σκωριών καθώς και διαχείρισης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από αυτές.

Επιλέχθηκε σκυρόδεμα και παρασκευάστηκαν δοκίμια με σταθερή σύσταση σε νερό, αδρανή και τσιμέντο το οποίο υποκαταστάθηκε με σκωρία σε ποσοστό 5%, 10% και 15%. Τα τέσσερα δοκίμια- το ένα ήταν με μηδενική περιεκτικότητα σε σκωρία (δοκίμιο αναφοράς)- μελετήθηκαν ως προς τη περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Για τη παραπάνω μελέτη χρησιμοποιήθηκε το NEN 7375-tank test ,δοκιμή εκχυλισιμότητας που αναφέρεται σε μονολιθικά υλικά και μελετήθηκε η βραχυπρόθεσμη ή μακρόχρονη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων στην εκχυλισιμότητα (leaching).

Abstract

In the current Diploma thesis, samples of concrete with partial substitution of cement by electric arc furnace slag (E.A.F.S.) from the ferro-nickel industry (in percentages of: 0% -reference-, 5%, 10% and 15%) were produced and examined in order to study the release of heavy metals from the sample matrixes of the test pieces.

The ferro-nickel electric arc furnace slag is a non-metallic, amorphous by-product of the ferro-nickel industry. It is separated from the metal in the furnaces during the cooling of the liquid phase, while the produced quantities annually reach 2.000.000 tonnes on approximate. Thus, the metallurgical industry faces significant issues (such as deposition and disposal) of such slags as well as managing the major matter of their environmental impact. Formerly, a part of the annually produced ferro-nickel electric arc furnace slag had been reclaimed and utilized by the cement industry.

In the current work, concrete samples were produced via keeping steady the composition of water and aggregates and altering the cement substitution percentages with electric arc furnace slag.

The environmental behavior of the aforementioned concrete samples was studied by using the EA NEN 7375:2004 ("tank test"), which consists of a leaching test in order to examine the leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials.

Περιεχόμενα

I.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1	ΤΣΙΜΕΝΤΟ.....	2
1.1	Γενικά.....	2
1.2	Τσιμέντο Portland.....	2
1.3	Τσιμέντο σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1	2
1.4	Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου	2
1.4.1	Ποζολανικά υλικά.....	3
1.5	Τύποι τσιμέντων	4
1.6	Αντοχές τσιμέντου	5
2	ΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ.....	6
2.1	Γενικά.....	6
2.2	Πρώτες ύλες σκυροδέματος.....	6
2.2.1	Τα αδρανή υλικά	6
2.2.2	Το νερό ανάμειξης.....	7
2.2.3	Πρόσθετα.....	7
2.2.4	Πρόσμικτα	10
2.3	Ταξινόμηση σκυροδέματος.....	11
2.4	Βασικές ιδιότητες σκυροδέματος	12
2.4.1	Εργασιμότητα	12
2.4.2	Αντοχές	12
2.4.3	Πορώδες	12
2.4.4	Διαπερατότητα	12
2.4.5	Ανθεκτικότητα	13
3	ΣΚΩΡΙΑ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ.....	14
3.1	Διαδικασίες παραγωγής βασικού σιδήρου, χάλυβα & σιδηροκραμμάτων	14
3.2	Διαδικασία παραγωγής σιδηρονικελίου.....	14

3.2.1	Γενικά.....	14
3.2.2	Περιγραφή ανά στάδιο κατά την οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης(IPPC).....	14
3.2.3	Χρήσεις σκωριών	17
3.2.4	Σκωρία Ηλεκτροκαμίνου (Η/Κ) σιδηρονικελίου.....	18
3.2.5	Παραγωγή Σκωρίας Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου	18
3.2.6	Επεξεργασία - Διάθεση Σκωρίας Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου	18
4	ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	19
4.1	Ορισμοί.....	19
4.2	Διάθεση-Διαχείριση	20
4.3	Environmental Agency NEN 7375:2004 – Αγγλική νομοθεσία	22
5	ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	23
II.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	24
6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	25
6.1	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	25
6.1.1	Επιλογή και επεξεργασία των πρώτων υλών	26
6.1.2	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας κατά Blaine – Αλέσεις μιγμάτων	26
6.1.3	Παρασκευή δοκιμών Σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου.....	28
6.1.4	Μέτρηση μηχανικών αντοχών θλίψης τσιμέντου	29
6.2	Πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004 - Αποτελέσματα	33
6.2.1	Στάδια εφαρμογής του προτύπου	34
6.2.2	Μέθοδος ICP-MS Επαγωγικά Συζευγμένους Πλάσματος με την φασματομετρία μάζας	35
6.2.3	Στάδια εφαρμογής και επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων ICP-MS βάσει ΕΑ ΝΕΝ 7375	43
6.2.4	Καθορισμός του μηχανισμού που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της δοκιμής Διάχυσης.....	46
III.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	56

IV.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58
V.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	61
7.1	Φωτογραφικό Υλικό	62
7.2	Πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004	65

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ

1.1 Γενικά

Το τσιμέντο είναι μία υδραυλική κονία που κάτω από την επίδραση του νερού σχηματίζει σταθερές ένυδρες ενώσεις, ελάχιστα υδατοδιαλυτές, με μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους. Ανάμεσα στα είδη του τσιμέντου αναφέρονται τα τσιμέντα με υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο (high alumina cements) ή τα διογκούμενα τσιμέντα (expansive cements), αλλά το ευρέως χρησιμοποιούμενο είναι το τσιμέντο Portland.

1.2 Τσιμέντο Portland

Το τσιμέντο Πόρτλαντ (Portland cement) και οι διάφοροι τύποι του μπορούν να αναπτύξουν αντοχές κάτω από το νερό, χωρίς χρήση ποζολανικού υλικού. Χρησιμοποιούνται διάφορες ποζολάνες ή άλλα κύρια συστατικά για την παραγωγή διαφόρων τύπων τσιμέντου και αυτό γίνεται, για να αποκτήσουν οι τύποι αυτοί ορισμένες επιπρόσθετες ιδιότητες. Το τσιμέντο προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μείγματος, που αποτελείται περίπου από 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά (κλίνκερ) και συναλέθεται με την κατάλληλη ποσότητα γύψου. Τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του οφείλονται κυρίως στα προϊόντα ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου (C_2S) και του πυριτικού τριασβεστίου (C_3S), που είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ (2/3 της μάζας του), και δευτερευόντως στα προϊόντα ενυδάτωσης των δύο άλλων συστατικών του, που είναι το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και το σιδηραργιλικό τετρασβέστιο (C_4AF).⁽¹⁾

1.3 Τσιμέντο σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1

Το πρότυπο αυτό έχει τεθεί σε ισχύ στην Ελλάδα από το 2001 (ΕΛΟΤ EN 197-1), στο πλαίσιο της έκδοσης και εφαρμογής κοινών ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Comité Européenne de Normalisation). Στο πρότυπο αυτό κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει, εκτός του κλίνκερ, τα δικά της κύρια και δευτερεύοντα, τα οποία είναι παραπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και τα οποία σε συνδυασμό με το τσιμέντο βελτιώνουν ορισμένες ιδιότητές του.

1.4 Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου

Τα κύρια συστατικά είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα υλικά που προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής του διαδικασίας στο τσιμέντο (συνήθως κατά την τελική άλεση), σε αναλογία που ξεπερνά το 5% κατά βάρος της συνολικής ποσότητας κύριων και δευτερευόντων συστατικών. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1 τα κύρια συστατικά που

χρησιμοποιούνται είναι τα : Κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ(K), Σκωρία υψικαμίνων(S) , Ποζολανικού υλικά(P,Q), Ιπτάμενες τέφρες(V,W), Ψημένος σχιστόλιθος(T), Ασβεστόλιθος(L, LL) ,Πυριτική παιπάλη(D).

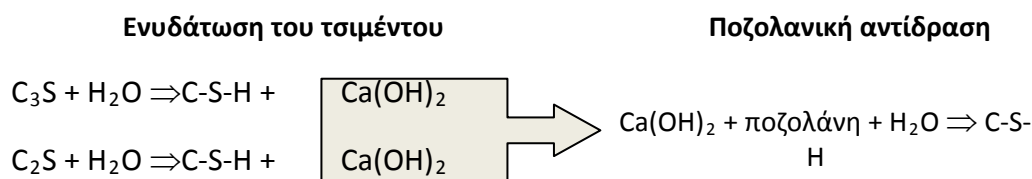
Δευτερεύοντα συστατικά (secondary constituents) είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα υλικά που προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής του διαδικασίας στο τσιμέντο (συνήθως κατά την τελική άλεση), σε αναλογία που δεν ξεπερνά το 5% κατά βάρος της συνολικής ποσότητας κύριων και δευτερευόντων συστατικών. Τα υλικά αυτά, είναι γνωστά και ως γεμιστικά (φίλερς - fillers) και είναι ειδικά επιλεγμένα φυσικά ή τεχνητά ανόργανα ορυκτά υλικά τα οποία, μετά από κατάλληλη προετοιμασία που στοχεύει κυρίως στη διαμόρφωση της κοκκομετρικής κατανομής τους, βελτιώνουν φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου , χωρίς όμως να πρέπει να υπακούουν σε συγκεκριμένες απαιτήσεις.

1.4.1 Ποζολανικά υλικά

Ποζολανικά υλικά είναι φυσικά ή βιομηχανικά υλικά, πυριτικής, αργιλοπυριτικής ή συνδυασμού των προηγούμενων σύστασης. Οι φυσικές ποζολάνες είναι υλικά συνήθως ηφαιστειογενούς προέλευσης ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Αλεσμένες συμπεριφέρονται ως επί το πλείστον όπως οι ιπτάμενες τέφρες. Περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως τόφφους, ζεόλιθους και σχιστόλιθους. Οι επιμέρους απαιτήσεις που θέτει το EN 197-1 για τα υλικά αυτά είναι αντίστοιχες με αυτές για τις ιπτάμενες τέφρες. Οι φυσικές ψημένες ποζολάνες είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα που έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία .

Τα ποζολανικά υλικά δεν υφίστανται σκλήρυνση όταν αναμιγνύονται με το νερό από μόνα τους. Η λεπτή άλεσή τους είναι ο παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση με το Ca(OH)_2 που προκύπτει από την ενυδάτωση των συστατικών του clinker, παρουσία νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος, σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις, οι οποίες ευθύνονται για την ανάπτυξη αντοχών.

Παρακάτω δίνεται η αντίδραση ενυδάτωσης του τσιμέντου και η ποζολανική αντίδραση:



1.5 Τύποι τσιμέντων

Τα κοινά τσιμέντα που προδιαγράφονται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 υποδιαιρούνται στους παρακάτω πέντε κύριους τύπους:

- CEM I, Τσιμέντα Πόρτλαντ
- CEM II, Σύνθετα τσιμέντα Πόρτλαντ
- CEM III, Σκωριοτσιμέντα
- CEM IV, Ποζολανικά τσιμέντα
- CEM V, Σύνθετα τσιμέντα

Πίνακας 1-1: Κατηγορίες τσιμέντου σύμφωνα με το EN 197-1

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

1.6 Αντοχές τσιμέντου

Με τον όρο κανονικές αντοχές του τσιμέντου (standard strength) εννοούνται οι θλιπτικές που προσδιορίζονται σύμφωνα με το EN 196-1 στις 28 ημέρες Έχουν θεσπισθεί τρεις κατηγορίες αντοχών: 32.5 MPa, 42.5 MPa και 52.5 MPa. Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32.5 όπου και μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών: η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές (συμβολισμός με το γράμμα N) και η άλλη, που συμβολίζεται με το γράμμα R, στις μεγάλες πρώιμες αντοχές ή διαφορετικά αντιστοιχεί σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών. ⁽²⁾

Πίνακας 1-2 : Κατηγορίες αντοχών τσιμέντου σύμφωνα με το EN 197-1

Κατηγορία αντοχών (ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			Αρχή πήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημ.	7 ημ.	28 ημ.		
32.5 N	-	≥16	32.5-52.5	≥75	≤10
32.5 R	≥10	-	32.5-52.5		
42.5 N	≥10	-	42.5-62.5	≥60	
42.5 R	≥20	-	42.5-62.5		
52.5 N	≥20	-	≥52.5	≥45	
52.5 R	≥30	-	≥52.5		

2 ΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

2.1 Γενικά

Το σκυρόδεμα είναι ένα τεχνητό δομικό υλικό μείγμα τσιμέντου, αδρανών νερού και προσθέτων και το οποίο στερεοποιείται με τη χημική ένωση του νερού με το τσιμέντο, εγκλωβίζοντας μέσα στη μάζα του τα αδρανή υλικά(άμμος, γαρμπίλι και τα σκύρα). Εκτός από τα υλικά αυτά, με το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 206-1), προβλέπεται η προσθήκη και άλλων συστατικών(πρόσθετα και πρόσμικτα), τα οποία τροποποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες του σκυροδέματος.

Στην Ελλάδα, σχετικές λεπτομερείς οδηγίες υπάρχουν στον Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος (Κ.Τ.Σ.-97), όπου επίσης δίνονται πολλές πληροφορίες για τον έλεγχο της ποιότητας του σκυροδέματος. Οι ιδιότητες του σκυροδέματος επηρεάζονται από τη μεθοδολογία της παρασκευής του και την ποιότητα των πρώτων υλών και μεταβάλλονται σημαντικά σε συνάρτηση με τη βασική ιδιότητά του που είναι οι αντοχές σε μηχανική καταπόνηση. Η γνώση των ιδιοτήτων των υλικών που συνθέτουν το σκυρόδεμα είναι ιδιαίτερος απαραίτητη όσο καθώς θεωρείται το σημαντικότερο δομικό υλικό και έχει κυρίαρχη θέση στον τομέα των κατασκευών, τόσο ως άοπλο όσο και ως οπλισμένο σκυρόδεμα.

2.2 Πρώτες ύλες σκυροδέματος

Εκτός από το τσιμέντο, στις πρώτες ύλες περιλαμβάνονται, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, τα αδρανή, το νερό ανάμειξης, πρόσθετα και πρόσμικτα συστατικά.

2.2.1 Τα αδρανή υλικά

Τα αδρανή υλικά οφείλουν την ονομασία τους στο γεγονός ότι παραμένουν χημικώς αδρανή σε αντίθεση με το τσιμέντο και το νερό, στη χημική δράση των οποίων οφείλεται η σκλήρυνση του σκυροδέματος. Για αδρανή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν οποιαδήποτε υλικά συγκεντρώνουν τις τρεις βασικές απαιτήσεις, δηλαδή επαρκή αντοχή, επαρκή πρόσφυση και χημική ανεκτικότητα με την τσιμεντοκονία. Τα κύρια χαρακτηριστικά των αδρανών που επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι: η αντοχή τους (αντοχή του μητρικού πετρώματος), η καθαρότητα (η ύπαρξη δηλαδή ή όχι πρόσμικτων ουσιών), η πρόσφυση με την κονία, η χημική συμπεριφορά τους, η κοκκομετρική διαβάθμισή τους (σχήμα και μέγεθος των κόκκων) κ.ά..

2.2.2 Το νερό ανάμειξης

Το νερό είναι ένα από τα δύο ενεργά συστατικά του σκυροδέματος. Μαζί με το τσιμέντο παίρνει μέρος σε σειρά χημικών αντιδράσεων που οδηγούν, με τη δημιουργία ένυδρων κρυστάλλων, στην πήξη και τη σκλήρυνση του μείγματος. Η βασική απαίτηση για το νερό είναι να μην περιέχει συστατικά που μπορούν να βλάψουν ή να επηρεάσουν τις αντιδράσεις ενυδάτωσης.⁽¹⁾ Το χρησιμοποιούμενο νερό πρέπει να ανταποκρίνεται στο πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1008.⁽²⁰⁾

2.2.3 Πρόσθετα

Πρόσθετα ονομάζονται τα υλικά που προστίθενται κατά την διεργασία ανάμειξης του σκυροδέματος σε ποσότητα όχι μεγαλύτερη του 5% κατά μάζα του περιεχομένου τσιμέντου στο σκυρόδεμα, για να τροποποιηθούν οι ιδιότητες του μίγματος στη νωπή ή/ και στη σκληρυμένη κατάσταση. Διακρίνονται ανάλογα με την χρήση τους σε διάφορες κατηγορίες. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ο διαχωρισμός σε κατηγορίες σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 934-2. Πιο συγκεκριμένα (κατά το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 934-2: 2001) υπάρχουν οι κάτωθι κατηγορίες για τα πρόσθετα:

- **Μειωτήρες νερού/ πλαστικοποιητικά πρόσθετα (water reducing admixtures / plasticizers)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν τη συνοχή, επιτρέπουν μείωση της περιεκτικότητας σε νερό ενός δοσμένου μίγματος τσιμέντου, ή τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε νερό, αυξάνουν τη καθίζηση / εξάπλωση ή προκαλούν και τις δύο ενέργειες ταυτόχρονα.

Οι μειωτήρες νερού χρησιμοποιούνται για την αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος και τη μείωση της διαπερατότητας (permeability) μέσω της μείωσης του νερού που περιέχεται στο μίγμα. Ακόμα μπορούν να αυξήσουν την εξάπλωση, προσδίδοντας στο σκυρόδεμα την ικανότητα να ρέει πιο εύκολα χωρίς την περαιτέρω προσθήκη νερού. Αυτού του είδους τα πρόσθετα είναι απαραίτητα για τα σκυροδέματα υψηλής αντοχής και υψηλής απόδοσης.

Η μείωση του νερού για τα πλαστικοποιητικά πρόσθετα κυμαίνεται από 5-10% . Η δράση τους στηρίζεται σε μηχανισμό διασποράς, είτε με ηλεκτροστατική φόρτιση είτε με χωρική απόθεση ("steric hindrance"). Με την ανάμειξη του πλαστικοποιητικού προσθέτου στους κόκκους του τσιμέντου λαμβάνουν χώρα τα κάτωθι:

α) αυξάνεται το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων του τσιμέντου και προκαλείται διασπορά τους λόγω απώθησης. Αυτός είναι ηλεκτροστατικός μηχανισμός και έχει την θετική επίδραση της απαίτησης λιγότερου νερού ανάμειξης για την επίτευξη δεδομένης εργασιμότητας.

β) οι ομάδες των πλαστικοποιητικών προσθέτων προκαλούν την σταθεροποίηση της διασποράς των σωματιδίων του τσιμέντου και έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εργασιμότητα.

- **Πρόσθετα μεγάλης μείωσης νερού / υπερπλαστικοποιητές (superplasticizers)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν τη συνοχή, επιτρέπουν μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό ενός δοσμένου μίγματος τσιμέντου, ή τα οποία, χωρίς να επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε νερό, αυξάνουν σημαντικά την

καθίζηση/ εξάπλωση ή προκαλούν και τις δύο ενέργειες ταυτόχρονα. Η μείωση του νερού στα πρόσθετα μεγάλης μείωσης νερού / υπερπλαστικοποιητές ανέρχεται περί το 40 % με ανάλογη αύξηση των αντοχών μέχρι 150 Mpa.

- **Πρόσθετα μειωτικά εξίδρωσης (bleeding reducing admixtures)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα τα οποία μειώνουν την απώλεια νερού δια μείωσης της εξίδρωσης. Χρησιμοποιούνται κυρίως για σκυροδέματα «ύφυγρης κατάστασης» και μηδενικής κάθισης. Στα σκυροδέματα αυτά τυχόν απώλεια νερού μπορεί να οδηγήσει στην μείωση της εργασιμότητας και της ανθεκτικότητας. Η μείωση της απώλειας νερού μέσω της αποφυγής της εξίδρωσης βοηθά στην μείωση των συνεπειών αυτών.

- **Αερακτικά πρόσθετα (air entrainers)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που επιτρέπουν σε μία ελεγχόμενη ποσότητα μικρών, ομοιόμορφα κατανεμημένων φυσαλίδων αέρα να ενσωματωθούν κατά την ανάμιξη και να παραμείνουν μετά τη σκλήρυνση. Τα αερακτικά πρόσθετα είναι υγρά χημικά τα οποία προστίθενται στο σκυρόδεμα κατά την επεξεργασία της νωπής φάσης, έτσι ώστε να δημιουργήσουν μέσα στον όγκο του φυσαλίδες που περιέχουν αέρα. Αυτές οι φυσαλίδες συμβάλουν σημαντικά στην αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος και ιδιαίτερα στην αντίσταση κατά την ψύξη και απόψυξη. Η παρουσία τους στη νωπή φάση, διευκολύνει την εργασιμότητα του σκυροδέματος και αποτρέπει το διαχωρισμό του μίγματος.

Ο όγκος του εγκλεισμένου αέρα πρέπει να κυμαίνεται από 4% έως 7% του όγκου του σκυροδέματος (ανάλογα και το μέγεθος των χονδρόκοκκων αδρανών), όταν αυτό χρησιμοποιείται σε χώρους που υπόκεινται σε σημαντικές μεταβολές θερμοκρασίας. Σημειωτέον ότι η χρήση τους δεν είναι απαραίτητη σε σκυρόδεμα που προορίζεται για εσωτερικούς χώρους, μιας και δεν υπόκειται σε κύκλους ψύξης – απόψυξης.

Σε μίγματα με υψηλό περιεχόμενο σε τσιμέντο, η χρήση αερακτικών μειώνει αισθητά την αντοχή τους (περίπου 5% για κάθε 1% εγκλεισμένου αέρα).

- **Πρόσθετα επιταχυντικά πήξης (set accelerators).**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που μειώνουν το χρόνο της έναρξης μετάβασης του μίγματος από την πλαστική στην άκαμπτη κατάσταση. Τα επιταχυντικά πήξης χρησιμοποιούνται κανονικά για το εκτοξευόμενο σκυρόδεμα, όπου η μετάβαση από την πλαστική στην άκαμπτη κατάσταση και η γρήγορη ανάπτυξη των αντοχών αποτελούν σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή διαδικασία της κατασκευής.

- **Πρόσθετα επιταχυντικά σκλήρυνσης (hardening accelerators)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που αυξάνουν την ταχύτητα ανάπτυξης της αρχικής αντοχής στο σκυρόδεμα, με ή χωρίς επίδραση στο χρόνο πήξης. Τα επιταχυντικά σκλήρυνσης κανονικά χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι χαμηλή. Υπάρχουν δυο τύποι επιταχυντών, ο πρώτος τύπος επιταχυντών βασίζεται στο χλώριο και ο δεύτερος τύπος δεν περιέχει χλώριο. Ένα από τα πιο φθηνά και αποδοτικά πρόσθετα της κατηγορίας αυτής είναι το χλωριούχο ασβέστιο, που είναι διαθέσιμο είτε σε υγρή μορφή είτε σε νιφάδες. Για το μη οπλισμένο σκυρόδεμα, το χλωριούχο ασβέστιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποσοστό έως και 2% κατά βάρος τσιμέντου. Στο οπλισμένο σκυρόδεμα, τα ποσοστά είναι πολύ χαμηλότερα, μιας και υπάρχουν ανησυχίες για διάβρωση του οπλισμού από τα χλωριόντα. Περαιτέρω, όταν το σκυρόδεμα έρχεται σε επαφή ή περιέχει μέταλλα όπως αλουμίνιο ή γαλβανισμένο χάλυβα, απαιτείται η χρήση μη – χλωριούχων επιταχυντών.

- **Πρόσθετα επιβραδυντικά πήξης (retarders)**

Οι επιβραδυντές είναι πρόσθετα τα οποία επιβραδύνουν τον χρόνο πήξης. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλα έργα ή όταν η σκυροδέτηση γίνεται παρουσία υψηλών θερμοκρασιών όπου το σκυρόδεμα σκληραίνει πιο γρήγορα. Με αυτόν τον τρόπο επεκτείνεται ο χρόνος που το σκυρόδεμα μπορεί να δεχθεί επεμβάσεις όσον αφορά την σκυροδέτηση και το φινίρισμα. Οι περισσότεροι από τους επιβραδυντές λειτουργούν και ως μειωτήρες νερού λόγω μείωσης του λόγου νερού/τσιμέντο από όπου προκύπτει σκυρόδεμα με μικρότερο πορώδες και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα

- **Πρόσθετα μειωτικά της απορροφητικότητας τριχοειδούς (water resisting – Hydrophobing admixtures)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που μειώνουν την απορροφητικότητα τριχοειδούς του σκληρυμένου σκυροδέματος. Πρόκειται για διαλύματα-γαλακτώματα πολυμερών που μπορούν να προσδώσουν υδροφοβικές ιδιότητες στους τριχοειδείς πόρους του σκυροδέματος. Τα συστατικά του γαλακτώματος απορροφώνται στην επιφάνεια των πόρων του σκυροδέματος δημιουργώντας υδροφοβικές ιδιότητες που πρακτικά δημιουργούν ένα «φράγμα» στην είσοδο του νερού. Η δράση τους ισχύει τόσο στην είσοδο του νερού στο σκυρόδεμα λόγω πίεσης όσο και στην τριχοειδή αναρρίχηση. Στην πράξη αναφέρονται και σαν στεγανοποιητικά μάζας. Επίσης μειώνουν και την εξάνθηση αλάτων στις επιφάνειες του σκυροδέματος.

- **Πρόσθετα πολλαπλής ενέργειας (επιβραδυντικά πήξης/ μειωτήρες νερού/ πλαστικοποιητές)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που προκαλούν τα συνδυασμένα αποτελέσματα ενός πρόσθετου μείωσης νερού/ πλαστικοποίησης (κύρια ενέργεια) και ενός πρόσθετου επιβράδυνσης πήξης (δευτερεύουσα ενέργεια). Τα πρόσθετα αυτά έχουν συνδυασμένες τις ιδιότητες που αναφέρονται στις αντίστοιχες παραγράφους.

- **Πρόσθετα πολλαπλής ενέργειας (επιβραδυντικά πήξης/ μεγάλης μείωσης νερού/ υπέρ-πλαστικοποιητές)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που προκαλούν τα συνδυασμένα αποτελέσματα ενός πρόσθετου μεγάλης μείωσης νερού/ υπερπλαστικοποιητική (κύρια ενέργεια) και ενός πρόσθετου επιβραδυντικού πήξης (δευτερεύουσα ενέργεια).

- **Πρόσθετα πολλαπλής ενέργειας (επιταχυντικά πήξης/ μειωτήρες νερού/πλαστικοποιητές)**

Ονομάζονται τα πρόσθετα που προκαλούν τα συνδυασμένα αποτελέσματα ενός μειωτήρα νερού/πλαστικοποιητή (κύρια ενέργεια) και ενός πρόσθετου επιταχυντικού πήξης (δευτερεύουσα ενέργεια).

- **Ειδικά πρόσθετα (Special admixtures).**

Εκτός των 11 κατηγοριών προσθέτων που προβλέπει το EN 934 υπάρχουν ακόμη και άλλες κατηγορίες προσθέτων που χρησιμοποιούνται για ειδικούς σκοπούς. Τα πρόσθετα αυτά μπορεί να μην είναι γενικής χρήσεως όπως αυτά του EN 934 αλλά η σημασία τους για την

επίτευξη παραγωγής σκυροδεμάτων για ειδικά έργα είναι μεγάλη (ASTM C494, ASTM G109). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

- Οι αναστολείς διάβρωσης του σπλισμού
- Τα διογκωτικά
- Οι ρυθμιστές ιξώδους του νωπού σκυροδέματος

Οι αναστολείς διάβρωσης (corrosion inhibitors) είναι ουσίες οι οποίες όταν ευρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του χάλυβα σε μικρή ποσότητα μπορούν να εμποδίσουν την διάβρωσή του. Οι αναστολείς διάβρωσης κατατάσσονται σε ανοδικούς καθοδικούς και μικτούς. Οι ανοδικοί αναστολείς διάβρωσης επιδρούν στα είδη υπάρχοντα προϊόντα της διάβρωσης και σχηματίζουν ένα μη διαλυτό και πολύ συνεκτικό λεπτό φιλμ στην επιφάνεια του μετάλλου σταματώντας έτσι την αντίδραση διάβρωσης στην ανοδική περιοχή. Η απόδοσή τους εξαρτάται από το λόγο συγκέντρωσης τους ως προς την συγκέντρωση των χλωριόντων. Οι καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης επιδρούν στην καθοδική περιοχή μειώνοντας την ταχύτητα της καθοδικής δράσης, ενώ οι μικτοί αναστέλλουν την διάβρωση επιδρώντας και στην ανοδική και στην καθοδική περιοχή. Ο πιο παλιός ανοδικός αναστολέας διάβρωσης είναι το νιτρώδες ασβέστιο. Η χρήση του νιτρώδους ασβεστίου έχει το πλεονέκτημα ότι αυξάνει την θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος. Νεώτεροι αναστολείς διάβρωσης είναι οι οργανικοί (αμινοαλκοόλες, αλκανολαμίνες) που ανήκουν στους μικτούς αναστολείς. Η χρήση τους δεν μεταβάλλει την θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος. Η χρήση των αναστολέων διάβρωσης σε θαλάσσιες ή παραθαλάσσιες κατασκευές είναι πολύ χρήσιμη. Η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου αναστολέα διάβρωσης εξαρτάται από την προβλεπόμενη συγκέντρωση των χλωριόντων τα επόμενα χρόνια. Γενικά η δοσολογία τους κυμαίνεται από 1 έως 4 % κ.β. του τσιμέντου.

Τα διογκωτικά ή μειωτικά της συρρίκνωσης του σκυροδέματος (shrinkage reducers) είναι πρόσθετα που έχουν σαν σκοπό να μειώσουν την συρρίκνωση ή την συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος. Τα πρόσθετα αυτά περιέχουν ουσίες οι οποίες όταν έρθουν σε επαφή με το νερό δημιουργούν προϊόντα που διογκώνονται και έτσι αντισταθμίζουν την συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος. Ακόμη υπάρχουν διογκωτικά τα οποία μεταβάλλουν την επιφανειακή τάση του νερού παρεμποδίζοντας την συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος.

Οι ρυθμιστές ιξώδους (viscosity modifying admixtures) είναι ουσίες που μπορούν να μεταβάλλουν το ιξώδες του υγρού σκυροδέματος. Οι ουσίες αυτές είναι υδατικά διαλύματα συμπολυμερών με υψηλό μοριακό βάρος. Ρυθμίζουν το ιξώδες του σκυροδέματος ώστε να επιτυγχάνονται καταρχήν αντικρουόμενες ιδιότητες όπως υψηλή ρευστότητα, μεγάλη ταχύτητα ροής και αντίσταση στον διαχωρισμό. Οι ιδιότητες αυτές είναι απαραίτητες για το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα. Το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα έχει την ιδιότητα να καταλαμβάνει τον χώρο που του διατίθεται στα καλούπια χωρίς να απαιτηθεί δόνηση. Αυτό επιτυγχάνεται με τον κατάλληλο σχεδιασμό του μίγματος τσιμέντου- αδρανών με χρήση κατάλληλων λεπτοκόκκων υλικών, υπερπλαστικοποιητών και ρυθμιστών ιξώδους.⁽³⁾

2.2.4 Πρόσμικτα

Τα πρόσμικτα συστατικά (addition) είναι τα λεπτομερώς διαμερισμένα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα με στόχο τη βελτίωση ή τη ρύθμιση κάποιων ιδιοτήτων. Το EN 206-1 αναφέρεται σε δύο κατηγορίες προσθέτων: τα σχεδόν αδρανή πρόσμικτα (τύπου I - filler αδρανών με προδιαγραφές σύμφωνες με το prEN 12620 και χρώματα) και τα πρόσμικτα που έχουν ποζολανικές ή λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες

(τύπου II). Τα τύπου II πρόσθετα συμπεριλαμβάνουν τις Ιπτάμενες Τέφρες, σύμφωνα με το EN 450, και την πυριτική παιπάλη (silica fume), κατά prEN 13263, και ταξινομούνται στις εξής 5 κατηγορίες: α. υλικά με υδραυλικές ιδιότητες, β. υλικά με ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες, γ. κανονικές ποζολάνες, δ. υλικά με ισχυρώς ποζολανικές ιδιότητες και ε. υλικά μικρής δραστηριότητας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες των παραπάνω προσμίκτων ενισχύονται σημαντικά εάν τα υλικά αυτά αλεσθούν σε μεγάλες λεπτότητες. Τα περισσότερα από τα παραπροϊόντα, των οποίων προβλέπεται η προσθήκη στο EN 197-1 και στο EN 206-, προέρχονται από παραγωγική διαδικασία που περιλαμβάνει διεργασίες μετασχηματισμού σε υψηλές θερμοκρασίες. Μόνο φυσικές ποζολάνες και ο ασβεστόλιθος είναι φυσικά υλικά.

2.3 Ταξινόμηση σκυροδέματος

Τα σκυροδέματα ταξινομούνται με βάση διάφορα κριτήρια, όπως είναι αυτό των αντοχών θλίψης 28 ημερών για τα σκληρυμένα σκυροδέματα και της κατηγορίας κάθισης για τα νωπά σκυροδέματα. ⁽⁴⁾

Πίνακας 2-1 : Κατηγορίες σκυροδέματος σύμφωνα με τον Κ.Τ.Σ.-97

Κατηγορία σκυροδέματος	Ελάχιστη χαρακτηριστική αντοχή κυλινδρικού δοκιμίου (MPa)	Ελάχιστη χαρακτηριστική αντοχή κυβικού δοκιμίου (MPa)
C8/10	8	10
C12/15	12	15
C16/20	16	20
C20/25	20	25
C25/30	25	30
C30/37	30	37
C35/45	35	45
C40/50	40	50
C45/55	45	55
C50/60	50	60

Πίνακας:

Πίνακας 2-2 : Κατηγορίες κάθισης

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

2.4 Βασικές ιδιότητες σκυροδέματος

2.4.1 Εργασιμότητα

Με τον όρο εργασιμότητα (workability) ή εργάσιμο χαρακτηρίζεται η ευκολία με την οποία είναι δυνατόν να μεταφερθεί, διαστρωθεί και συμπυκνωθεί το σκυρόδεμα. Σύμφωνα με έναν άλλο ορισμό, η εργασιμότητα ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για να υπερνικηθούν οι εσωτερικές τριβές και να επιτευχθεί πλήρης συμπύκνωση.

2.4.2 Αντοχές

Η αντοχή (strength) του σκυροδέματος σε μηχανική καταπόνηση θεωρείται ως η πιο σημαντική ιδιότητά του, παρ' όλο που σε μερικές περιπτώσεις άλλα χαρακτηριστικά του, όπως η ανθεκτικότητα (durability) και η διαπερατότητα (permeability), μπορεί να είναι σημαντικότερα. Σε κάθε περίπτωση πάντως, η αντοχή δίνει μια συνολική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος, επειδή συνδέεται άμεσα με τη δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας. Επιπρόσθετα, η αντοχή του σκυροδέματος είναι μια αναντικατάστατη μεταβλητή στο σχεδιάσμα των κατασκευών και κατά κανόνα προδιαγράφεται και από τους κανονισμούς. Η αντοχή του σκυροδέματος σε συγκεκριμένη ηλικία, συντήρηση και θερμοκρασία θεωρείται ότι εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες: το λόγο N/T (W/C) και το βαθμό συμπύκνωσης (degree of compaction).

2.4.3 Πορώδες

Το σκυρόδεμα, όπως και οι φυσικοί λίθοι, δεν είναι υλικό απόλυτα συμπαγές και πλήρες, αλλά περιέχει πλήθος από εσωτερικές κοιλότητες. Οι κοιλότητες αυτές είναι κενές από στερεό υλικό, γι' αυτό και ονομάζονται πόροι ή κενά. Το σύνολο αυτών των κοιλοτήτων ονομάζεται πορώδες του σκυροδέματος. Οι κοιλότητες αυτές μπορεί να περιέχουν αέρα ή να είναι γεμάτες με νερό.

2.4.4 Διαπερατότητα

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαπερατότητα και μέσω αυτής την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος αναλύονται παρακάτω:

A. Σύσταση του τσιμέντου. Όταν το σκυρόδεμα περιέχει τσιμέντο σε ποσότητα μεγαλύτερη από 300 kg/m^3 , έχει μικρό λόγο N/T και έχει γίνει προσεκτική συντήρηση, τότε θα έχει μικρή διαπερατότητα

B. Λόγος N/T. Όταν ο λόγος αυτός υπερβεί την τιμή 0.6, υπάρχει δυσανάλογη αύξηση της διαπερατότητας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των τριχοειδών πόρων.

Γ. Πορώδες. Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων καθώς και η ποσότητα νερού που περιέχουν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαπερατότητα του σκυροδέματος. Συνήθως η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε φυσικές και χημικές επιδράσεις μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τριχοειδείς πόρους.

Δ. Βαθμός συμπύκνωσης. Με τη συμπύκνωση γίνεται προσπάθεια μείωσης των κενών του αέρα στο σκυρόδεμα σε ποσοστό μικρότερο από 1%.

Ε. Συντήρηση. Η συντήρηση του σκυροδέματος συνίσταται στη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας ώστε να προχωρήσουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης. Ο ελάχιστος χρόνος συντήρησης εξαρτάται από το λόγο N/T. Η συντήρηση γίνεται με σκοπό το σκυρόδεμα αφενός μεν να συγκρατήσει τη σωστή υγρασία για να γίνει η ενυδάτωση του τσιμέντου, αφετέρου δε να προστατευθεί από τις απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας.

ΣΤ. Ύπαρξη ρωγμών. Με τις ρωγμές διευκολύνεται η διείσδυση βλαβερών ουσιών στο εσωτερικό της κατασκευής και προς τον σπλισμό του σκυροδέματος.⁽¹⁾

2.4.5 Ανθεκτικότητα

Η ανθεκτικότητα είναι η ιδιότητα του σκυροδέματος να αντιστέκεται για όλη τη διάρκεια της ζωής του στις δυσμενείς επιδράσεις του περιβάλλοντος, έτσι ώστε να μην παθαίνει ζημιές, οι οποίες μειώνουν την ικανότητα του να αναλαμβάνει φορτία(σεισμικά ή άλλα) για τα οποία σχεδιάστηκε με κριτήριο τη μεγάλη διάρκεια ζωής, τη μεγάλη ανθεκτικότητα και τη μικρή συντήρηση.

3 ΣΚΩΡΙΑ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

3.1 Διαδικασίες παραγωγής βασικού σιδήρου, χάλυβα & σιδηροκραμμάτων

Η μεταλλουργική βιομηχανία ανήκει στους συνηθέστερα απαντώμενους βιομηχανικούς κλάδους στον Ελληνικό, αλλά και στον Ευρωπαϊκό - διεθνή χώρο. Οι παραγωγικές δραστηριότητες που υφίστανται στη χώρα μας είναι οι εξής:

- Παραγωγή βασικού σιδήρου ή χάλυβα με ηλεκτρικό τόξο
- Παραγωγή χυτοσιδήρου με ορθοκάμινο (CUPOLA)
- Παραγωγή χαλύβδινων προϊόντων με θερμή έλαση
- Παραγωγή σιδηρονικελίου

3.2 Διαδικασία παραγωγής σιδηρονικελίου

3.2.1 Γενικά

Η ετήσια παραγωγή σκωρίας ηλεκτροκαμίνων στη μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε στη Λάρυμνα ανέρχεται σε 1.500.000 τόνους σύμφωνα με την Ε.ΒΙ.ΠΑΡ⁽⁵⁾. Περίπου 500.000 τόνοι χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου, ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο Portland ή ως υλικό αντικατάστασης των αδρανών σε διάφορα δομικά υλικά. Ποσότητα σκωριών περίπου 100.000 τόνων πωλείται σε βιοτεχνίες παραγωγής υλικού αμμοβολής. Η υπόλοιπη ποσότητα απορρίπτεται στη θάλασσα. Τα κοιτάσματα μεταλλεύματος Λατερίτη βρίσκονται σε διάφορα σημεία της Ελλάδας, όπως στον Νομό Ευβοίας, στον Άγιο Ιωάννη Λάρυμνας και στην Καστοριά.

3.2.2 Περιγραφή ανά στάδιο κατά την οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης(IPPC)

1. *Ανάμιξη, ομογενοποίηση μεταλλεύματος, καυσίμων και αναγωγικών μέσων*

Θραύση του μεταλλεύματος στο τριβείο ως 12 mm και ακολούθως αποθήκευση σε υπαίθριο χώρο. Εκεί γίνεται η επιλογή των φορτίων. Πριν την τροφοδοσία στα σιλό το μέταλλευμα αναμιγνύεται σε κατάλληλη διάταξη ταινιοζυγών και σιλό με στερεά καύσιμα (γαιάνθρακες, λιγνίτης). Το ομογενοποιημένο μείγμα μαζί με pellets σκόνης των απαερίων από τις Περιστροφικές Καμίνους (Π/Κ) μεταφέρεται σε σιλό για την ομαλή τροφοδοσία των Π/Κ.

2. *Προαναγωγή μεταλλεύματος σε περιστροφικές κάμινους (Π/Κ)*

Η προαναγωγή του μεταλλεύματος γίνεται σε Περιστροφικές Καμίνους (Π/Κ) οπότε και ολοκληρώνεται η αναγωγή του οξειδίου του νικελίου, προχωρά η αναγωγή του Fe_2O_3 προς FeO , ενώ δημιουργείται και μεταλλικός σίδηρος.

3. Διεργασία προαναγωγής

Οι Π/Κ τροφοδοτούνται με μείγμα μεταλλεύματος λιγνίτη και γαιάνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφυσείται θερμός αέρας κατά αντιρροή. Στα πρώτα μέτρα επιτυγχάνεται η ξήρανση του μείγματος και κατόπιν ολοκληρώνεται η αναγωγή του οξειδίου του Νί, ενώ προχωρά και η αναγωγή του Fe^{3+} από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) προς Fe^{2+} και προς μεταλλικό σίδηρο.

4. Αποκονίωση απαερίων

Τα καυσαέρια από τις Π/Κ οδηγούνται σε σύστημα καθαρισμού από τα στερεά σωματίδια και ανακτάται το μεγαλύτερο μέρος της σκόνης που παρασύρεται από τα καυσαέρια.

5. Σφαιροποίηση κόνων (pellets)

Σφαιροποίηση της ανακτημένης σκόνης, που είναι πλούσια σε νικέλιο και αναγωγικές ενώσεις, με τσιμέντο και επανατροφοδότησή της στις Π/Κ

6. Αναγωγική τήξη σε ηλεκτρικές καμίνους (H/K)

Το προϊόν των Π/Κ (ΠΕΚ) οδηγείται απευθείας σε Η/Κ. Εκεί ολοκληρώνονται οι αναγωγές και ο διαχωρισμός του σιδηρονικελίου από τα υπόλοιπα ανεπιθύμητα οξείδια που υπήρχαν στο ΠΕΚ και συνθέτουν τη φάση της σκωρίας Η/Κ. Το ρευστό σιδηρονικέλιο μεταφέρεται για εμπλουτισμό σε Νί και αποθείωση στους μεταλλάκτες (Μ/Τ), ενώ η ρευστή σκωρία Η/Κ κοκκοποιείται με θαλασσινό νερό. Τα νερά που χρησιμοποιήθηκαν για την κοκκοποίηση περνούν από δεξαμενή καθίζησης για κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων σκωρίας. Αποτελείται από τις εξής φάσεις:

- ❖ Αναγωγική τήξη ΠΕΚ
- ❖ Κοκκοποίηση σκωρίας
- ❖ Καθαρισμός υδάτων στερεοποίησης σκωρίας Η/Κ

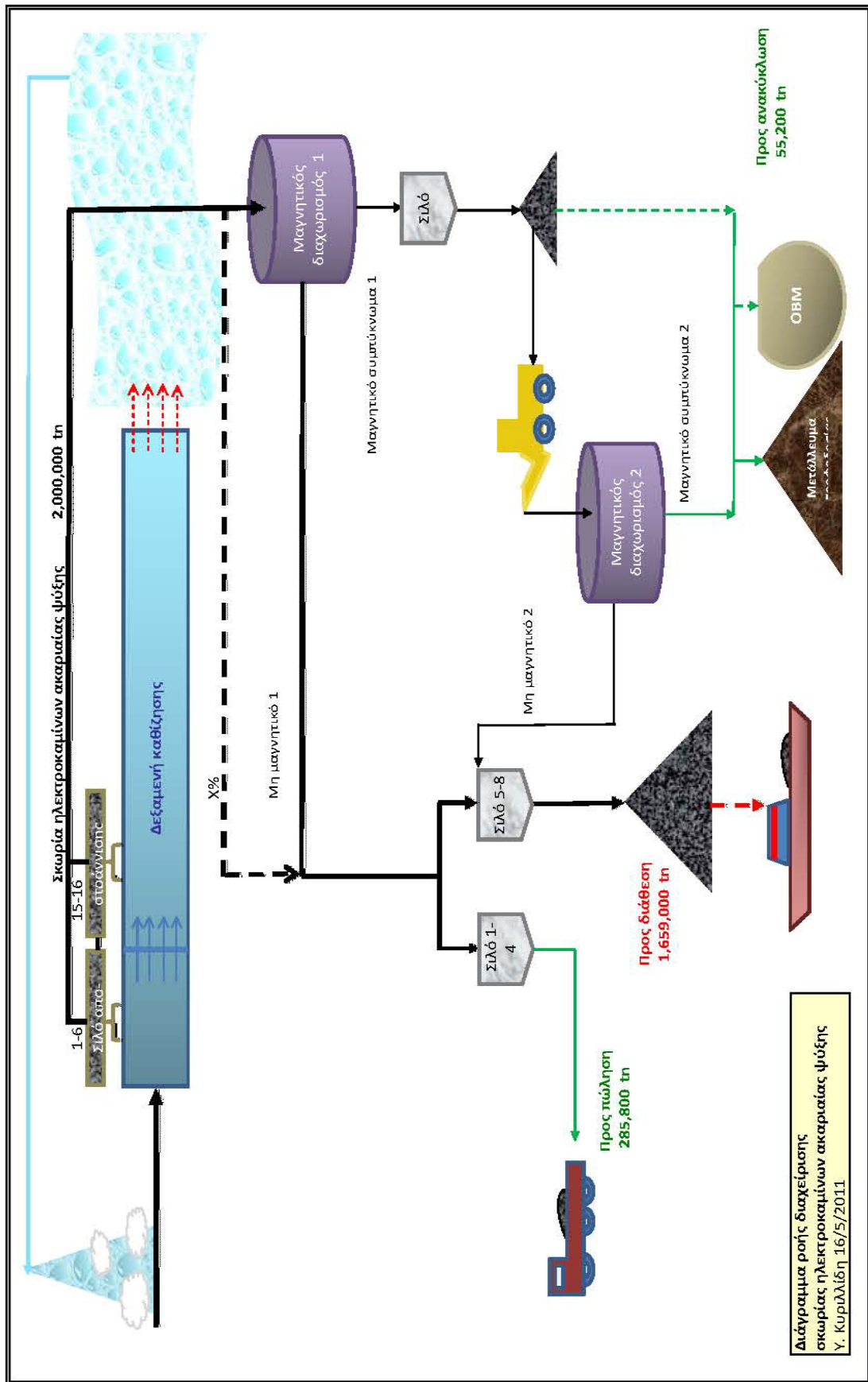
7. Καθαρισμός και εμπλουτισμός του FeNi

Η εγκατάσταση αποτελείται από μεταλλάκτες (Μ/Τ). Ο ένας λειτουργεί μέχρι να φθαρεί η πυρίμαχη επένδυσή του, ενώ ο άλλος βρίσκεται σε θερμοδομική συντήρηση ή σε αναμονή. Ο εμπλουτισμός και ο εξευγενισμός του FeNi επιτυγχάνεται με την εμφύσηση οξυγόνου από ακροφύσια τοποθετημένα στον πυθμένα του Μ/Τ. Για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμείξεων από το ρευστό μέταλλο, όπως το θείο (S) και ο φώσφορος (P), γίνεται προσθήκη συλλιπασμάτων (ασβέστη). Η σχηματιζόμενη σκωρία αποχύνεται σε εξωτερικό χώρο και αφού στερεοποιηθεί, θρυμματίζεται στο τριβείο και περνά από μαγνητικό διαχωρισμό. Το μαγνητικό συμπύκνωμα επανατροφοδοτείται στους Μ/Τ, ενώ το υπόλοιπο πωλείται. Τα απαέρια των Μ/Τ συλλέγονται και αποκονιούνται σε συστοιχία σακκοφίλτρων. Η συλλεγόμενη σκόνη μεταφέρεται στην εγκατάσταση σφαιροποίησης σε pellets με τσιμέντο και τροφοδοτείται στις Π/Κ. Αποτελείται από τις εξής φάσεις:

- ❖ Μεταλλάκτες (με σύστημα τροφοδοσίας)
- ❖ Μονάδα παραγωγής οξυγόνου
- ❖ Διάταξη καθαρισμού αερίων

8. Κοκκοποίηση σιδηρονικελίου

Το κράμα σιδηρονικελίου κοκκοποιείται με χρήση νερού και αποθηκεύεται.



Εικόνα 4-1

3.2.3 Χρήσεις σκωριών

Οι σκωρίες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά λόγω της ανθεκτικότητάς τους, της μεγάλης πυκνότητας και της σταθερότητας σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Εξοικονομούνται σημαντικές ποσότητες ενέργειας, μειώνεται η ανάγκη για πρώτες ύλες όπως οι άργιλοι και οι αργιλικόι σχιστόλιθοι και μειώνονται και οι ρύποι που προκύπτουν από τη παραγωγή των παραπάνω πρώτων υλών χρησιμοποιώντας σκωρία αντί αυτών.

Η υψηλή ευστάθεια που παρέχουν και η αντίσταση στη φθορά καθιστούν τις σκωρίες κατάλληλες για το ασφαλικό τσιμέντο. Η χρήση σκωριών συντελεί στην ελάχιστη ανάπτυξη αυλακώσεων στο οδόστρωμα, λόγω του γωνιώδους σχήματος των κόκκων προσδίδοντας στα ασφαλικά προϊόντα διαπερατότητα και η σκληρότητα. Η καλή συνοχή μεταξύ των κόκκων της σκωρίας, δίνει τη δυνατότητα στο ασφαλικό υλικό να αντέξει υψηλά δυναμικά και στατικά φορτία χωρίς να παραμορφώνεται, ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πυρίμαχη αντοχή). Επίσης τα ασφαλικά μίγματα που περιέχουν σκωρία εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τα συμβατικά ασφαλικά μίγματα και επομένως βελτιώνεται η συμπίεση της ασφαλτόστρωσης.

Τα αδρόκοκκα κλάσματα της σκωρίας χρησιμοποιούνται ως έρματα σε όλους του τύπους των σιδηροδρομικών γραμμών (σιδηρογραμμές σε βιομηχανίες, ταχείας κυκλοφορίας κ.α.). Τα λεπτόκοκκα κλάσματα τοποθετούνται κάτω από τα αδρόκοκκα, προκειμένου να εμποδίσουν την μεταφορά των εδαφικών κόκκων στο στρώμα του έρματος. Επιπλέον, η σκωρία δημιουργεί καλύτερες συνθήκες απορροής κυρίως λόγω της υψηλής αντίστασης στην αποσύνθεση (degradation resistance), ενώ παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στη φθορά και στην τριβή, αντοχή σε υγρές και ξηρές συνθήκες, σε συνθήκες ψύξης και τήξης, σε ακραίες μεταβολές της θερμοκρασίας και σε χημικές προσβολές.

3.2.3.1 Εναλλακτικές χρήσεις σκωριών

Λόγω της κατάλληλης κοκκομετρίας και σκληρότητάς της η σκωρία σιδηρονικελίου, χρησιμοποιείται ως υλικό αμμοβολής και στη βιομηχανία τσιμέντου .

Άλλες χρήσεις σύμφωνα με τη Ζαχαράκη Δ. είναι οι:

- Χρήσεις ως υλικό υποστρώματος και κάλυψης.
- Χρήσεις σε αντλιοσταθμούς ασφαλτοτάπητες.
- Χρήσεις στη βιομηχανία κεραμικών, πυριμάχων και οικοδομικών υλικών.

Αν και οι παραπάνω χρήσεις της σκωρίας είναι δυνητικά εφαρμόσιμες, όπως υποστηρίζει, οικονομικοί και νομοθετικοί παράγοντες εμποδίζουν μέχρι σήμερα την ευρύτερη αξιοποίησή της. Η αποτελεσματική χρήση των σκωριών αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας αλλά και σημαντικό παράγοντα για την προστασία του περιβάλλοντος.

3.2.4 Σκωρία Ηλεκτροκαμίνου (H/K) σιδηρονικελίου

3.2.5 Παραγωγή Σκωρίας Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου

Η σκωρία ηλεκτροκαμίνου είναι παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και προκύπτει κατά την ψύξη της ρευστής φάσης, όπου διαχωρίζεται από το μέταλλο στις καμίνους. Μικρό ποσοστό της παραγόμενης σκωρίας επεξεργάζεται, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται ώστε να ανακτηθούν κάποια μέταλλα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απορρίπτεται σε περιοχές εντός ή εκτός της βιομηχανίας.

3.2.6 Επεξεργασία - Διάθεση Σκωρίας Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου

Η κοκκοποίηση της σκωρίας H/K σιδηρονικελίου πραγματοποιείται με βίαιη ψύξη με χρήση θαλασσινού νερού με αποτέλεσμα να στερεοποιείται ως άμορφο υαλώδες υλικό. Η διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφεύγονται πιθανές εκρήξεις. Βραδύτερη ψύξη χωρίς υδροβολή είναι δυνατόν να δημιουργήσει συμπαγείς όγκους σκωρίας μερικώς ή ολικώς κρυσταλλωμένους με πολύ μειωμένο πορώδες.⁽⁶⁾

Η σκωρία H/K σιδηρονικελίου εμφανίζει υψηλό ποσοστό ενεργού πυριτίου (SiO_2) ίσο με 40,7%. Έχει ποζολανικές ιδιότητες, ικανοποιώντας την απαίτηση του EN 197-1 περί ελαχίστης περιεκτικότητας σε SiO_2 ίσης με 25%. Η ποζολανικότητα της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων κατά τον παλαιό κανονισμό (Π.Δ. 244/80) είναι 5,9 N/mm² έναντι 5 N/mm² ως ελαχίστης απαίτησης. Η σκωρία συμβάλλει στην μείωση της απαίτησης σε νερό, πράγμα που σημαίνει ότι με την ίδια εργασιμότητα, θα λάβει χώρα περαιτέρω αύξηση των αντοχών του σκυροδέματος. Δεν υπάρχει επίπτωση στην πήξη ή στην σταθερότητα όγκου του τσιμέντου κατά EN 196-3. Με υποκατάσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σε τσιμέντο (ποσοστό 10% σε σκωρία) προκύπτει μείγμα περισσότερο ανθεκτικό στην διείδυση χλωριόντων σε σχέση με το δείγμα 100% τσιμέντου (52,5 N). Επίσης η σκωρία ηλεκτροκαμίνων δεν αλλάζει την μικροδομή του τσιμέντου, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου και υδραργύρου και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (σε ποσοστό 10% υποκατάστασης σε σκωρία σε σχέση με τσιμέντο αναφοράς 52,5 N). Η ενεργότητα της αλεσμένης σκωρίας ($S_b=2.650 \text{ cm}^2/\text{gr}$) από άποψη αντοχών σε τρία ποσοστά υποκατάστασης (5%, 10%, 15%) για ηλικίες 28 και 90 ημερών είναι αντίστοιχη της ενεργότητας του Portland τσιμέντου (52,5 N).⁽¹²⁾

4 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Στη παρούσα εργασία αναγκαίο είναι, εκτός των άλλων, η αποσαφήνιση εννοιών που αφορούν τις εξορυκτικές-μεταλλουργικές βιομηχανίες, τόσο για την υιοθέτηση ενός κοινού λεξιλογίου όσο και για τον τρόπο αντιμετώπισης του ίδιου του προβλήματος. Για να επιτευχθεί χρειάστηκε η αναζήτηση σε ευρωπαϊκές νομοθεσίες.

4.1 Ορισμοί

Αρχικά η **Οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19ης Νοεμβρίου 2008**, που αποτελεί και «Νόμο-Πλαίσιο για τα απόβλητα» δίνει σημαντικούς ορισμούς όπως:

- απόβλητα: κάθε ουσία ή αντικείμενο, το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει,
- επικίνδυνα απόβλητα: τα απόβλητα που εμφανίζουν μια ή περισσότερες από τις επικίνδυνες ιδιότητες που αναφέρονται στο Παράρτημα III του νόμου-πλαίσιου,
- απόβλητα έλαια: τα ορυκτέλαια ή τα συνθετικά λιπαντικά ή τα βιομηχανικά έλαια που δεν είναι πλέον κατάλληλα για τη χρήση, για την οποία αρχικώς προορίζονταν, όπως τα χρησιμοποιημένα έλαια κινητήρων εσωτερικής καύσης, τα έλαια κιβωτίων ταχυτήτων, τα
 - λιπαντικά έλαια, τα έλαια για στροβίλους και τα υδραυλικά έλαια,
 - βιολογικά απόβλητα (βιοαπόβλητα): τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα κήπων και πάρκων, τα απορρίμματα τροφών και μαγειρειών από σπίτια, εστιατόρια, εγκαταστάσεις ομαδικής εστίασης και χώρους πωλήσεων λιανικής και τα συναφή απόβλητα από εγκαταστάσεις μεταποίησης τροφίμων
 - υποπροϊόντα (άρθρο 5 της οδηγίας) : Μια ουσία ή αντικείμενο που προκύπτει από διαδικασία παραγωγής, πρωταρχικός σκοπός της οποίας δεν είναι η παραγωγή αυτού του στοιχείου, μπορεί να θεωρείται ότι δεν συνιστά απόβλητο όπως αναφέρεται στο άρθρο 3, παράγραφος 1, αλλά υποπροϊόν μόνον εάν πληρούνται οι ακόλουθοι όροι:
 - ο είναι βέβαιη η περαιτέρω χρήση της ουσίας ή του αντικειμένου,
 - ο η ουσία ή το αντικείμενο είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας χωρίς άλλη επεξεργασία πέραν της συνήθους βιομηχανικής πρακτικής,
 - ο η ουσία ή το αντικείμενο παράγεται ως αναπόσπαστο μέρος μιας παραγωγική διαδικασίας, και
 - ο η περαιτέρω χρήση είναι **σύννομη**, δηλαδή η ουσία ή το αντικείμενο πληροί όλες τις σχετικές απαιτήσεις περί προϊόντων και προστασίας του περιβάλλοντος και της υγείας για τη συγκεκριμένη χρήση και δεν πρόκειται να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία.

Όμως η Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο περί Ερμηνευτικής ανακοίνωσης για τα απόβλητα και τα παραπροϊόντα(21.2.2007 COM(2007) 59 τελικό) , η οποία προέκυψε από νομολογία (υπόθεση *Palin Granit* και επόμενες),έρχεται να επισημάνει τη διαφορά ανάμεσα σε μη απόβλητα και απόβλητα, υλικά τα οποία δεν αποτελούν το αντικείμενο μιας παραγωγικής διεργασίας, αλλά προκύπτουν ως παραπροϊόντα,. Ουσιαστικά αυτή η οδηγία έρχεται να διευκρινίσει ζητήματα σε σχέση με την ερμηνεία των παραπάνω ορισμών. Ορίζεται έτσι μια **τρίπτυχη δοκιμασία**, στην οποία πρέπει να ανταποκρίνεται ένα **κατάλοιπο παραγωγής** για να θεωρείται παραπροϊόν:

- Η περαιτέρω χρήση του υλικού, να μην είναι απλώς δυνατότητα αλλά βεβαιότητα,
- χωρίς άλλη επεξεργασία πριν από την περαιτέρω χρήση και
- ενταγμένη στη συνέχεια της παραγωγικής διεργασίας.

Επίσης ο Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 333/2011 του Συμβουλίου της 31ης Μαρτίου 2011 για τη θέσπιση κριτηρίων προσδιορισμού των περιπτώσεων στις οποίες ορισμένοι τύποι απορριμμάτων μετάλλων παύουν να αποτελούν απόβλητα σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σε συνέχεια του άρθρου 6 της οδηγίας 2008/98/ΕΚ ορίζει :

- «απορρίμματα σιδήρου και χάλυβα»: απορρίμματα μετάλλων τα οποία αποτελούνται κυρίως από σίδηρο και χάλυβα
- «απορρίμματα αλουμινίου»: απορρίμματα μετάλλων τα οποία αποτελούνται κυρίως από αλουμίνιο και κράματα αλουμινίου

4.2 Διάθεση-Διαχείριση

Σύμφωνα με την **Οδηγία 2008/98/ΕΚ** ορίζεται ο τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων με τις παρακάτω δράσεις ακολουώντας σειρά ιεράρχησης:

- πρόληψη,
- προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση,
- ανακύκλωση,
- άλλου είδους ανάκτηση, π.χ. ανάκτηση ενέργειας, και
- διάθεση.

Στην ίδια οδηγία υποχρεώνεται στο άρθρο 10 ο παραγωγός/κάτοχος/φορέας να διεξάγει διεργασίες ανάκτησης των αποβλήτων. Σε συνέχεια αυτού του άρθρου ορίζονται στον **κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 333/2011** ,

- η ποιότητα των απορριμμάτων σιδήρου και χάλυβα ,που πρέπει να προκύπτουν από τις εργασίες ανάκτησης
- τα απόβλητα που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στη διαδικασία ανάκτησης
- οι διεργασίες και τεχνικές επεξεργασίας

Τα παραπάνω διαμορφώνουν και τα κριτήρια για τον αποχαρακτηρισμό των αποβλήτων, και τον χαρακτηρισμό τους σε απορρίμματα.

Σε περίπτωση που δεν είναι δυνατές διαδικασίες ανάκτησης ,σύμφωνα με το άρθρο 12 του «**νόμου-πλαisiού**» ακολουθεί η διάθεση των αποβλήτων. Οι εργασίες διάθεσης αναφέρονται στο παράρτημα Ι του **νόμου-πλαisiού** :

1. Εναπόθεση εντός ή επί του εδάφους (π.χ. χώρος υγειονομικής ταφής, κλπ.)
2. Επεξεργασία σε χερσαίο χώρο (π.χ. βιοαποδόμηση υγρών αποβλήτων ή απόρριψη ιλύος στο έδαφος κλπ.)
3. Έγχυση σε βάθος (π.χ. έγχυση αντλήσιμων αποβλήτων σε φρέατα, σε θόλους άλατος, ή σε φυσικά γεωλογικά ρήγματα κλπ.)
4. Τελμάτωση (π.χ. έκχυση υγρών αποβλήτων ή ιλύων σε φρέατα, μικρές λίμνες ή λεκάνες κλπ.)
5. Ειδικά διευθετημένοι χώροι υγειονομικής ταφής (π.χ. τοποθέτηση σε χωριστές στεγανές κυψελοειδείς κατασκευές, επικαλυμμένες και στεγανοποιημένες τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με το περιβάλλον κλπ.)
6. Απόρριψη σε υδάτινο σώμα εκτός από θάλασσα/ωκεανό
7. Απόρριψη σε θάλασσα/ωκεανό συμπεριλαμβανομένης της ταφής στο θαλάσσιο βυθό
8. Βιολογική επεξεργασία που δεν προσδιορίζεται σε άλλο σημείο του παρόντος Παραρτήματος, από την οποία προκύπτουν τελικές ενώσεις ή μίγματα που διατίθενται με κάποια από τις εργασίες D1 ως D12
9. Φυσικοχημική επεξεργασία που δεν προσδιορίζεται σε άλλο σημείο του παρόντος Παραρτήματος, από την οποία προκύπτουν ενώσεις ή μίγματα που διατίθενται με κάποια από τις εργασίες D1 ως D12 (π.χ. εξάτμιση, ξήρανση, αποτέφρωση κλπ.)
10. Αποτέφρωση στην ξηρά
11. Αποτέφρωση στη θάλασσα (*)
12. Μόνιμη αποθήκευση (π.χ. τοποθέτηση κιβωτίων σε ορυχείο κλπ.)
13. Ανάδευση ή ανάμιξη πριν από την υποβολή σε κάποια από τις εργασίες D1 ως D12
14. Ανασυσκευασία πριν από την υποβολή σε κάποια από τις εργασίες D1 ως D13
15. Αποθήκευση εν αναμονή υποβολής σε μια από τις εργασίες D1 ως D14 (εκτός από προσωρινή αποθήκευση, εν αναμονή συλλογής, στον τόπο παραγωγής των αποβλήτων)

Για την εναπόθεση εντός ή επί του εδάφους, θα πρέπει να πληρούνται κριτήρια που ορίζονται στην **Απόφαση 2003/33/ΕΚ της 26^{ης} Απριλίου 1999 «για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα ΙΙ της οδηγίας 1999/31/ΕΚ**. Όπως αναφέρεται για τη κατάλληλη διαχείριση των αποβλήτων πρέπει πρώτα να γίνει συλλογή πληροφοριών , για αυτό τα απόβλητα πρέπει να υποβληθούν σε κατάλληλες δειγματοληψίες και οι δοκιμές για το βασικό χαρακτηρισμό και τον έλεγχο συμμόρφωσης. Παρακάτω δίνονται μέθοδοι που χρησιμοποιούνται :

Γενικές ιδιότητες των αποβλήτων

- EN 13137 Προσδιορισμός της παραμέτρου TOC στο νερό, την ιλύ και τα ιζήματα
- prEN 14346 (Πρόταση ευρωπαϊκού προτύπου) Υπολογισμός ξηράς ουσίας με προσδιορισμό των ξηρών καταλοίπων και της περιεκτικότητας σε νερό

Δοκιμές εκχυλισιμότητας

- prEN 14405 Δοκιμή εκχυλισιμότητας — Δοκιμή ανοδικής διήθησης (δοκιμή ανοδικής διήθησης για ανόργανα συστατικά)
- **EN 12457/1-4 Εκχυλισιμότητα** - Δοκιμή συμμόρφωσης για την έκπλυση κοκκωδών αποβλήτων υλικών και ιλύων
 - Μέρος 1: L/S = 2 l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4 mm
 - Μέρος 2: L/S = 10 l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4 mm
 - Μέρος 3: L/S = 2 και 8 l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 4 mm
 - Μέρος 4: L/S = 10 l/kg, μέγεθος σωματιδίου < 10 mm

Χώνευση ακατέργαστων αποβλήτων

- EN 13657 Χώνευση και εν συνεχεία προσδιορισμός του τμήματος των διαλυτών στοιχείων σε βασιλικό ύδωρ (μερική χώνευση των στερεών αποβλήτων πριν από τη στοιχειακή ανάλυση, αφήνοντας άθικτη τη μήτρα πυριτίου)
- EN 13656 Χώνευση που υποβοηθείται από μικροκύματα με μείγμα υδροφθορικού (HF), νιτρικού (HNO₃) και υδροχλωρικού (HCl) οξέος για εν συνεχεία προσδιορισμό των στοιχείων (συνολική χώνευση των στερεών αποβλήτων πριν από τη στοιχειακή ανάλυση)

Ανάλυση

- ENV 12506 Ανάλυση εκπλυμάτων — καθορισμός pH, As, Ba, Cd, Cl, Co, Cr, Vi, Cu, Mo, Ni, NO₂, Pb, S σύνολο SO₄, V και Zn (ανάλυση ανόργανων συστατικών των στερεών αποβλήτων ή/και του εκπλύματος τους μείζονα, ελάσσονα και ιχνοστοιχεία)
- ENV 13370 Ανάλυση εκπλυμάτων — Προσδιορισμός αμμωνίου, AOX, αγωγιμότητας, Hg, δείκτη φαινόλης, TOC, ευχερώς αποδεσμευόμενου CN, F [ανάλυση ανόργανων συστατικών στερεών αποβλήτων ή/και των εκπλυμάτων τους (ανιόντα)]
- prEN 14039 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε υδρογονάνθρακες C10-C40 με αέριο χρωματογραφία

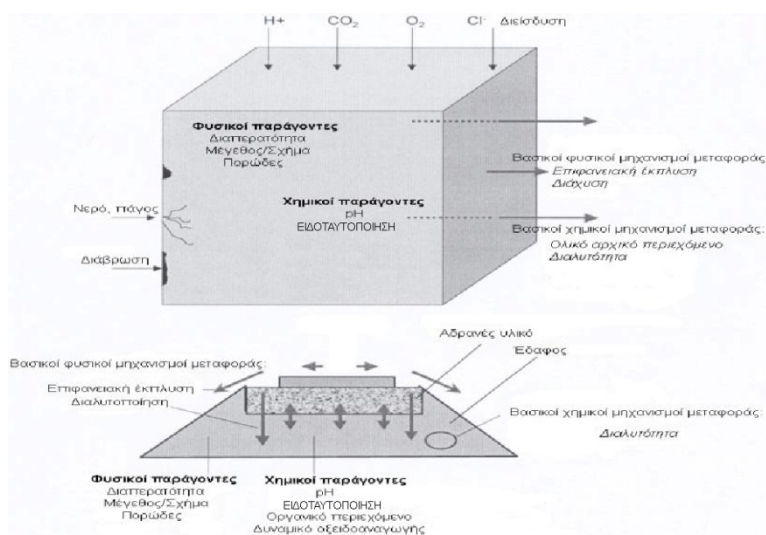
Ο κατάλογος αυτός τροποποιείται μόλις είναι διαθέσιμα περισσότερα πρότυπα της CEN.

4.3 Environmental Agency NEN 7375:2004 – Αγγλική νομοθεσία

Στην νομοθεσία της Ευρωπαϊκής ένωσης ο διαχωρισμός ανάμεσα στα κοκκώδη και μονολιθικά απόβλητα δεν είναι απόλυτα διακριτός. Αντίθετα στην αγγλική νομοθεσία από το **Θεσμοθετημένο Όργανο για τη Περιβαλλοντική Προστασία Αγγλίας και Ουαλίας στο φύλλο 2005 Νο. 1640 περί Χώρων Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων “The Landfill (England and Wales) (Amendment) Regulations 2005”**, θέτονται κριτήρια αποδοχής σε Χ.Υ.Τ.Α. με σαφή τρόπο και για τα δύο. Αναφέρεται σε επικίνδυνα η μη επικίνδυνα απόβλητα και σε κοκκώδη και μονολιθικά απόβλητα. Στα μεν κοκκώδη γίνεται σα δοκιμή Βασικού χαρακτηρισμού το **EN 12457/1-4** και στα δε μονολιθικά απόβλητα η δοκιμή βασικού χαρακτηρισμού είναι το **Environmental Agency NEN 7375:2004 Δοκιμή εκχυλισιμότητας για μορφοποιημένα ή μονολιθικά απόβλητα δομικών και άλλων υλικών - Προσδιορισμός εκχυλισιμότητας ανόργανων συστατικών με τις δοκιμές διάχυσης**. Δίνονται και τα αντίστοιχα όρια αποδοχής για Χ.Υ.Τ.Α.

5 ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Όπως αναφέρθηκε η σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν στη βιομηχανία τσιμέντου. Στη παρούσα εργασία ελέγχεται το κατά πόσο, τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στο περιβάλλον, όταν αυτή χρησιμοποιείται σε σκυρόδεμα. Προς το παρόν δεν υπάρχουν δοκιμές εκχυλισιμότητας που να αφορούν αποκλειστικά το σκυρόδεμα και τα συστατικά του. Τα προς εξέταση δοκίμια σκυροδέματος είχαν τη μορφή μονολίθου και αναζητήθηκε μια δοκιμή εκχυλισιμότητας που να έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για δομικά υλικά τέτοιου τύπου(μονολιθικά) ⁽¹⁷⁾. Για αυτούς τους λόγους επιλέχθηκε το EA NEN 7375:2004 Δοκιμή εκχυλισιμότητας για μορφοποιημένα ή μονολιθικά απόβλητα δομικών και άλλων υλικών-Προσδιορισμός εκχυλισιμότητας ανόργανων συστατικών με τις δοκιμές διάχυσης (diffusion test), [Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials-Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test - "The Tank Test"]. Η δοκιμή αυτή αφορά και υλικά που έχουν ως βάση το τσιμέντο εξετάζοντας πιθανά σενάρια έκθεσης σχετικά με ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους, από τη χρήση τους σε κατασκευές όπου μπορούν να έρθουν σε επαφή με χώμα ή στάσιμα ύδατα, στην ανακύκλωση και χρήση τους ως αδρανή μετά τη κατεδάφιση των κατασκευών έως και την τελική απόρριψή τους. Η εκχυλισιμότητα των διαφόρων συστατικών οφείλεται σε διάφορους παράγοντες και μηχανισμούς, τόσο χημικούς όσο και φυσικούς.



Εικόνα 5-1 : Μηχανισμοί & παράγοντες που επιδρούν σε μονόλιθο ⁽²⁵⁾

Οι μηχανισμοί ενεργοποιούνται λόγω φυσικών φαινομένων όπως η βροχή, το χιόνι ή ακόμα και από φαινόμενα διάβρωσης του υλικού. Κάποιοι φυσικοί παράγοντες είναι η διαπερατότητα, μέγεθος/σχήμα και το πορώδες και οι φυσικοί μηχανισμοί που εμπλέκονται στην απομάκρυνση των μετάλλων από το μονόλιθο, είναι η επιφανειακή έκπλυση και η διάχυση. Το pH και λόγοι που αφορούν στην χημική σύσταση του υλικού μπορούν να οδηγήσουν σε μηχανισμούς διαλυτότητας κ.ά..

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Σκοπός της πειραματική διαδικασίας είναι ο έλεγχος σε δοκίμια σκυροδέματος που εμπεριέχουν σκωρία, αν βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Για αυτό επιλέχθηκε η εφαρμογή του προτύπου ΕΑ ΝΕΝ 7375 σε σκυροδέματα με υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία. Τα μίγματα σκυροδέματος που δημιουργήθηκαν ήταν :

Πίνακας 6-1 : Συστάσεις μιγμάτων σκυροδέματος

	Νερό	Μίγμα Τσιμέντου		Αδρανή	
	Water ratio w/c=0.7	Τσιμέντο CEM I 42.5	Σκωρία Η/Κ	Άμμος	Γαρμπίλι
Μίγμα 1^ο : 0% σκωρία	210 kg/1m ³	300 kg/1m ³	0 kg/1m ³	1130 kg/1m ³	700 kg/1m ³
Μίγμα 2^ο : 5% σκωρία	210 kg/1m ³	285 kg/1m ³	15 kg/1m ³	1130 kg/1m ³	700 kg/1m ³
Μίγμα 3^ο : 10% σκωρία	210 kg/1m ³	270 kg/1m ³	30 kg/1m ³	1130 kg/1m ³	700 kg/1m ³
Μίγμα 4^ο : 15% σκωρία	210 kg/1m ³	255 kg/1m ³	45 kg/1m ³	1130 kg/1m ³	700 kg/1m ³

Η μέγιστη υποκατάσταση από σκωρία είναι 15% σε τσιμέντο. Όπως έχει αποδειχθεί και παλιότερα υπάρχει μεταβολή στις αντοχές του τσιμέντου όταν έχει υποκατασταθεί από σκωρία. Για να επαληθευτεί πραγματοποιήθηκε μέτρηση αντοχών θλίψη στα παρακάτω μίγματα τσιμέντων :

Σα πρώτη ύλη επιλέχθηκε σκωρία Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου και κλίνκερ Portland CEM I 42,5 με τις παρακάτω χημικές συστάσεις :

- ✓ 1^ο Μίγμα : 0% σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου – 100% κλίνκερ CEM I 42,5 TITAN Α.Ε.
- ✓ 2^ο Μίγμα : 5% σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου – 95% κλίνκερ CEM I 42,5 TITAN Α.Ε.
- ✓ 3^ο Μίγμα : 10% σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου – 90% κλίνκερ CEM I 42,5 TITAN Α.Ε.
- ✓ 4^ο Μίγμα : 15% σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου – 85% κλίνκερ CEM I 42,5 TITAN Α.Ε.

6.1.1 Επιλογή και επεξεργασία των πρώτων υλών

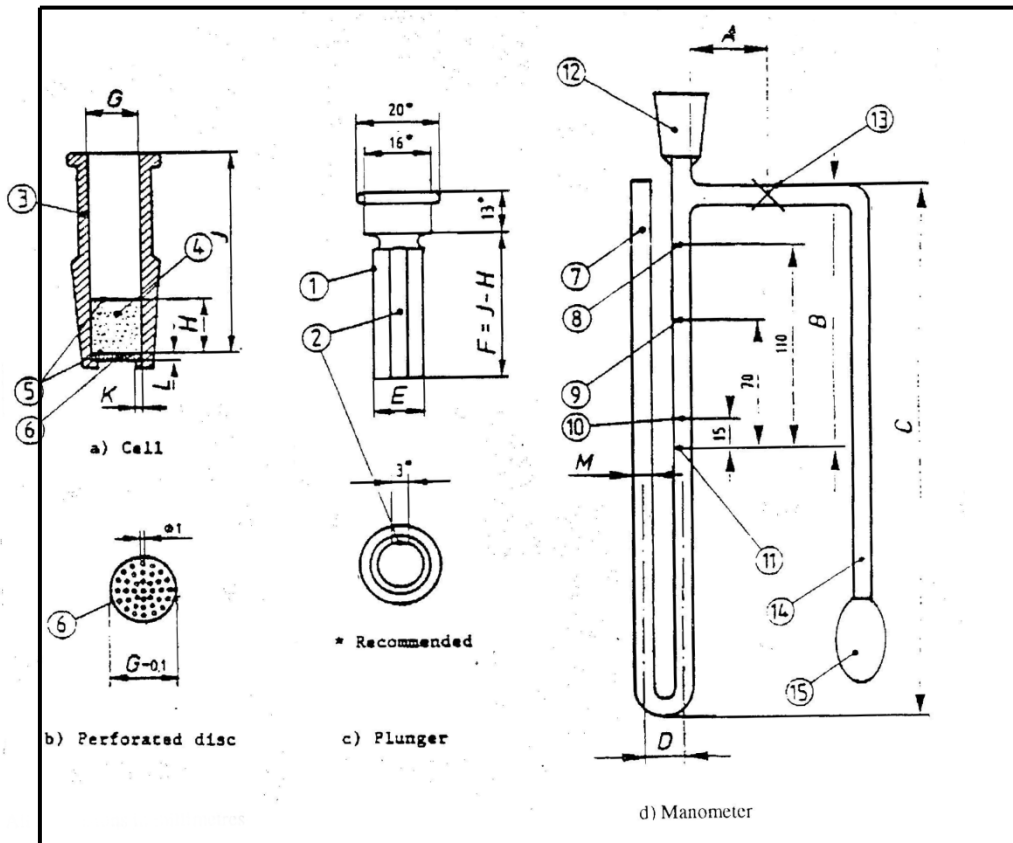
Σα πρώτη ύλη επιλέχθηκε σκωρία Ηλεκτροκαμίνου σιδηρονικελίου και κλίνκερ Portland CEM I 42,5 . Οι χημικές συστάσεις των δύο δίνονται ακολούθως :

Πίνακας 6-2 : Χημική Ανάλυση Σκωρίας Η/Κ και Τσιμέντου CEM I 42.5

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	% ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Σκωρία Η/Κ	% ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ CEM I 42,5
SiO ₂	41,18	19,96
Fe ₂ O ₃	40,02	3,68
Al ₂ O ₃	6	4,71
CaO	4,12	64,72
MgO	7,79	3,65
K ₂ O	0,37	0,55
Na ₂ O	0,09	0,20
Mn ₂ O ₃	0,77	-
TiO ₂	0,12	-
Cr ₂ O ₃	2,75	-
NiO	0,31	-
P ₂ O ₅	0,04	-
BaO	0,01	-
Cl ⁻	0,01	-
SO ₃	-	2,62
LOI	-3,44	2,91
SUM	100,14	102,99

6.1.2 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας κατά Blaine – Αλέσεις μιγμάτων

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-6 περί προσδιορισμού λεπτότητας. Η συσκευή Blaine που χρησιμοποιείται φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 6-1 : Συσκευή Blaine

- 1: έμβολο, 2: χώρος για το ρεύμα αέρα, 3: κελί, 4: πλακούντας τσιμέντου,
 5: χάρτινο φίλτρο, 6: διάτρητος δίσκος, 7: μανόμετρο, 8, 9, 10, 11: χαραγές,
 12: κωνικός αρμός για το κελί, 13: βάνια ελέγχου ροής, 14: ελαστικός
 σωλήνας, 15: βολβός αέρα

Για να προκύψει πλακούντας τσιμέντου με πορώδες $e=0,500$ ζυγίζεται ποσότητα m_1 τέτοια ώστε:

$m_1=0,500\rho V$ όπου

- ρ : ειδικό βάρος μίγματος σε gr/cm^3
- V : όγκος του πλακούντα σε cm^3 .

Αφού τοποθετηθεί ο διάτρητος δίσκος και καθαρό χάρτινο φίλτρο στη βάση του κελιού, βάζουμε τη ζυγισμένη ποσότητα στο κελί και στο επίπεδο του τσιμέντου τοποθετούμε δεύτερο φίλτρο. Εισάγουμε το έμβολο, έτσι ώστε να έρθει αυτό σε καλή επαφή με το φίλτρο και το πιέζουμε ελαφρά ώστε το επάνω μέρος του να φτάσει στο κελί. Το ανασηκώνουμε για περίπου 5mm και το στρέφουμε κατά 90° και ξαναπιέζουμε. Αφαιρούμε το έμβολο και τοποθετούμε το κελί στην υποδοχή του μανομέτρου. Κλείνουμε την κορυφή του κυλίνδρου, ανοίγουμε την βάνια και με τη βοήθεια του μπαλονιού ανασηκώνουμε το επίπεδο του υγρού μέχρι την υψηλότερη χαραγή. Κλείνουμε την βάνια και απελευθερώνουμε την κορυφή του κυλίνδρου. Καθώς το υγρό αρχίζει να ρέει, ξεκινάμε τη χρονομέτρηση όταν η στάθμη του διέρχεται από την δεύτερη χαραγή και σταματάμε να χρονομετρούμε όταν αυτή διέρχεται από την τρίτη χαραγή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται

άλλη μια φορά με τον ίδιο πλακούντα. Κατασκευάζουμε δεύτερο πλακούντα από το ίδιο δείγμα και επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία.

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται με βάση των τύπο :

$$S = \frac{K \cdot e}{\rho \cdot (1 - e)} \cdot \sqrt{t \cdot e} \quad (\text{cm}^2/\text{g})$$

- K: σταθερά συσκευής (για τη συγκεκριμένη συσκευή η τιμή της είναι 1665,3)
- e : πορώδες
- t : ο μετρούμενος χρόνος (s)
- ρ : ειδικό βάρος (g/cm^3)

Η άλεση του τσιμέντου ήταν ήδη στα $4000\text{cm}^2/\text{g}$ κατά blaine. Χρειάστηκε να αλεστεί και η σκωρία στα $4000\text{cm}^2/\text{g}$ κατά blaine. Τα μίγματα αλέθονται σε μύλο Bond, ο οποίος χωράει ποσότητες 1,5 Kg. Οι απαιτούμενες από κάθε πρώτη ύλη ποσότητες ζυγίζονται με ακρίβεια 10^{-4}Kg , τοποθετούνται στο μύλο μαζί με τα ειδικά σφαιρίδια. Ρυθμίζονται οι στροφές του μύλου και τίθεται σε λειτουργία.

6.1.3 Παρασκευή δοκιμών Σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου

6.1.3.1 Ανάμειξη πρώτων υλών

Για την ανάμειξη των πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροκίνητος αναμεικτήρας τύπου SCHWELM Ζυκλος χωρητικότητας 150 λίτρων του εργαστηρίου. Αρχικά, έγινε ανάδευση των αδρανών για 30 sec, με μέρος από το απαιτούμενο για την εκάστοτε σύνθεση νερό, έτσι ώστε να επιτευχθεί η διαβροχή των αδρανών. Στη συνέχεια έγινε η προσθήκη της άμμου και επαναλήφθηκε ανάδευση για μερικά δευτερόλεπτα. Στο τελικό στάδιο έγινε προσθήκη της απαιτούμενης για κάθε σύνθεση ποσότητας μίγματος τσιμέντου-σκωρίας και ανάμειξη για 2 min με ταυτόχρονη προσθήκη του υπολειπόμενου νερού. Σύμφωνα με τον Ν.Κ.Τ.Σ. '97⁽⁴⁾ ο χρόνος αναμείξεως μετρείται μετά την εισαγωγή όλων των υλικών στον αναμεικτήρα και πρέπει να είναι εκείνος που αναγράφεται στις προδιαγραφές του αναμεικτήρα. Οποσδήποτε όμως δεν πρέπει να είναι μικρότερος από 1 min. Παρασκευάστηκε ποσότητα 8L από το κάθε μίγμα.

6.1.3.2 Καλούπωμα

Μετά το πέρας της ανάμειξης ακολουθήθηκε η διαδικασία του καλούπωματος. Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυβικές, διαστάσεων $10 \times 10 \times 10\text{cm}$. Οι μήτρες τοποθετήθηκαν στη δονούμενη τράπεζα, γεμίστηκαν με δύο στρώματα σκυροδέματος ανά μήτρα και ακολούθησε δόνησή τους για 15 sec με ταυτόχρονη επιβολή φορτίου. Τέλος, μετά τη μορφοποίηση της άνω πλευράς τους, τα καλούπωμένα δοκίμια νωπού

σκυροδέματος τοποθετήθηκαν για σκλήρυνση στον χώρο του εργαστηρίου. Η διαδικασία της σκλήρυνσης πρέπει να γίνεται στη σκιά, μέσα στις μήτρες, χωρίς κτυπήματα, δονήσεις, και η ξήρανση πρέπει να διαρκεί τουλάχιστον 20 ώρες και όχι περισσότερες από 32 ώρες. Φτιάχτηκαν 2 μονόλιτρα δοκίμια ίδιας σύστασης, τα οποία ξεκαλουπώθηκαν την επόμενη μέρα.

6.1.3.3 Ωρίμανση

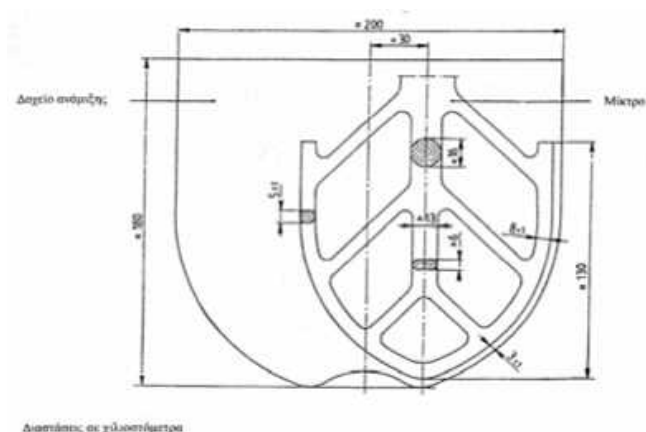
Η ωρίμανση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο συντήρησης για 28 μέρες. Η εισαγωγή στον θάλαμο συντήρησης (θερμοκρασία $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) αποσκοπεί στη δημιουργία συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας που θα επιτρέψουν να ενυδατωθεί το μεγαλύτερο ποσοστό τσιμέντου του μείγματος

6.1.4 Μέτρηση μηχανικών αντοχών θλίψης τσιμέντου

Οι μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1. Η μέθοδος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των αντοχών σε θλίψη πρισματικών δοκιμίων διαστάσεων 40mm x 40mm x 160mm.

Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Αναμικτήρας, που αποτελείται από δοχείο ανάμιξης και μίκτρο όπως φαίνεται στην Εικόνα

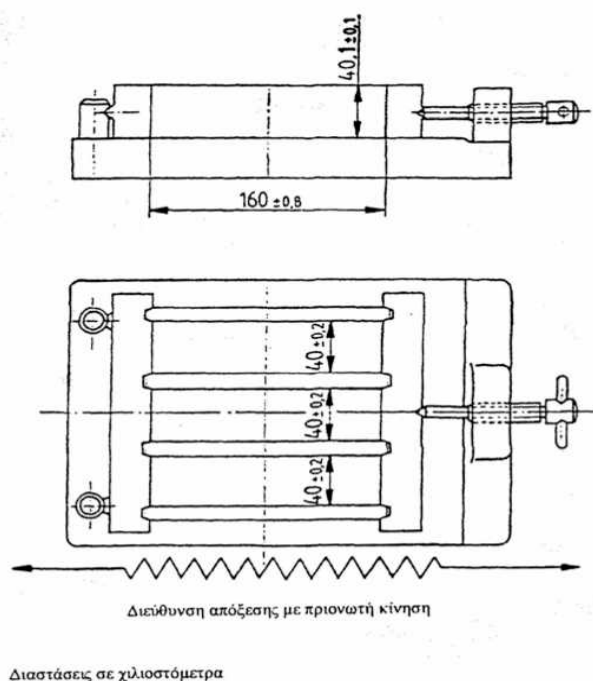


Εικόνα 6-2 : Δοχείο ανάμιξης και μίκτρο

Ο αναμικτήρας πρέπει να λειτουργεί στις ταχύτητες που δίνονται παρακάτω:

	Περιστροφή(min^{-1})	Πλανητική κίνηση (min^{-1})
Χαμηλή ταχύτητα	140±5	62±5
Υψηλή ταχύτητα	285±5	125±10

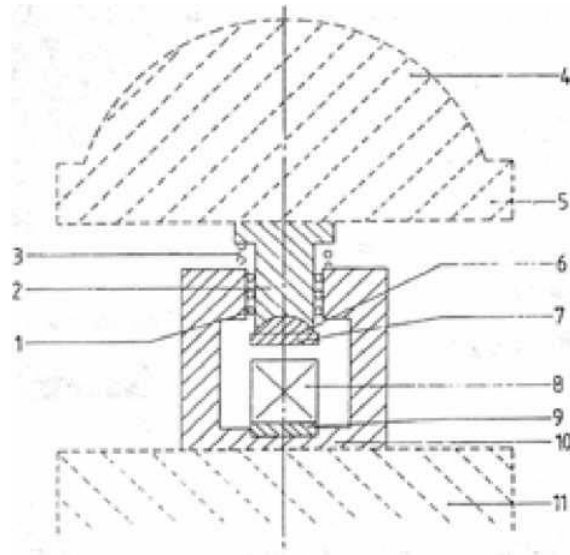
Καλούπια, που αποτελούνται από τρία οριζόντια διαμερίσματα με διαστάσεις, όπως φαίνονται στην Εικόνα 1. Για τη διάστρωση και το κόψιμο του κονιάματος χρησιμοποιούνται δύο ελάσματα και μια μεταλλική ράβδος.



Εικόνα 6-3 : Τυπικό καλούπι

2. Συσκευή συμπίκνωσης με κρούση, η οποία αποτελείται από μια ορθογώνια τράπεζα, η οποία με τη βοήθεια ενός έκκεντρου ανυψώνεται και αφήνεται να πέσει ελεύθερα από ύψος $(15,0 \pm 0,3)$ mm.

3. Μηχανή δοκιμής αντοχής σε θλίψη, η οποία αποτελείται από ένα υδραυλικό έμβολο, ένα κατακόρυφο άξονα, στο τέλος του οποίου υπάρχει μία πλάκα, το κάτω μέρος της οποίας είναι σφαιρικό. Με τη βοήθεια της παραπάνω διάταξης εφαρμόζεται φόρτιση στο κέντρο του δοκιμίου με ρυθμό (2400 ± 200) N/s, μέχρι τη θραύση του δοκιμίου, κατά την οποία καταγράφεται το συγκεκριμένο φορτίο. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και μια ιδιοσυσκευή μηχανής δοκιμής θλίψης σαν αυτή που φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα.



Εικόνα 6-4 : Τυπική ιδιοσυσκευή δοκιμής αντοχής σε θλίψη

1: Ένσφαιροι τριβείς, 2: Διάταξη ολίσθησης, 3: Ελατήριο επιστροφής, 4: Σφαιρική άρθρωση της μηχανής, 5: Πάνω πλάκα της μηχανής, 6: Σφαιρική άρθρωση της ιδιοσυσκευής, 7: Πάνω πλάκα της ιδιοσυσκευής, 8: Δοκίμιο, 9: Κάτω πλάκα, 10: Κάτω πλάκα της ιδιοσυσκευής, 11: Κάτω πλάκα της μηχανής

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του κονιάματος είναι:

- Η πρότυπη πυριτική άμμος CEN με κοκκομετρία και υγρασία σύμφωνα με το πρότυπο, η οποία παραδίδεται σε πλαστικούς σάκους σε ποσότητα (1350 ± 5) gr.
- Το τσιμέντο που τελεί υπό δοκιμή.
- Απιονισμένο νερό.

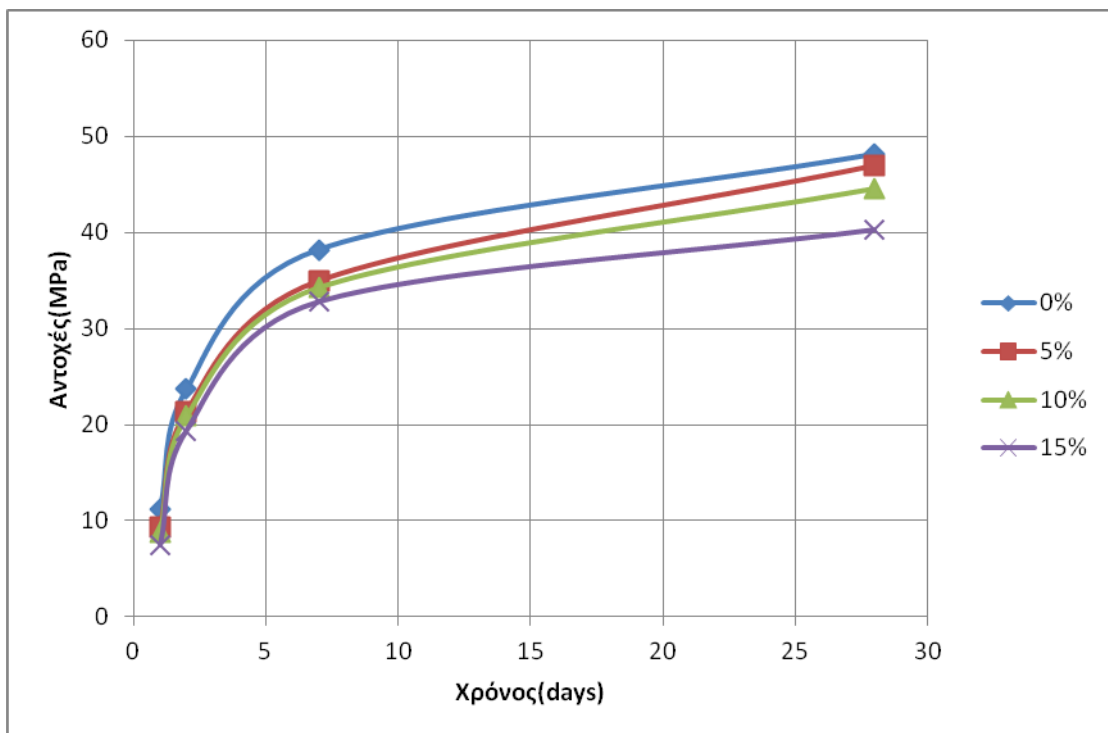
Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής :

Προετοιμασία του κονιάματος: Κάθε παρτίδα τριών δοκιμών πρέπει να αποτελείται από (450 ± 2) g τσιμέντου, (1350 ± 5) g άμμου και (225 ± 1) g νερού. Τα παραπάνω ζυγίζονται με ακρίβεια 1g.

Τα αποτελέσματα της δοκιμής μηχανικών αντοχών θλίψης φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 6-3: Αντοχές σε μίγματα τσιμέντου με υποκατάσταση σε σκωρία.

Ημέρα μέτρησης αντοχών	0% σκωρία	5% σκωρία	10% σκωρία	15% σκωρία
1	11,2 MPa	9,3 MPa	8,8 MPa	7,4 MPa
2	23,7 MPa	21,4 MPa	20,9 MPa	19,4 MPa
7	38,2 MPa	35 MPa	34,3 MPa	32,8 MPa
28	48,1 MPa	47 MPa	44,6 MPa	40,3 MPa



Διάγραμμα 6-1 : Αποτελέσματα μέτρησης αντοχών τσιμέντου για συστάσεις τσιμέντου (42.4N) με 0%, 5%, 10%, 15% υποκατάσταση σε σκωρία

Όπως ήταν αναμενόμενο από παλιότερες μελέτες, σε ποσοστό υποκατάστασης 15% τσιμέντου από σκωρίας το τσιμέντο αλλάζει κατηγορία αντοχών. Αυτό είναι λογικό, διότι σκωρία, όντας ποζολάνη, συμβάλει στην ανάπτυξη αντοχών μετά τις 28 ημέρες, με πλήρη ανάπτυξη αντοχών στις 90 μέρες, που ολοκληρώνεται και η ποζολανική αντίδραση.

6.2 Πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004 - Αποτελέσματα

Ο όρος Δοκιμές εκχυλισιμότητας χρησιμοποιείται για δοκιμές που σα σκοπό έχουν να χαρακτηρίσουν και εκτιμήσουν τα απόβλητα και τις συγκεντρώσεις των συστατικών που εκλύονται από αυτά. Σκοπός των δοκιμών αυτών είναι να προσδιορίσουν μια διαδικασία έκπλυσης των συστατικών που να ανταποκρίνεται στις φυσικές συνθήκες.

Οι δοκιμές που γίνονται για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων και τη μελέτη της συμπεριφοράς τους ταξινομούνται γενικά σε τρεις κατηγορίες :

(1) **Δοκιμές βασικού χαρακτηρισμού** (Basic Characterisation) : οι δοκιμές αυτές χρησιμοποιούνται για να ληφθούν πληροφορίες για τη βραχυπρόθεσμη ή μακρόχρονη συμπεριφορά στην έκπλυση (leaching) του απόβλητου καθώς και για τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του απόβλητου. Υπάρχει ένας αριθμός παραμέτρων που μπορεί να επηρεάσει την εκχυλισιμότητα των αποβλήτων που λαμβάνονται υπόψη όταν σχεδιάζεται και υλοποιείται μία δοκιμή εκχυλισιμότητας όπως η αναλογία υγρού προς στερεό, η σύσταση του μέσου έκπλυσης, παράγοντες που επηρεάζουν την εκχυλισιμότητα (όπως το pH), διάφορες φυσικές παράμετροι (όπως το μέγεθος κόκκων του υλικού, ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία, ο βαθμός ανάδευσης, ο αριθμός επαφών με φρέσκο διάλυμα.

(2) **Δοκιμές συμμόρφωσης** (Compliance) : χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του κατά πόσον τα συγκεκριμένα απόβλητα πληρούν τα **ειδικότερα κριτήρια αναφοράς**. Οι δοκιμές αυτές επικεντρώνονται στις κύριες μεταβλητές και συμπεριφορές έκπλυσης που καθορίζονται από τις δοκιμές βασικού χαρακτηρισμού.

(3) **Δοκιμές επιτόπιας επαλήθευσης** (On-site verification) : χρησιμοποιούνται ως ταχεία μέθοδος για επαλήθευση ότι τα απόβλητα είναι τα ίδια με εκείνα που υποβλήθηκαν στη δοκιμή συμμόρφωσης και που περιγράφονται στα συνοδευτικά έγγραφα.

Ανάλογα με τη βασική αρχή εκτέλεσης της δοκιμής διακρίνονται σε

(1) **Δοκιμές εκχυλισιμότητας ενός σταδίου** (Single extraction tests) : η εκχύλιση λαμβάνει χώρα με **συγκεκριμένο όγκο εκχυλιστικού μέσου**

(2) **Δυναμικές δοκιμές εκχυλισιμότητας** (Dynamic extraction tests) : το εκχυλιστικό μέσο ανανεώνεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής

(3) **Ειδικές δοκιμές** (Specific tests) : βασίζονται στη **χημική διαφοροποίηση** ⁽¹³⁾

Η δοκιμή αυτή (ΝΕΝ 7375) χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί η εκχυλισιμότητα των δοκιμών με μορφή μονόλιθου που προέκυψαν από την τσιμεντοποίηση (solidified materials). Κυβικά, κυλινδρικά κλπ. δοκίμια (solidified material) υφίστανται διαδοχικές εκπλύσεις με **απιονισμένο νερό σε χρονική περίοδο 64 ημερών**. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται πλήρως 7 φορές και συλλέγονται τα εκπλύματα. Χρησιμοποιείται συνήθως ως δοκιμή **Βασικού Χαρακτηρισμού και είναι δυναμική δοκιμή εκχυλισιμότητας**. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί τσιμέντο ως συνδετικό υλικό η δοκιμή θα πρέπει να

γίνεται σε δοκίμια τα οποία αφήνονται για 28 ημέρες σύμφωνα με την προτεινόμενη διαδικασία. Η δοκιμή εφαρμόζεται σε δοκίμια με διάσταση μεγαλύτερη από 40 mm προς κάθε κατεύθυνση.

Μέθοδοι εκχυλισιμότητας φαίνονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6-4 : Μέθοδοι εκχυλισιμότητας ⁽¹⁴⁾

Πρότυπη δοκιμή	Εφαρμογή	μέσο εκπλυσης	Μέγιστο μέγεθος	Αναλογία Υ/Σ (l/kg)	Αριθμός σταδίων	Διάρκεια δοκιμής
Δοκιμές εκχύλισης ενός σταδίου						
U.S EPA Ep Tox	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	Οξικό οξύ 0.04 M, pH:5.0	9.5 mm	16:1	1	24 h
U.S EPA TCLP	Ταξινόμηση σε σχέση με την τοξικότητα	Οξικό οξύ pH:2.88 ή pH: 4.93	9.5	20:1	1	18 h
U.S EPA SPLP	Εκτίμηση της επίπτωσης των υλικών	Συνθετική όξινη βροχή	9.5 mm	20:1	1	18
German DIN 38414 S4	Ιλύες και ιζήματα	Απιονισμένο νερό	10 mm	10:1	1 or more	24 h
European EN 12457 1-4	Κοκκώδη υλικά και ιλύες	Απιονισμένο νερό	90% <4 mm	2:1 up to 10:1	1	24 h
Δυναμικές δοκιμές						
US EPA MEP Serial batch test	Κοκκώδες υλικό	α) οξικό οξύ β) συνθετική όξινη βροχή	9.5 mm	16:1 20:1	1 >9	24 h
Dutch NEN 7341	Διαχείριση στερεών στην Ολλανδία Μέγιστη εκχυλισιμότητα	Απιονισμένο νερό με α) pH: 7.0 και β) pH:4.0	125 μιτι	50:1	2	3 h ανά εκχύλιση
Dutch NEN 7343 Column test	Προσομοίωση εκχυλισιμότητας για μικρή και μεσαία περίοδο (<50 χρόνια)	Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO ₃ σε pH:4.0	4 mm	0.1:1 to 10:1	7	21 ημέρες
Dutch NEN 7349 Serial batch test	εκχυλισιμότητας αποβλήτων σε βάθος χρόνου	Απιονισμένο νερό ρυθμισμένο με HNO ₃ σε pH:4.0	4 mm	20.1 up to 100:1	5	23 h ανά εκχύλιση
US EPA MWEP	Κοκκώδη υλικά / μονίλι- θοι	Απιονισμένο νερό	9.5 mm η μονόλιθος	10:1	4	18 h ανά εκχύλιση
EA NEN 7375	Δοκιμή εκχυλισιμότητας σε δεξαμενή για μονολιθικά δείγματα και σταθεροποιημένα απόβλητα	Απιονισμένο νερό	0.1*0.1*0.1 m >40 mm	5:1	8	6 h έως 64 ημέρες

6.2.1 Στάδια εφαρμογής του προτύπου

Μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δύο δοκίμια της ίδιας σύστασης ($V_p=2*1=2L$) τοποθετηθήκαν σε πλαστικό δοχείο στο οποίο προστίθεται απιονισμένο νερό όγκου διπλάσιου έως πενταπλάσιου του όγκου του δοκιμίου.⁽¹⁵⁾ Στη συγκεκριμένη δοκιμή επιλέχθηκε **όγκος V=8.5L**.

Το δοκίμιο καλύπτεται από το νερό σε όλες τις πλευρές του σε πάχος τουλάχιστον 20 mm. Τα 8 στάδια της έκπλυσης διεξάγονται σε χρονική διάρκεια 64 ημερών με συλλογή του μέσου εκχυλισιμότητας και πλήρη ανανέωση του με τον ίδιο όγκο απιονισμένου νερού μετά από 0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 και 64 ημέρες. Η δοκιμή είναι στατική (δεν γίνεται ανάδευση ή ανακίνηση ή ροή του νερού).

Πίνακας 6-5 : Χρονικά Διαστήματα ανανέωσης μέσου εκχυλισιμότητας

Χρονικό διάστημα (n)	Χρόνος (days)
1	0.25 ± 10%
2	1 ± 10%
3	2.25 ± 10%
4	4 ± 10%
5	9 ± 10%
6	16 ± 1
7	36 ± 1
8	64 ± 1

Το έκπλυμα διηθείται από φίλτρο μεγέθους πόρων 0,45 μm. Σύμφωνα με το ISO 5667-3, το διήθημα συντηρείται με προσθήκη ποσότητας ισχυρού οξέος για την αποφυγή δημιουργίας συμπλόκων κατά τη διατήρησή τους. Προηγουμένως έχει μετρηθεί το pH και η αγωγιμότητα. Τέλος πραγματοποιείται ανάλυση στα στοιχεία ενδιαφέροντος, ήτοι As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn με τη μέθοδο ICP-MS.

6.2.2 Μέθοδος ICP-MS Επαγωγικά Συζευγμένους Πλάσματος με την φασματομετρία μάζας

6.2.2.1 Γενικά

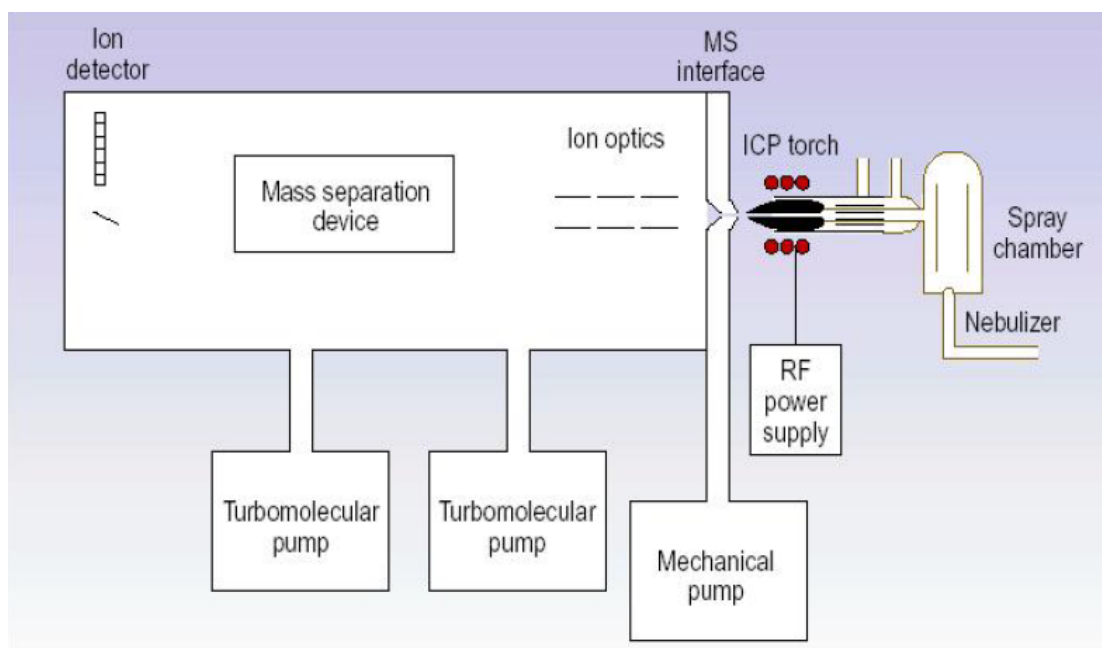
Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η αναλυτική-φασματοσκοπική μέθοδος ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer), η οποία είναι σύζευξη του Επαγωγικά Συζευγμένους Πλάσματος με την φασματομετρία μάζας (από τους Hook και Fassel 1980). χρησιμοποιεί πλάσμα αργού ως μέσο διέγερσης του δείγματος, το οποίο έχει εξαιρετική σταθερότητα. Ως πλάσμα ορίζεται η κατάσταση ενός αερίου, στην οποία ορισμένος αριθμός ατόμων του (2-3%) βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή, κάνοντας το αέριο ηλεκτρικά αγώγιμο.

6.2.2.2 Οργανολογία

Αποτελείται από την κεντρική κονσόλα, μια ψυκτική συσκευή, έναν Η/Υ και έναν εκτυπωτή. Το σύστημα εισαγωγής δειγμάτων αποτελείται από μία περισταλτική αντλία (peristaltic pump), έναν εκνεφωτή (nebulizer) και έναν θάλαμο αερολυμάτων (spray chamber). Η περισταλτική αντλία χρησιμοποιείται για την επίτευξη σταθερού ρυθμού ροής του υγρού δείγματος, από τη φιάλη αποθήκευσης στον εκνεφωτή. Ο ρόλος του εκνεφωτή είναι η μετατροπή του υγρού δείγματος σε ένα λεπτομερώς διαχωρισμένο αερόλυμα (aerosol). Το δείγμα εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω τριχοειδούς σωλήνα, αλληλεπιδρά με το αέριο αργό και σχηματίζεται το αερόλυμα. Η εκνέφωση παράγει σταγόνες αερολύματος διαφόρων μεγεθών, οι οποίες μεταβαίνουν στο θάλαμο αερολυμάτων (spray chamber).

Εκεί πραγματοποιείται διαχωρισμός των σταγονιδίων και οι μεγαλύτερες από αυτές αποστραγγίζονται. Ένα ποσοστό μικρών σταγόνων, που αποτελούν μόλις το 1% του συνόλου, μεταφέρονται από τη ροή αερίου του εκνεφωτή μέσα στον πυρσό του ICP. Το πλάσμα σχηματίζεται με τη δίοδο υψηλής καθαρότητας αργού μεταξύ του μεσαίου και εσωτερικού σωλήνα ενός συστήματος τριών ομόκεντρων σωλήνων από χαλαζία και έχει θερμοκρασία περίπου 6000K. Η θερμική ενέργεια του πλάσματος εξατμίζει και ατομοποιεί το δείγμα και εν συνεχεία ιονίζει τα άτομα. Τα δύο επιμέρους τμήματα της συσκευής MS και ICP λειτουργούν σε διαφορετικές πιέσεις, λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων πίεσης. Η συσκευή περιλαμβάνει μια περιοχή διασύνδεσης (Interface Region), η οποία μεταφέρει τα ιόντα από το πλάσμα στο φασματογράφο μάζας, μέσω αρκετών, κατά βήματα, μειώσεων της πίεσης. Μετά τη διέλευση από την περιοχή διασύνδεσης το ρεύμα των φορτισμένων ιόντων του δείγματος εστιάζεται από μία σειρά οπτικών φακών (ion optic lenses). Τα εστιασμένα ιόντα οδηγούνται στον τετράπολο φασματογράφο μάζας (quadrupole mass spectrometer), όπου περνούν μόνο τα ιόντα που έχουν ένα συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο. Ο ανιχνευτής διπλού τύπου (dual mode detector) προσδιορίζει τα ιόντα που περνούν από τον τετράπολο, παράγοντας ένα εξομαλυμένο σήμα, το οποίο επεξεργάζεται από τα ηλεκτρονικά ανίχνευσης και αποστέλλεται στον υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων. Με την τεχνική του ICP-MS, το σύνολο της μάζας που κυμαίνεται από 5 έως 270 μονάδες ατομικής μάζας (atomic mass unit, amu) μπορεί να ανιχνευτεί σε χιλιοστά του δευτερολέπτου .⁽²⁴⁾

Εικόνα 6-5 : Συνοπτική παρουσίαση οργανολογίας ICP-MS



6.2.2.3 ICP-MS και ICP-OES

Το ICP-OES έχει ως ατμοποιητή το ICP το οποίο λειτουργεί παρόμοια με την ICP-MS. Η διαφορά είναι ως προς τη διάταξη του πυρσού, που στη περίπτωση του ICP-MS είναι πάντα τοποθετημένος οριζόντια, ενώ στην ICP-OES έχουμε δυο επιλογές (αξονική-ακτινωτή). Έτσι πλέον δεν εστιάζουμε στην παρατήρηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

άλλα στη βέλτιστη τοποθέτηση του πυρσού για τη συλλογή των παραγόμενων ιόντων. Αυτά θα διαχωριστούν και θα ανιχνευτούν από το φασματογράφο μάζας με βάση το λόγο μάζας προς το φορτίο τους z.

Οι κυριότερες διαφορές των δυο μεθόδων φαίνονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6-6 : Διαφορές ICP-MS και ICP-OES

	ICP-MS	ICP-OES
Όρια ανίχνευσης	εξαιρετικά	καλά
Παραγωγικότητα	εξαιρετική	εξαιρετική
Linear Dynamic Range	10 ⁸	10 ⁵
Ακρίβεια	1-3%	0.3 - 2 %
Παρεμποδίσεις φάσματος	λίγες	συνηθισμένες
Παρεμποδίσεις χημικές	μέτριες	λίγες
Ιοντισμός	ελάχιστος	ελάχιστος
Mass Effects	High on low mass	Καμμία
Διαλυμένα Στερεά	0.1 -0.4 %	2 -25 %
# Στοιχείων	75	73
Sample Usage	Χαμηλή	Μέτρια
Semi-Quantitative	Ναι	Ναι
Ανάλυση ισότοπων	Ναι	Όχι
Ανάπτυξη της μεθόδου	Απαιτείται Εμπειρία	Απαιτείται Εμπειρία
Running Costs	Υψηλά	Υψηλά
Capital Costs	Πολύ Υψηλά	Υψηλά

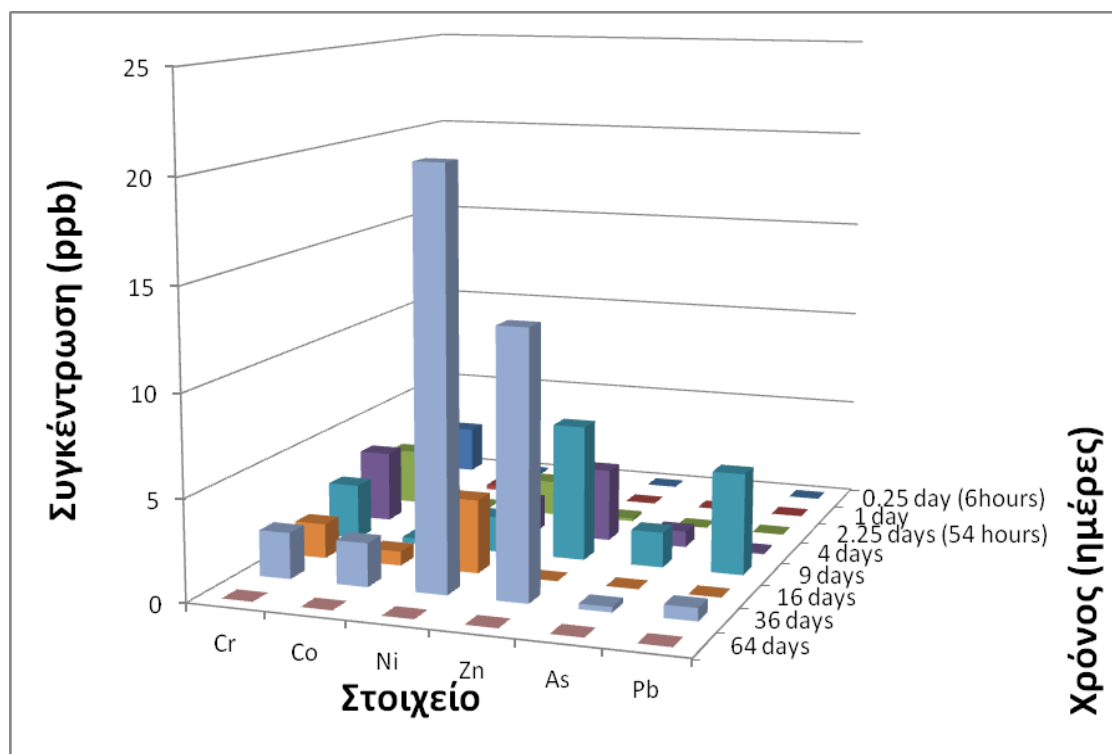
Τα όρια ανίχνευσης για τα στοιχεία που αναζητούσαμε στη παρούσα εργασία ήταν χαμηλότερα από τα κατώτερα όρια της μεθόδου ICP-OES και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η μέθοδος ICP-MS .Τα αποτελέσματα της μεθόδου για τα δείγματα μας δίνονται παρακάτω.

6.2.2.4 Αποτελέσματα ICP-MS

Παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου ICP-MS:

Πίνακας 6-7: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων/χρόνου για υποκατάσταση 0% σε σκωρία

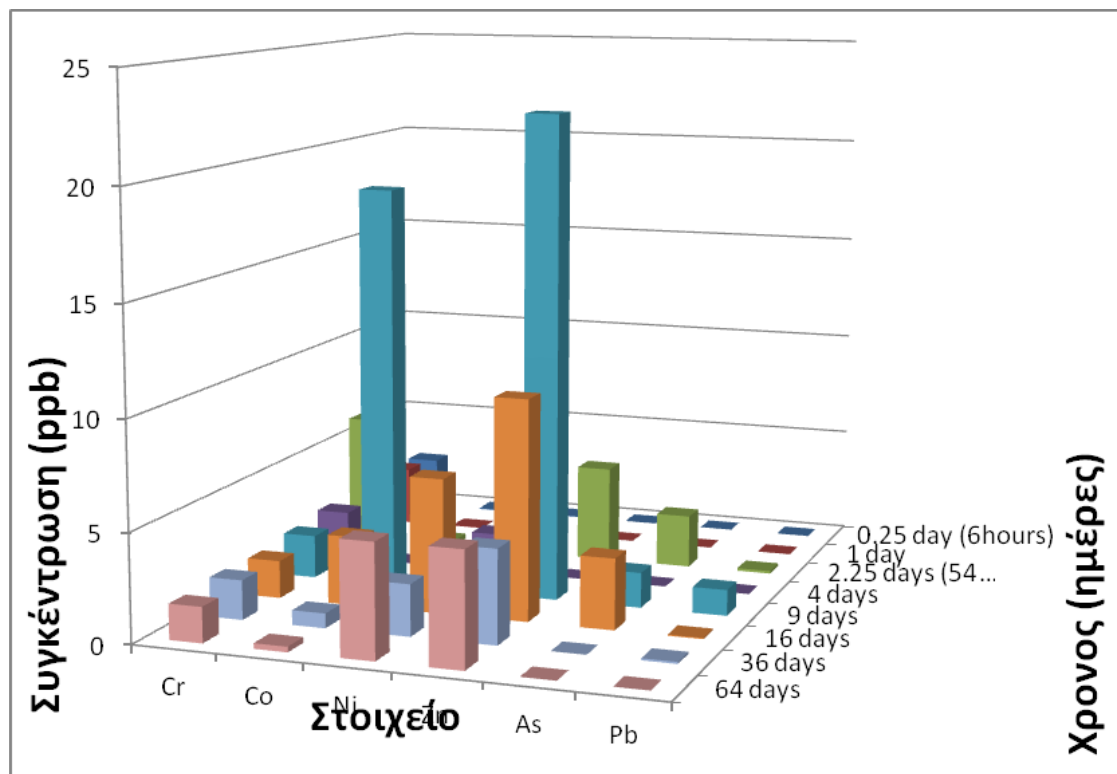
0% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ρρb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	2,374129	0,093629	0,132408	0,564054	<0.000	<0.000	<0.000
	1	4,216993	0,239592	0,212062	0,08243	<0.000	<0.000	<0.000
	2,25	2,802201	0,086948	1,773015	10,25441	0,151651	<0.000	<0.000
	4	3,576718	0,324863	1,649728	10,33317	3,645134	0,803892	0,077088
	9	2,774828	0,281872	1,782424	46,99249	6,76517	1,761717	5,050071
	16	1,737928	0,71034	3,663735	74,19864	<0.000	<0.000	<0.000
	36	2,302421	2,168733	20,55558	44,13082	13,11839	0,266229	0,635486
	64	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000



Διάγραμμα 6-2 : Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε δείγματα σκυροδεμάτων τσιμέντου CEM I 42.5 χωρίς υποκατάστασης αυτού με σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου συναρτήσεως του χρόνου

Πίνακας 6-8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων/χρόνου για υποκατάσταση 5% σε σκωρία

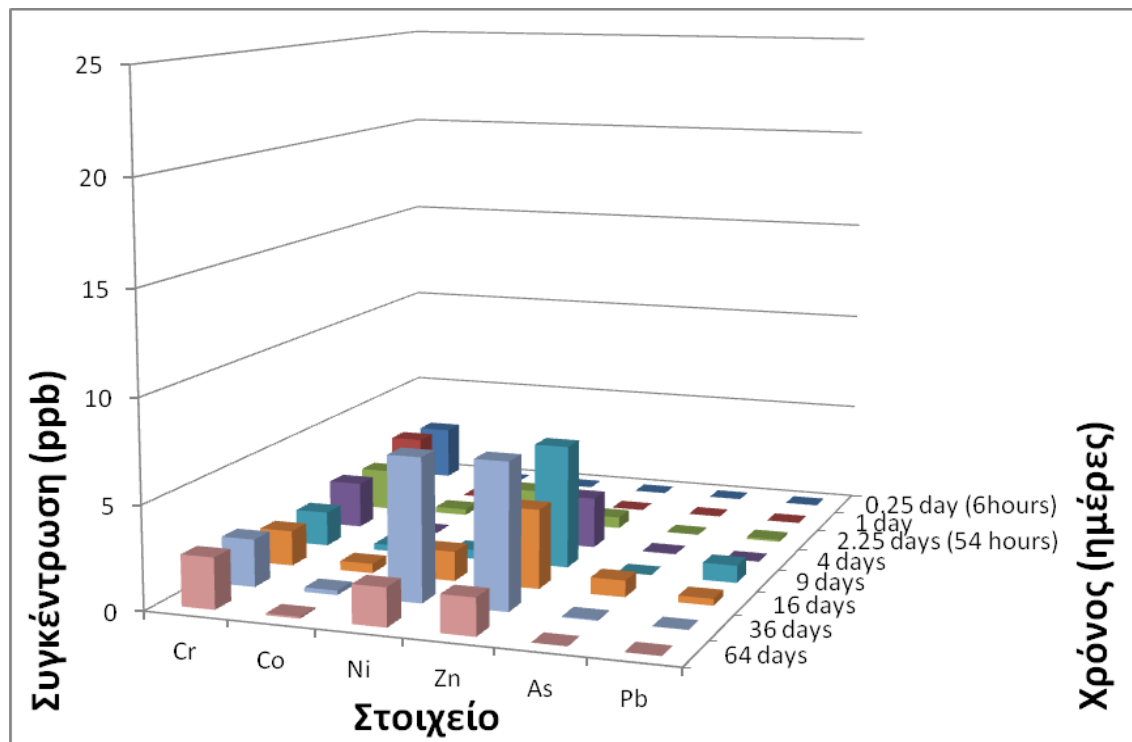
5% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	2,445847	0,049135	0,03045	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000
	1	2,773953	0,023453	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000
	2,25	6,132032	0,263196	2,275006	28,96058	4,520463	2,490043	0,122185
	4	2,264163	0,035773	1,823514	2,382175	<0.000	<0.000	<0.000
	9	2,016464	18,73439	1,665544	13,02869	22,47274	1,638229	1,20322
	16	1,756176	3,209361	6,248442	24,3456	10,17309	3,280362	0,050637
	36	1,835699	0,68098	2,387085	23,0297	4,332665	<0.000	0,092143
	64	1,644081	0,254522	5,238718	17,63514	5,258834	<0.000	<0.000



Διάγραμμα 6-3 : Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε δείγματα σκυροδεμάτων τσιμέντου CEM I 42.5 με 5% υποκατάσταση αυτού με σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου συναρτήσει του χρόνου

Πίνακας 6-9 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων/χρόνου για υποκατάσταση 10% σε σκωρία

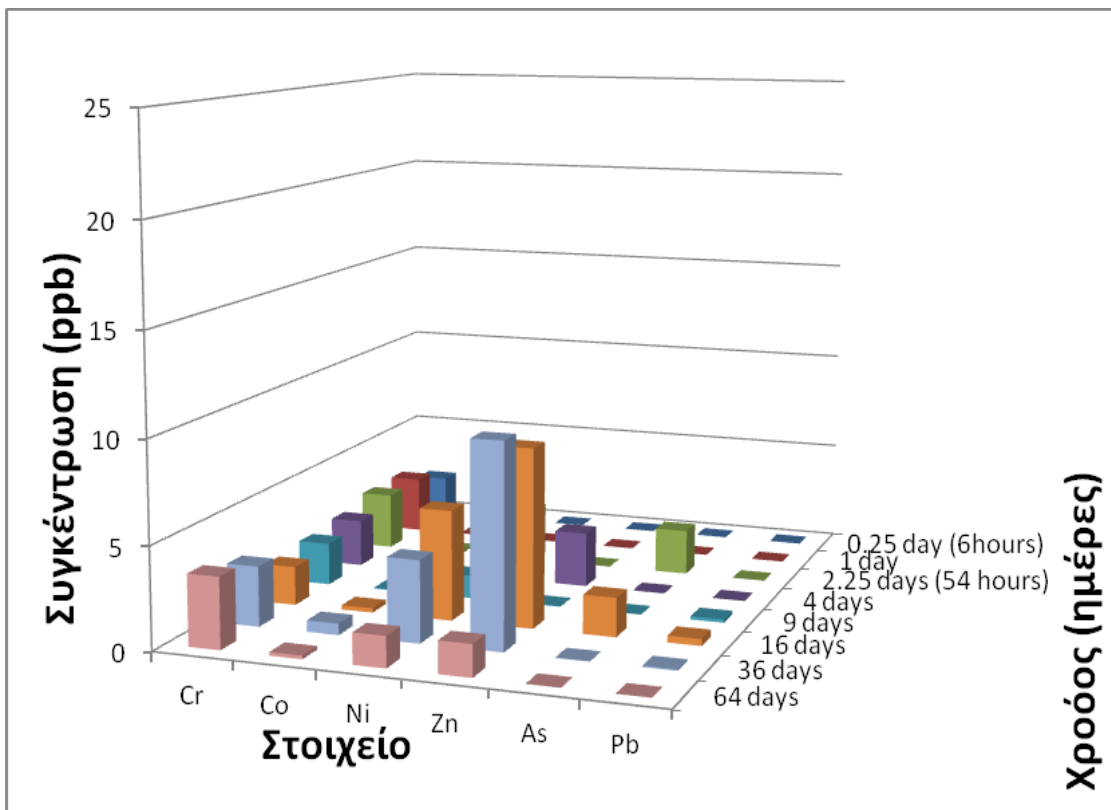
10% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	2,048633	0,062923	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000
	1	2,851747	0,010471	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000
	2,25	2,843062	0,125425	2,685474	23,06124	<0.000	2,25661	<0.000
	4	2,358919	0,067946	1,031462	22,05632	2,736134	<0.000	<0.000
	9	2,11686	0,05629	1,143037	16,00234	0,027682	<0.000	0,159341
	16	1,91721	0,219591	5,427112	39,94869	8,780648	1,916938	0,336102
	36	2,962583	0,558066	4,013001	15,7659	9,96121	0,023474	0,070925
	64	3,505423	0,173953	1,52122	18,65916	1,561062	<0.000	<0.000



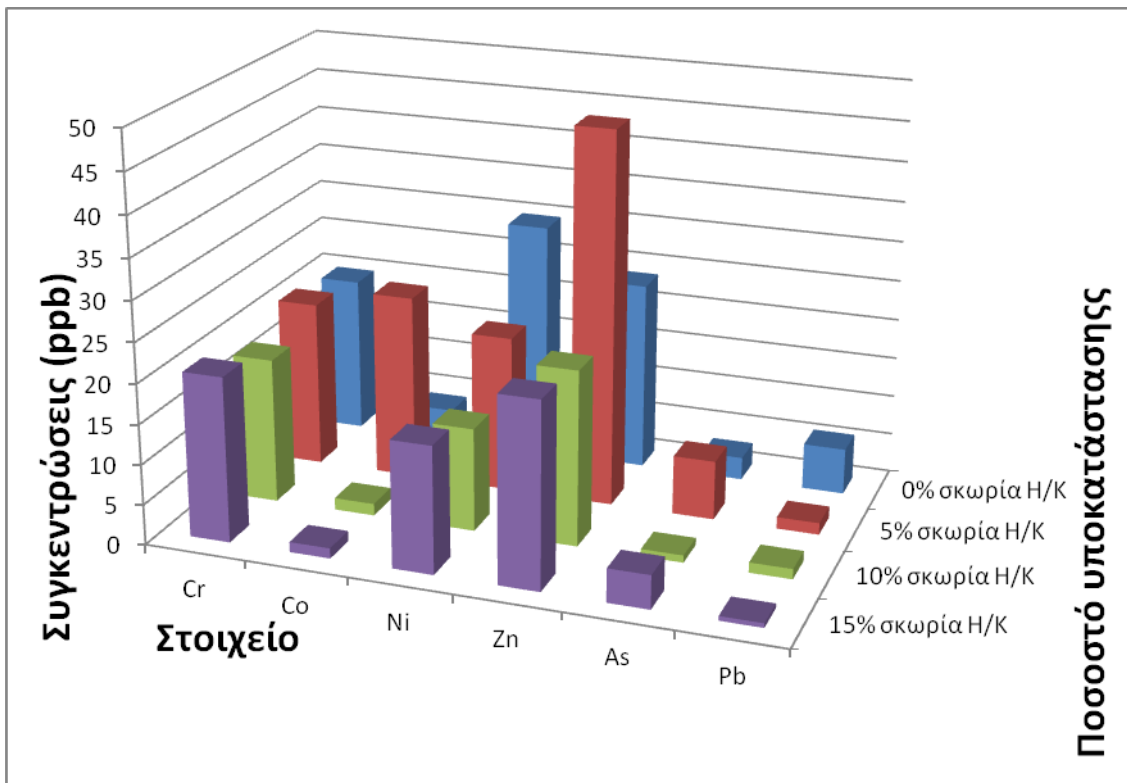
Διάγραμμα 6-4: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε δείγματα σκυροδεμάτων τσιμέντου CEM I 42.5 με 10% υποκατάσταση αυτού με σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου συναρτήσει του χρόνου

Πίνακας 6-10 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συγκεντρώσεων/χρόνου για υποκατάσταση 15% σε σκωρία

15% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	2,647938	0,02099	<0,000	<0,000	<0.000	<0.000	<0.000
	1	2,927371	0,038189	<0,000	<0,000	<0.000	<0.000	<0.000
	2,25	2,045158	0,298224	1,614673	11,84981	0,565063	0,002003	0,101466
	4	2,274627	0,047334	0,568653	18,44666	2,510355	0,036067	<0.000
	9	1,700554	0,309457	0,447073	15,49452	6,032487	<0.000	0,849825
	16	1,72837	0,460445	1,442577	437,3151	3,856455	0,808183	0,326086
	36	2,316769	0,222293	6,950337	15,21928	7,071887	0,054676	<0.000
	64	2,48451	0,087516	1,867758	9,55876	1,803464	<0.000	<0.000



Διάγραμμα 6-5: Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε δείγματα σκυροδέματων τσιμέντου CEM I 42.5 με 15% υποκατάσταση αυτού με σκωρία Η/Κ σιδηρονικελίου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 6-6 Αθροιστική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε δείγματα σκυροδέματων με υποκατάσταση του τσιμέντου CEMI 42.5 με σκωρία Η/Κ της σιδηρονικελίου (σε ποσοστά έως 15%)⁽²³⁾

6.2.2.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν όπως φαίνεται και γραφικά, ότι πραγματοποιείται συγκράτηση στοιχείων στα μείγματα με την σκωρία.

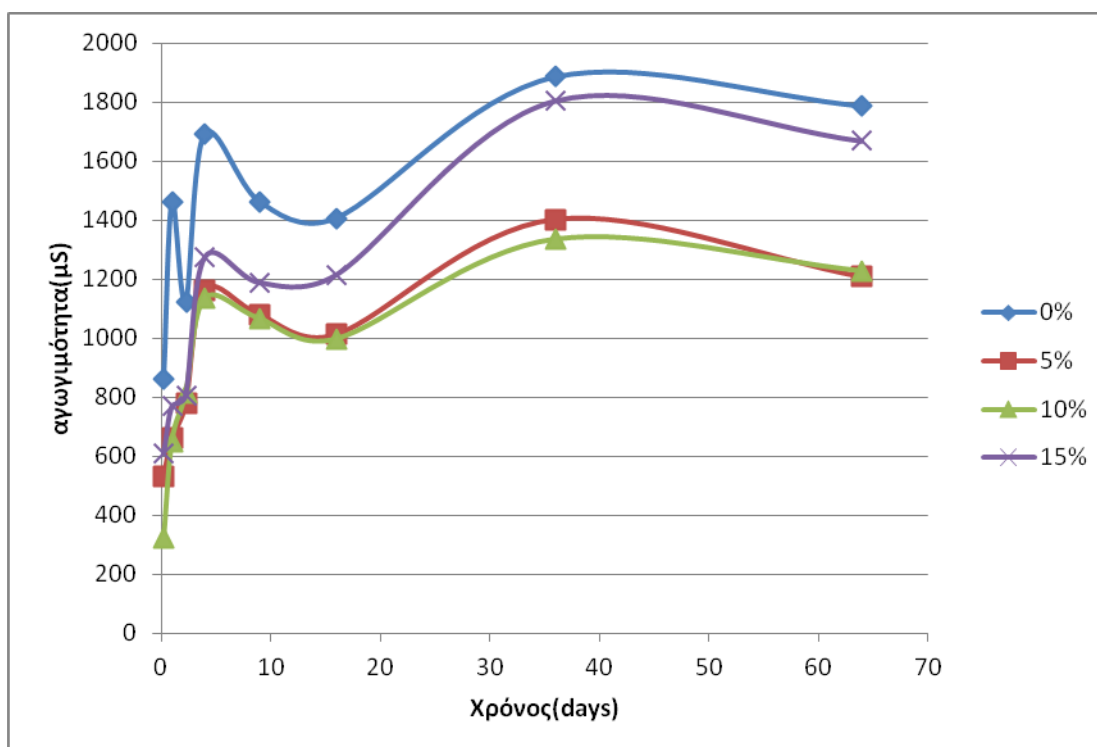
6.2.3 Στάδια εφαρμογής και επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων ICP-MS βάσει ΕΑ ΝΕΝ 7375

6.2.3.1 Έλεγχος διαλυτοποίησης της μήτρας του υλικού

Παρακάτω δίνονται οι μετρήσεις pH και αγωγιμοτήτων σε συνάρτηση με το χρόνο και για όλες τις συστάσεις των δοκιμών σε σκωρία:

Πίνακας 6-11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αγωγιμοτήτων/χρόνου εκχυλισμάτων σε δοκίμια σκυροδέματος, με υποκατάσταση τσιμέντου σε σκωρία 0%,5%,10%,15%

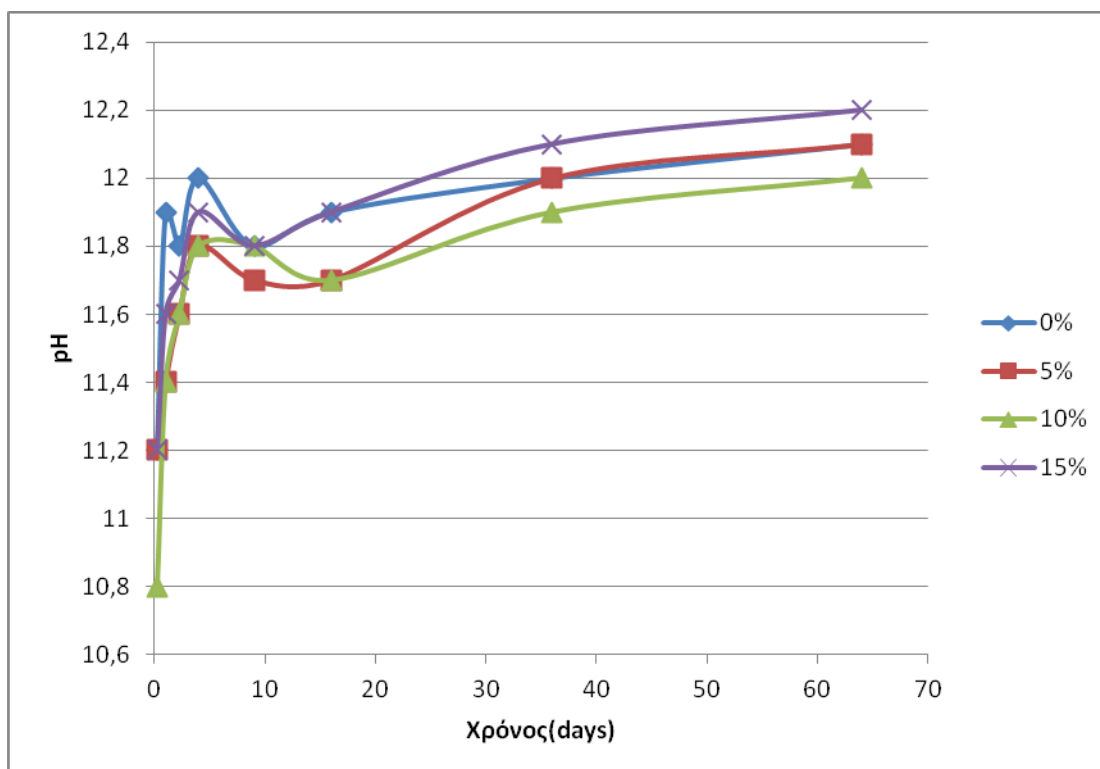
		υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία			
		0%	5%	10%	15%
		αγωγιμότητες (μS/cm)			
Χρόνος(Days)	0,25	0,860	0,533	0,321	0,610
	1	1,463	0,662	0,650	0,770
	2,25	1,123	0,778	0,812	0,806
	4	1,693	1,163	1,134	1,275
	9	1,463	1,080	1,065	1,189
	16	1407	1,013	0,996	1,215
	36	1,886	1,402	1,334	1,804
	64	1,787	1,208	1,226	1,668



Διάγραμμα 6-7 : Συγκεντρωτικό διάγραμμα αγωγιμοτήτων/χρόνου εκχυλισμάτων σε δοκίμια σκυροδέματος, με υποκατάσταση τσιμέντου σε σκωρία 0%,5%,10%,15%

Πίνακας 6-12: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα pH/χρόνου εκχυλισμάτων σε δοκίμια σκυροδέματος, με υποκατάσταση τσιμέντου σε σκωρία 0%,5%,10%,15%

		υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία			
		0%	5%	10%	15%
		pH			
Χρόνος(Days)	0,25	11,2	11,2	10,8	11,2
	1	11,9	11,4	11,4	11,6
	2,25	11,8	11,6	11,6	11,7
	4	12	11,8	11,8	11,9
	9	11,8	11,7	11,8	11,8
	16	11,9	11,7	11,7	11,9
	36	12	12	11,9	12,1
	64	12,1	12,1	12	12,2



Διάγραμμα 6-8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα pH/χρόνου εκχυλισμάτων σε δοκίμια σκυροδέματος, με υποκατάσταση τσιμέντου σε σκωρία 0%,5%,10%,15%

Σύμφωνα με το πρότυπο είναι δυνατό να ελεγχθεί αν το δοκίμιο διαλυτοποιείται λόγω των φαινομένων που επιδρούν σε αυτό κατά τη διάρκεια του πειράματος. Για να πραγματοποιήσει αυτόν τον έλεγχο θέτει δύο κριτήρια.

Κριτήριο 1

$$S_{7-8} > 1.5 \times V_p/V + 10^{(\text{pH}_{7-8} - 11.78)} + 10^{(2.5 - \text{pH}_{7-8})} = A$$

- S_{7-8} : μέσος όρος των τιμών αγωγιμότητας των χρονικών στιγμών 7,8(μS/cm)
- pH_{7-8} : μέσος όρος των τιμών pH των χρονικών στιγμών 7,8
- V_p : συνολικός όγκος δοκιμίου(Litre)
- V : συνολικός όγκος μέσου εκχύλισης(Litre)

Σε περίπτωση που το κριτήριο 1 δεν ικανοποιείται τότε δεν έχουμε διαλυτοποίηση των δοκιμίων. Σε περίπτωση που ικανοποιείται συνεχίζεται η διερεύνηση με το κριτήριο 2.

Κριτήριο 2

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

- S_{7-8} : μέσος όρος των τιμών αγωγιμότητας των χρονικών στιγμών 7,8(μS/cm)
- S_{5-6} : μέσος όρος των τιμών αγωγιμότητας των χρονικών στιγμών 7,8(μS/cm)

Σε περίπτωση που το κριτήριο 2 δεν ικανοποιείται τότε δεν έχουμε διαλυτοποίηση των δοκιμίων. Σε περίπτωση που ικανοποιείται ,πρέπει να πραγματοποιηθούν αναλύσεις των εκχυλισμάτων και για Ca, Cl και SO_4 .

Στη περίπτωση του πειράματος αυτού, δεν ισχύει το κριτήριο 1&2, άρα δεν ισχύει η διαλυτοποίηση των δοκιμίων και δε χρειάζεται η ανάλυση των εκχυλισμάτων για Ca, Cl και SO_4 .

Πίνακας 6-13 : S_{5-6} , S_{7-8} , pH_{7-8} , $A=1.5 \times V_p/V + 10^{(\text{pH}_{7-8} - 11.78)} + 10^{(2.5 - \text{pH}_{7-8})}$

Περιεκτικότητα σε σκωρία				
	0%	5%	10%	15%
S_{5-6}	1,435	1,0465	1,0305	1,202
S_{7-8}	1,547	1,314	1,501	0,902
pH_{7-8}	12,05	12,05	11,95	12,15
A	2,215028	2,215028	1,83205	2,69717

6.2.4 Καθορισμός του μηχανισμού που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της δοκιμής Διάχυσης

Η έκπλυση ανά μονάδα επιφάνειας για κάθε δείγμα εκφράζεται από τον τύπο:

$$E_i^* = \frac{c_i * V}{f * A} \text{ όπου:}$$

C_i , η συγκέντρωση των υπό μελέτη στοιχείων στο διήθημα i σε $\mu\text{g/l}$ (=ppb), $i=1-8$

V , ο όγκος του διηθήματος σε l

A , η ολική επιφάνεια του υπό μελέτη δοκιμίου σε m^2

f , παράγοντας μετατροπής: $1000\mu\text{g}/\text{mg}$

Πίνακας 6-14 : Αποτελέσματα από την εφαρμογή του NEN 7375 για σύσταση 0% σε σκωρία

0% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	0,1682	0,0066	0,0094	0,0400	BDL	BDL	BDL
	1	0,2987	0,0170	0,0150	0,0058	BDL	BDL	BDL
	2,25	0,1985	0,0062	0,1256	0,7264	0,0107	BDL	BDL
	4	0,2534	0,0230	0,1169	0,7319	0,2582	0,0569	0,0055
	9	0,1966	0,0200	0,1263	3,3286	0,4792	0,1248	0,3577
	16	0,1231	0,0503	0,2595	5,2557	BDL	BDL	BDL
	36	0,1631	0,1536	1,4560	3,1259	0,9292	0,0189	0,0450
	64	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL

* BDL: Κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πίνακας 6-15: Αποτελέσματα από την εφαρμογή του NEN 7375 για σύσταση 5% σε σκωρία

5% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	0,173247	0,00348	0,002157	BDL	BDL	BDL	BDL
	1	0,196488	0,001661	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
	2,25	0,434352	0,018643	0,161146	2,051374	0,320199	0,176378	0,008655
	4	0,160378	0,002534	0,129166	0,168737	BDL	BDL	BDL
	9	0,142833	1,327019	0,117976	0,922865	1,591819	0,116041	0,085228
	16	0,124396	0,22733	0,442598	1,72448	0,720594	0,232359	0,003587
	36	0,130029	0,048236	0,169085	1,63127	0,306897	BDL	0,006527
	64	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL

* BDL: Κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πίνακας 6-16 : Αποτελέσματα από την εφαρμογή του NEN 7375 για σύσταση 10% σε σκωρία

10% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	0,187562	0,001487	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
	1	0,207355	0,002705	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
	2,25	0,144865	0,021124	0,114373	0,839362	0,040025	0,000142	0,007187
	4	0,161119	0,003353	0,04028	1,306638	0,177817	0,002555	BDL
	9	0,120456	0,02192	0,031668	1,097528	0,427301	BDL	0,060196
	16	0,122426	0,032615	0,102183	30,97649	0,273166	0,057246	0,023098
	36	0,164104	0,015746	0,492316	1,078033	0,500925	0,003873	BDL
	64	0,175986	0,006199	0,1323	0,677079	0,127745	BDL	BDL

* BDL: Κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πίνακας 6-17 : Αποτελέσματα από την εφαρμογή του NEN 7375 για σύσταση 15% σε σκωρία

15% σε σκωρία		Συγκεντρώσεις(ppb)						
		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Χρόνος(Days)	0,25	0,145112	0,004457	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
	1	0,201999	0,000742	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
	2,25	0,201384	0,008884	0,190221	1,633505	BDL	0,159843	BDL
	4	0,16709	0,004813	0,073062	1,562323	0,19381	BDL	BDL
	9	0,149944	0,003987	0,080965	1,133499	0,001961	BDL	0,011287
	16	0,135802	0,015554	0,38442	2,829699	0,621963	0,135783	0,023807
	36	0,20985	0,03953	0,284254	1,116751	0,705586	0,001663	0,005024
	64	0,248301	0,012322	0,107753	1,32169	0,110575	BDL	BDL

* BDL: Κάτω από το όριο ανίχνευσης

Οι αρχικές συγκεντρώσεις Ci δίνονται στην επόμενη Ενότητα.

Για τη συνολική εκλουόμενη συγκέντρωση των στοιχείων αρκεί να εφαρμοστεί ο τύπος

$$\varepsilon_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^* \quad \text{για } n=1 \text{ έως } N$$

ε_n^* , η μετρούμενη αθροιστική εκλουόμενη συγκέντρωση ενός συστατικού για περίοδο από $i=1$ έως N σε mg/m^2

E_i^* , η μετρούμενη εκλουόμενη συγκέντρωση για μία συγκεκριμένη περίοδο i σε mg/m^2

N , είναι ο αριθμός των περιόδων που ισούται με τον αριθμό των φορών ανανέωσης του νερού.

Πίνακας 6-18 : Η συνολικά εκλουόμενη ποσότητα των στοιχείων που μελετήθηκαν σε δοκίμια σκυροδέματος, με υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία 0%,5%,10%,15%.

	0% με σκωρία Η/Κ	5% με σκωρία Η/Κ	10% με σκωρία Η/Κ	15% με σκωρία Η/Κ
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²
Cr	1,401453	1,478179	1,283875	1,459481
Co	0,276673	1,646932	0,105148	0,090289
Ni	2,108634	1,391047	0,913118	1,120676
Cu	13,21438	7,747883	35,97513	9,597467
Zn	1,677358	3,31201	1,54698	1,633894
As	0,200588	0,524778	0,063816	0,137446
Pb	0,408187	0,09747	0,030285	0,028831

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μετρήσιμες ποσότητες στα διηθήματα είχαμε για την περίπτωση του Cr και του Ni, όπου επίσης παρατηρείται και διαφορετική συμπεριφορά εκχύλισης για τα δυο στοιχεία. Για αυτό και επιλέγονται ωστέ να προσδιοριστεί ο μηχανισμός έκλυσης. Η διαδικασία για τον προσδιορισμό του μηχανισμού έκλυσης προκειμένου να διαπιστωθεί αν είναι διάχυση ή αν εμπλέκονται και άλλοι μηχανισμοί έχει ως ακολούθως:

1. Προσδιορισμός της εξαγόμενης αθροιστικής εκλουόμενης ποσότητας στοιχείου

Ο προσδιορισμός του ϵ_n γίνεται με βάση τον ακόλουθο τύπο:

$$\epsilon_n = (E_i^* * \sqrt{t_i}) / (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}) \text{ σε mg/m}^2 \text{ για } n=1-8 \text{ όπου:}$$

- E_i^* , η απελευθέρωση Cr/Ni από το υπό μελέτη δοκίμιο (σε mg/m²)
- t_i , η τελική χρονική περίοδος ανανέωσης του νερού (σε s)
- t_{i-1} , η αρχική χρονική περίοδος ανανέωσης του νερού (σε s)
- Το i παίρνει τιμές από το 1 έως το 8.

2. Ομαδοποίηση των διηθημάτων

Έπειτα γίνεται ομαδοποίηση των διηθημάτων σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6-19 : Ομαδοποίηση διηθημάτων

Ομάδα	Περιλαμβανόμενα διηθήματα
1	Διήθημα 2-7 (περιλαμβανομένου)
2	Διήθημα 5-8 (περιλαμβανομένου)
3	Διήθημα 4-7 (περιλαμβανομένου)
4	Διήθημα 3-6 (περιλαμβανομένου)
5	Διήθημα 2-5 (περιλαμβανομένου)
6	Διήθημα 1-4 (περιλαμβανομένου)

3. Προσδιορισμός παράγοντα συγκέντρωσης(CF), κλίση (rc), η τυπική απόκλιση (sd)

Προσδιορισμός του παράγοντα συγκέντρωσης (concentration factor, CF) για κάθε μια από τις ομάδες διηθημάτων. Ο παράγοντας συγκέντρωσης υπολογίζεται ως το πηλίκο της μέσης συγκέντρωσης που παρουσιάζουν τα διηθήματα της κάθε ομάδας ως προς το κατώτερο όριο ανίχνευσης της συσκευής.

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

Στη συνέχεια για κάθε ομάδα διηθημάτων γίνεται γραφική απεικόνιση του $\log(\varepsilon_n)$ με το $\log(t_i)$, εφαρμόζεται η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων (linear regression) και προσδιορίζεται η κλίση (rc) και η τυπική απόκλιση (sd) για κάθε μία. Παρακάτω δίνεται παράδειγμα υπολογισμού των κλίσεων για τις συγκεντρώσεις Cr στο μίγμα σκυροδέματος με υποκατάσταση τσιμέντου σε σκωρία 15%.

4. Προσδιορισμός μηχανισμού

Με βάση τις τιμές της κλίσης (rc), μπορεί να προσδιοριστεί ποιοι μηχανισμοί εμπλέκονται στο υπό μελέτη δοκίμιο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με το παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6-20: Ερμηνεία των κλίσεων για το κάθε διάστημα

Διάστημα a-b	Slope, (rc)		
	< 0.35	> 0.35 and <0.65	> 0.65
Διάστημα 2-7	Επιφ.Εκπλυση (Surface wash-off)	Διάχυση (Diffusion)	Διαλυτοποίηση (Dissolution)
Διάστημα 5-8	Εκχύλιση (Depletion)	Διάχυση (Diffusion)	Διαλυτοποίηση (Dissolution)
Διάστημα 4-7	Εκχύλιση (Depletion)	Διάχυση (Diffusion)	Διαλυτοποίηση (Dissolution)
Διάστημα 3-6	Εκχύλιση (Depletion)	Διάχυση (Diffusion)	Διαλυτοποίηση (Dissolution)
Διάστημα 2-5	Εκχύλιση Depletion	Διάχυση (Diffusion)	Διαλυτοποίηση (Dissolution)
Διάστημα 1-4	Επιφ.Εκπλυση (Surface wash-off)	Διάχυση (Diffusion)	Βραδεία Διάχυση ή Διαλυτοποίηση (Delayed diffusion or dissolution)

Πίνακας 6-21 : Βήμα 1^ο - Προσδιορισμός της εξαγόμενης αθροιστικής εκλούμενης ποσότητας στοιχείου

Εξαγόμενη αθροιστική εκλούμενη ποσότητα στοιχείου (Cr/0,5,10,15 %)												
Increment	0%		5%		10%		15%		Ei	Ei	Ei	Ei
	Ei	εη	Ei	εη	Ei	εη	Ei	εη				
1	0,168167	0,168167	0,173247	0,173247	0,187562	0,187562	0,145112	0,145112	0,145112	0,145112	0,145112	0,145112
2	0,298704	0,597407	0,196488	0,392977	0,207355	0,414711	0,201999	0,403998	0,201999	0,403998	0,201999	0,403998
3	0,198489	0,595468	0,434352	1,303057	0,144865	0,434596	0,201384	0,604151	0,201384	0,434596	0,201384	0,604151
4	0,253351	1,013403	0,160378	0,641513	0,161119	0,644478	0,16709	0,66836	0,16709	0,644478	0,16709	0,66836
5	0,19655	0,589651	0,142833	0,428499	0,120456	0,361368	0,149944	0,449833	0,149944	0,361368	0,149944	0,449833
6	0,123103	0,492413	0,124396	0,497583	0,122426	0,489705	0,135802	0,543209	0,135802	0,489705	0,135802	0,543209
7	0,163088	0,489265	0,130029	0,390086	0,164104	0,492313	0,20985	0,629549	0,20985	0,492313	0,20985	0,629549
8	0	0	0,116456	0,465823	0,175986	0,703945	0,248301	0,993203	0,248301	0,703945	0,248301	0,993203
Χρόνος (seconds)												

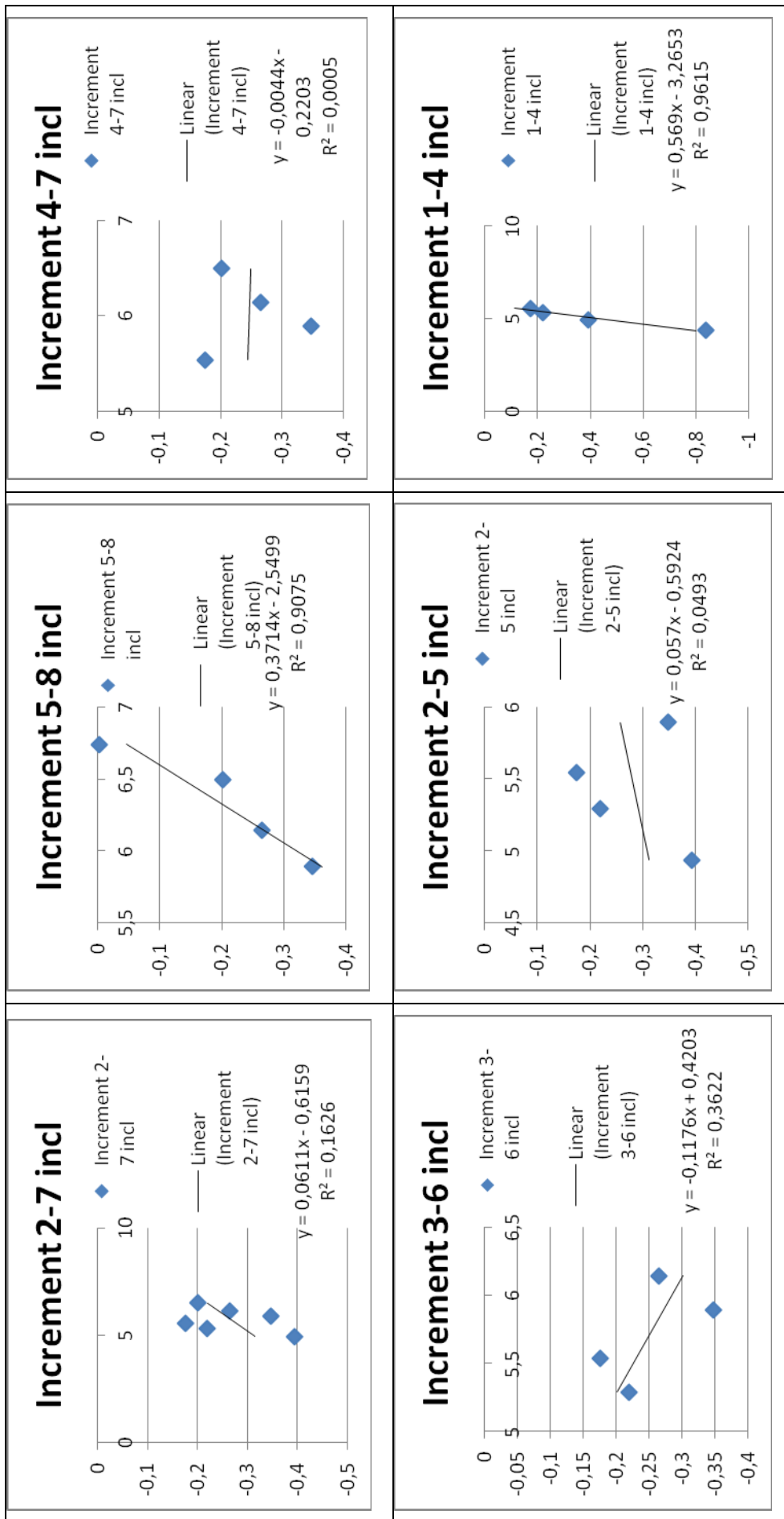
Εξαγόμενη αθροιστική εκλούμενη ποσότητα στοιχείου (Ni/0,5,10,15 %)												
Increment	0%		5%		10%		15%		Ei	Ei	Ei	Ei
	Ei	εη	Ei	εη	Ei	εη	Ei	εη				
1	0,009379	0,009379	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,015021	0,030042	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,125589	0,376766	0,161146	0,483439	0,114373	0,343118	0,190221	0,570663	0,190221	0,343118	0,190221	0,570663
4	0,116856	0,467423	0,129166	0,516662	0,04028	0,161118	0,073062	0,292248	0,073062	0,161118	0,073062	0,292248
5	0,126255	0,378765	0,117976	0,353928	0,031668	0,095003	0,080965	0,242895	0,080965	0,095003	0,080965	0,242895
6	0,259515	1,038058	0,442598	1,770392	0,102183	0,40873	0,38442	1,537682	0,38442	0,40873	0,38442	1,537682
7	1,456021	4,368062	0,169085	0,507256	0,492316	1,476947	0,284254	0,852763	0,284254	1,476947	0,284254	0,852763
8	0	0	0,371076	1,484303	0,1323	0,529198	0,107753	0,431012	0,107753	0,529198	0,107753	0,431012
Χρόνος (seconds)												

Πίνακας 6-22 : Βήμα 2° & 3° - Ομαδοποιημένα τα διηθήματα & παράγοντες συγκέντρωσης(CF), κλίση (rc), η τυπική απόκλιση (sd) για Cr και Ni

Πίνακας για Cr													
Ομάδα	0%			5%			10%			15%			
	Incl	CF	rc	Sdrc	CF	rc	Sdrc	CF	rc	Sdrc	CF	rc	Sdrc
1	Increment 2-7 incl	125,9202	-0,088	0,115612	121,7905	-0,1293	0,201002	94,57236	0,0219	0,085485	109,97	0,0611	0,086686
2	Increment 5-8 incl	78,56641	-0,126	0,046012	89,09955	-0,0074	0,045758	102,3665	0,2913	0,118419	130,7897	0,3714	0,146725
3	Increment 4-7 incl	129,2366	-0,3302	0,148962	97,88404	-0,1952	0,094259	99,39319	-0,0808	0,102672	114,5476	-0,0044	0,076636
4	Increment 3-6 incl	134,5467	-0,1802	0,135353	143,5326	-0,4918	0,214073	96,50732	-0,0521	0,105345	113,2777	-0,1176	0,073515
5	Increment 2-5 incl	139,7965	0,0537	0,115962	138,3022	-0,0422	0,237428	92,75762	-0,0147	0,107813	106,3171	0,057	0,10345
6	Increment 1-4 incl	118,7223	0,6082	0,331546	125,5397	0,602	0,368408	84,06735	0,4176	0,224657	91,081	0,569	0,302998

Πίνακας για Ni													
Ομάδα	0%			5%			10%			15%			
	Incl	CF	rc	Sdrc	CF	rc	Sdrc	CF	rc	Sdrc	CF	rc	Sdrc
1	Increment 2-7 incl	221,9705	1,1334	0,707025	121,0559	0,1683	0,270043	82,83053	0,5638	0,452837	116,5417	0,345	0,3306
2	Increment 5-8 incl	289,2442	1,7643	0,533674	205,7939	0,3992	0,343858	125,4939	0,9789	0,491634	153,2176	0,1436	0,348845
3	Increment 4-7 incl	312,6154	1,0643	0,481255	157,4119	0,1717	0,30565	107,0899	1,1064	0,522397	146,2794	0,6619	0,381674
4	Increment 3-6 incl	113,0506	0,4034	0,208693	156,2211	0,497	0,308065	50,39847	-0,0189	0,29471	132,1744	0,3983	0,362419
5	Increment 2-5 incl	62,6498	1,1034	0,566841	67,70145	-0,2408	0,087717	29,96196	-0,9083	0,280311	55,29031	-0,5907	0,195162
6	Increment 1-4 incl	44,18049	1,5302	0,833957	50,00505	0,1155	0,020411	25,21182	-1,3138	0,232142	43,14554	-1,1631	0,205506

Πίνακας 6-23 : Κλίσεις(rc) γραφικών παραστάσεων για τις συγκεντρώσεις Cr στο μίγμα σκυροδέματος με υποκατάσταση ταμέντου σε σκυρία 15%



Βάση των αποτελεσμάτων των κλίσεων (r_c) και του πίνακα με τις ερμηνείες των κλίσεων προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα για το κάθε στοιχείο:

Πίνακας 6-24: Μηχανισμοί που εμπλέκονται ανά διαστήματα κατά την εκχυλισιμότητας του Cr για τα σκυροδέματα και των τεσσάρων συστάσεων

Διάστημα a-b	Cr			
	0%	5%	10%	15%
Διάστημα 2-7	Επιφ. Έκπλυση	Επιφ. Έκπλυση	Επιφ. Έκπλυση	Επιφ. Έκπλυση
Διάστημα 5-8	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Διάχυση
Διάστημα 4-7	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
Διάστημα 3-6	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
Διάστημα 2-5	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
Διάστημα 1-4	Διάχυση	Διάχυση	Διάχυση	Διάχυση

Πίνακας 6-25 : Μηχανισμοί που εμπλέκονται ανά διαστήματα κατά την εκχυλισιμότητας του Ni για τα σκυροδέματα και των τεσσάρων συστάσεων

Διάστημα a-b	Ni			
	0%	5%	10%	15%
Διάστημα 2-7	Διαλυτοποίηση	Επιφ. Έκπλυση	Διάχυση	Επιφ. Έκπλυση
Διάστημα 5-8	Διαλυτοποίηση	Διάχυση	Διαλυτοποίηση	Εκχύλιση
Διάστημα 4-7	Διαλυτοποίηση	Εκχύλιση	Διαλυτοποίηση	Διαλυτοποίηση
Διάστημα 3-6	Εκχύλιση	Διάχυση	Εκχύλιση	Διάχυση
Διάστημα 2-5	Διαλυτοποίηση	Εκχύλιση	Εκχύλιση	Εκχύλιση
Διάστημα 1-4	Βραδεία διάχυση ή Διαλυτοποίηση	Επιφ. Έκπλυση	Επιφ. Έκπλυση	Επιφ. Έκπλυση

Η πρώτη περίοδος για την οποία η εκχύλιση του εξεταζόμενου στοιχείου ελέγχεται από το μηχανισμό της διάχυσης αποτελεί την περίοδο που καθορίζει το μηχανισμό εκχυλισιμότητας. Σημειώνεται ότι η περίοδος «Διάστημα 2-7» θεωρείται ως η ολική περίοδος για το σύνολο της δοκιμής. Το έκπλυμα του σταδίου 1 δεν περιλαμβάνεται στην περίοδο αυτή προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα της ανάλυσης λόγω της αρχικής επιφανειακής έκπλυσης του υλικού. Το διάλυμα έκπλυσης του σταδίου 8 επίσης δεν περιλαμβάνεται προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η παρεμβολή από τη διαλυτοποίηση μέχρι εξαντλήσεως κάποιας συγκεκριμένης διαθέσιμης ποσότητας του εξεταζόμενου στοιχείου κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 6-16, και λαμβάνοντας υπόψη το κριτήριο:

$$CF_{a-b} \geq 1,5 \text{ sd}_{r_c} \leq 0,5 \text{ , } 0,35 < r_c \leq 0,65$$

Ο μηχανισμός απελευθέρωσης για όλα τις συστάσεις δοκιμών του χρωμίου είναι η επιφανειακή έκπλυση (surface wash off). Από την άλλη το νικέλιο έχει διαφορετική συμπεριφορά και μεταβαλλόμενη σε σχέση με τη σύσταση του δοκιμίου σε σκωρία Η/Κ. Για το δοκίμιο αναφοράς ο μηχανισμός απελευθέρωσης του νικελίου προκύπτει μέσω της διαλυτοποίησης του (dissolution), στο δοκίμιο με υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία 5% και 15% λόγω επιφανειακής έκπλυσης (surface wash off) και στο δοκίμιο υποκατάσταση 10% τσιμέντου με σκωρία λόγω διάχυσης (diffusion).

Πίνακας 6-26 Συγκενρωτικά αποτελέσματα με Όρια βάσει αγγλικής και ολλανδικής νομοθεσίας, που αφορούν απόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής

	0% υποκατάσταση σκωρία Η/Κ		5% υποκατάσταση σκωρία Η/Κ		10% υποκατάσταση σκωρία Η/Κ		15% υποκατάσταση σκωρία Η/Κ			Αθροιστικά όρια στις 64 ημέρες (EA NEN 7375:2004)				
	ppb	mg/m ²	ppb	mg/m ²	ppb	mg/m ²	ppb	mg/m ²	ppb	mg/m ²	Βάσει Αγγλικής νομοθεσίας ⁽²⁴⁾		Βάσει Ολλανδικής νομοθεσίας ⁽²²⁾	
											Σταθερά μη-ενεργά επικίνδυνα απόβλητα σε χώρους ταφής μη-επικινδύνων αποβλήτων (mg/m ²)	Επικίνδυνα απόβλητα σε χώρους ταφής επικινδύνων αποβλήτων (mg/m ²)	Επικίνδυνα απόβλητα για απόθεση σε χώρους ταφής (mg/m ²)	Επικίνδυνα απόβλητα για απόθεση σε χώρους ταφής (mg/m ²)
Cr	19,78522	1,401453	20,86842	1,478179	18,1253	1,283875	20,60444	1,459481	5	25	500			
Co	3,905977	0,276673	23,25081	1,646932	1,484448	0,105148	1,274664	0,090289	-	-	60			
Ni	29,76896	2,108634	19,66876	1,391047	12,89107	0,913118	15,82131	1,120676	6	15	400			
Zn	23,68035	1,677358	46,75779	3,31201	21,83971	1,54698	23,06674	1,633894	30	100	800			
As	2,831837	0,200588	7,408634	0,524778	0,90093	0,063816	4,197022	0,137446	1.3	20	50			
Pb	5,762645	0,408187	1,468185	0,09747	1,277377	0,030285	0,566367	0,028831	6	20	1000			

Σημειώνεται ότι σε επίπεδο Ε.Ε. δεν έχουν θεσπιστεί οριακές τιμές για την εκχυλισιμότητα μετάλλων από μονόλιθους. Σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/ΕΚ, τα κράτη μέλη πρέπει να καθορίζουν κριτήρια ώστε τα συμπαγή απόβλητα να εξασφαλίζουν επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος που να ανταποκρίνεται στις οριακές τιμές που έχουν θεσπιστεί για χώρους υγειονομικής ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων καθώς και των επικίνδυνων αποβλήτων. Όμως για το πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004 υπάρχουν όρια μόνο στην αγγλική και ολλανδική νομοθεσία. Συγκρίνοντας λοιπόν με τα όρια αυτά, τα δοκίμια σκυροδέματος με σκωρία Η/Κ βάσει της δοκιμής ΕΑ ΝΕΝ 7375 είναι κάτω από τα θεσπισμένα όρια για αρνητική επίδραση στο περιβάλλον.

Τα όρια της αγγλικής και ολλανδικής νομοθεσίας με τα οποία συγκρίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αφορούν απόβλητα που προορίζονται για Χ.Υ.Τ.Α. και χρησιμοποιούνται ως έμμεση αναφορά σύγκρισης. Το γεγονός ότι οι τιμές είναι πολύ κατώτερες των ορίων μη επικίνδυνων αποβλήτων μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα σκυροδέματα που παρασκευάστηκαν δεν επιβαρύνουν σημαντικά κατά τη χρήση τους σε κατασκευές όπου τα εκπλύματα τους μπορούν να έρθουν σε επαφή με χώμα ή στάσιμα ύδατα, στην ανακύκλωση και χρήση τους ως αδρανή μετά τη κατεδάφιση των κατασκευών έως και την τελική απόρριψή τους.

III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα Διπλωματική Εργασία παρασκευάστηκαν τέσσερα δοκίμια σκυροδεμάτων με ποσοστά υποκατάστασης τσιμέντου με σκωρία Η/Κ παραγωγής σιδηρονικελίου (ένα δοκίμιο αναφοράς-0% υποκατάσταση, ένα δοκίμιο με 5% υποκατάσταση, ένα δοκίμιο με 10% υποκατάσταση και ένα δοκίμιο με 15% υποκατάσταση) ούτως ώστε να μελετηθεί η περιβαλλοντική συμπεριφορά αυτών. Αφού παρασκευάστηκαν τα δοκίμια, εφαρμόστηκε το Πρότυπο ΕΑ ΝΕΝ 7375 (2004) που αφορά την μελέτη των χαρακτηριστικών εκχυλισιμότητας των μονολίθων.

Συνεπώς, μελετήθηκε η αθροιστικά μετρούμενη εκλούσιμη ποσότητα των συστατικών Cr, Co, Ni, Zn, As, Pb και συγκρίθηκε με τα διαθέσιμα όρια που υπάρχουν στην αγγλική και ολλανδική νομοθεσία. Εξετάστηκε επίσης το κατά πόσο τα δοκίμια διαλυτοποιούνται: όπως προέκυψε, κανένα από τα δοκίμια δεν διαλυτοποιείται.

Βάσει του Προτύπου μελετήθηκαν οι μηχανισμοί απελευθέρωσης των προς εξέταση συστατικών: τα συστατικά που επιλέχθηκαν ήταν το χρώμιο και το νικέλιο, ως στοιχεία τα οποία εμφάνιζαν διαφορετική συμπεριφορά εκχυλισιμότητας όπως και προέκυψε και από τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων-χρόνων ανανέωσης. Αυτή η διαφοροποίηση φάνηκε πως επιβεβαιώνεται καθώς για το χρώμιο υπάρχουν ενδείξεις πως ο μηχανισμός απελευθέρωσης για όλες τις δοκιμές είναι η επιφανειακή έκπλυση. Το νικέλιο φάνηκε να έχει διαφορετική συμπεριφορά καθώς πραγματοποιούνται και άλλοι μηχανισμοί.

Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού μέσω της εκχυλισιμότητας βαρέων μετάλλων (βάσει ΕΑ ΝΕΝ 7375:2004) και για χρονική διάρκεια 64 ημερών, είναι εμφανές ότι:

- η σκωρία δεν επιβαρύνει την εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων του σκυροδέματος προς το περιβάλλον και
- τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχυλισιμότητας εκχυλισιμότητα στο δείγμα αναφοράς και στα δείγματα με 5%, 10% και 15% υποκατάστασης τσιμέντου με σκωρία Η/Κ είναι κάτω από τα θεσπισμένα όρια για αρνητική επίδραση στο περιβάλλον.

IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) **Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ.,** “Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Αθήνα, 2010
- (2) **ΕΛΟΤ EN 197-1:2000,** “Τσιμέντο - Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα”
- (3) **Μπατής Γ., Μπεάζη-Κατσιώτη Μ.,** “Τα πρόσθετα σκυροδέματος”, Περιοδικό “Εργοταξιακά Θέματα”, 2008
- (4) **“Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος -97”,** ΦΕΚ 315B/17-4-97
- (5) **Επιστημονική Εταιρία Έρευνας και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Παραπροϊόντων,** “Ελληνικά Βιομηχανικά Παραπροϊόντα - Παραγωγή Και Διάθεση Κυρίων Ελληνικών Βιομηχανικών Παραπροϊόντων”, σύνδεσμος ιστοσελίδας:
<http://www.enivar.org/maingr.asp?CatID=51>
- (6) **Ζαχαράκη Δ.,** “Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου”, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.
- (7) **Οδηγία 2008/98/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19^{ης} Νοεμβρίου 2008 “Για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών”
- (8) **Ανακοίνωση** Επιτροπής προς το Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο “Ερμηνευτική Ανακοίνωση για τα απόβλητα και τα παραπροϊόντα” (COM 2007 59, τελικό, 21/02/2007)
- (9) **Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 333/2011** του Συμβουλίου της 31^{ης} Μαρτίου 2011 για τη θέσπιση κριτηρίων προσδιορισμού των περιπτώσεων στις οποίες ορισμένοι τύποι απορριμμάτων μετάλλων παύουν να αποτελούν απόβλητα σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου
- (10) **Απόφαση 2003/33/ΕΚ** της 26^{ης} Απριλίου 1999 “Για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ”
- (11) **ΕΛΟΤ EN 12457/1-4,** “Εκπλυση — Δοκιμή συμμόρφωσης για την έκπλυση κοκκωδών αποβλήτων υλικών και ιλύων”
- (12) **Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996** “Σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης”
- (13) **Μπεάζη-Κατσιώτη Μ., Κατσιώτης Ν., Ρισκάκης Χ., Κατσιώτης Μ.Σ.,** “Αξιοποίηση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σιδηρονικελίου ως συστατικού στην παραγωγή τσιμέντου”, 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο “Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη δόμηση”, Ε.ΒΙ.ΠΑΡ., Θεσσαλονίκη, 23-24/9/2012
- (14) **ΕΛΟΤ EN 196 -1:2000,** “Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου- Μέρος 1: Προσδιορισμός αντοχών”
- (15) **Hans van der Sloot,** “Proceedings of the Environmental Protection Agency - Public Meeting On Waste Leaching, Session III - Leaching Science”, International Perspective of Leaching Science, Netherlands Energy Research Foundation (NERF). June 1999
- (16) **Ξενίδης Α.,** Σημειώσεις μαθήματος :Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων Κεφάλαιο 8
- (17) **Ξενίδης Α., Παναζίδου Μ, Παπασιώπη Ν.,** “Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων: Κεφάλαιο 8, Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση” (σημειώσεις μαθήματος)
- (18) **Final Report:** “Testing of concrete to determine the effects on groundwater”, Waste & Resources Action Programme, Σεπτέμβριος 2007
- (19) **ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3,** “Ποιότητα νερού - Δειγματοληψία - Μέρος 3: Καθοδήγηση για τη συντήρηση και το χειρισμό δειγμάτων νερού”
- (20) **ΕΛΟΤ EN 934-2-2001/A1-2005** “Πρόσθετα σκυροδέματος, κονιαμάτων και ενεμάτων - Μέρος 2: Πρόσθετα σκυροδέματος-Ορισμοί απαιτήσεις, συμμόρφωση, σήμανση και επισήμανση”

- (21) **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”
- (22) **Hjelmar O. Holm J., Gudbjerg J., Bendz D, Suèr P, Rosqvist H., Wahlström M. Laine-Ylijoki J.**, “Development of criteria for acceptance of monolithic waste at landfills”, TemaNord, Copenhagen 2006
- (23) **Μπεάζη-Κατσιώτη Μ., Βελισσαρίου Δ., Κατσιώτης Ν., Ρισκάκης Χ.**, “Προοπτικές αξιοποίησης της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ στην παραγωγή τσιμέντων”, Πρακτικά Συνεδρίου Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας “Περιβάλλον & Ανάπτυξη”, Αθήνα, 12-14/12/2012
- (24) **Κανονισμός Statutory Instruments 2005 No.1640: “The Landfill (England and Wales) (Amendment) Regulations 2005”** Environmental Protection, England And Wales, Ιούνιος 2005
- (25) **Skoog D. A., Holler F.J., Nieman T.A.**, “Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης”, (μτφ. 5^{ης} έκδ. Μ. Καραγιάννης, Κ.Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης), Εκδ. Κωσταράκης, Αθήνα 2003
- (26) **Δουρδούνης Ε.**, “Ανάπτυξη μεθόδου παραγωγής προϊόντος υψηλής προστιθεμένης αξίας, αλουμινούχου τσιμέντου, από εγχώρια παραγόμενα μεταλλουργικά και μεταλλευτικά παραπροϊόντα και απορρίμματα”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ιούλιος 2004

V. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

7.1 Φωτογραφικό Υλικό



Εικόνα 6-1 : Μύλος Zyklus και δεξαμενή 150 L



Εικόνα 6-2 : Σκεύη και και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή του ΝΕΝ 7375:2004



Εικόνα 6-3 Δεξαμενή που πραγματοποιήθηκε η δοκιμή εκχυλισιμότητας NEN 7375:2004

7.2 Πρότυπο EA NEN 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 landfill¹. 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)². An earlier diffusion test for building materials and wastes was developed in 1995 as NEN 7345³. 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 292⁴, 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.

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

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

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

⁴ Comité Européen de Normalisation (European Standards Organisation).