

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΥΤΟΕΠΙΠΕΔΟΥΜΕΝΩΝ ΔΑΠΕΔΩΝ ΜΕ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Ευάγγελος Μπακέας

Χημικός Μηχανικός, ΕΚΕΠΥ Α.Ε. – Εταιρία Τεχνολογικής Ανάπτυξης Κεραμικών & Πυριμάχων

Ανδρέας Παπανδρέου

Χημικός, ΕΚΕΠΥ Α.Ε. – Εταιρία Τεχνολογικής Ανάπτυξης Κεραμικών & Πυριμάχων

Κωνσταντίνος Στουρνάρας

Δρ. Μεταλλικός Μηχανικός, ΕΚΕΠΥ Α.Ε. – Εταιρία Τεχνολογικής Ανάπτυξης Κεραμικών & Πυριμάχων

Λέξεις κλειδιά: Ενεργοποίηση Ανυδρίτη Αυτοεπιπεδούμενα Δάπεδα, Στερεά Απόβλητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στη παρούσα εργασία εξετάζεται η ανάπτυξη συνθέσεων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων με βάση το παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής του υδροφθορικού οξέος στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας φωσφορικών λιπασμάτων (ΒΦΛ ΑΕ) γνωστό και ως φθοριογύψος. Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκε η διεργασία ενεργοποίησης της φθοριογύψου με την χρήσηθειικών αλάτων. Η ενεργοποίηση του υλικού ελέγχεται με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG-DTA) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η ενεργοποιημένη γύψος χρησιμοποιήθηκε ως βασικό υλικό για την ανάπτυξη συνθέσεων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων με βάση τη φθοριογύψο με παράλληλη ενσωμάτωση και άλλων βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως απορρίμματα περλίτη και ιπτάμενη τέφρα. Οι συνθέσεις αυτές αξιολογήθηκαν ως προς τις μηχανικές τους αντοχές, τον χρόνο πήξης και την εξάπλωση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποδεικνύουν την δυνατότητα χρήσης βιομηχανικών παραπροϊόντων στην ανάπτυξη αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων υψηλών αντοχών.

1.0 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

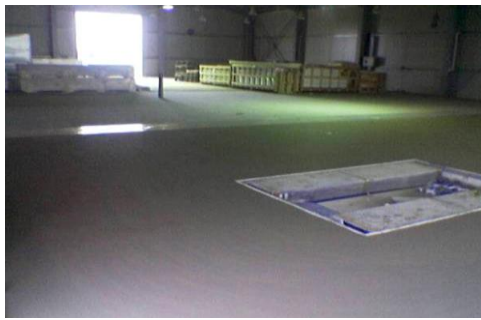
Τα στερεά απορρίμματα από βιομηχανικές διεργασίες έχουν σημαντικές περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις επειδή παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, απαιτούν μεγάλες εκτάσεις για απόθεση και αυξάνουν τον κίνδυνο της ρύπανσης των εδαφών ή των υπόγειων υδάτων. Η ανάπτυξη

μεθόδων και τεχνολογιών για την μετατροπή των απορριμμάτων αυτών σε χρήσιμα προϊόντα είναι μεγάλης περιβαλλοντικής σημασίας αλλά και με οικονομικά οφέλη για τις εταιρείες που τα παράγουν λόγω της μείωσης του κόστους διαχείρισης τους και της αξίας των παραγομένων προϊόντων.

Για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της παραγωγής υδροφθορικού οξέος αντίστοιχων βιομηχανιών, αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία μελέτες διαφόρων ερευνητών οι οποίες έχουν σαν στόχο την αξιοποίηση των παραπροϊόντων σε χρήσιμα υλικά όπως τσιμέντο (H. Olmez & E. Erden, 1989), κονιάματα γύψου (H. Badowska & E. Osiecka & B. Majewski, 1978), δομικά υλικά (Manjit Singth, 1998), και συνδέτες (Manjit Singth & M. Garg, 1992). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης της φθοριογύψου στην παραγωγή αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων. Είναι γνωστό ότι η φυσική γύψος χρησιμοποιείται ως συνδέτης για την παραγωγή αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων μαζί με τα κατάλληλα πρόσθετα (επιταχυντές – επιβραδυντές – πλαστικοποιητές κ.α.) τα οποία δίνουν τις επιθυμητές ιδιότητες στο τελικό προϊόν (D. Daligand Cent, 1996), (L. Fruin & M. Sari, 1999), (J M. Conroy, 1995).

Τα αυτοεπιπεδούμενα δάπεδα (σχήμα 1) είναι από τεχνικής άποψης τα πιο σύνθετα υλικά στον χώρο των ξηρών κονιαμάτων. Σε ένα δεδομένο ακατέργαστο υπόστρωμα (π.χ. σε ένα δάπεδο που πρέπει να ανακαινισθεί), τα αυτοεπιπεδούμενα κονιάματα θα πρέπει να παρέχουν ένα κατάλληλο λείο και στέρεο υπόστρωμα το οποίο θα έχει τη δυνατότητα να δεχθεί υλικά διαφόρων τύπων όπως ξύλο, πλακίδια, μοκέτες, πολυμερή υλικά κ.ά. Θα πρέπει να διαστρώνονται με έναν εύκολο και αποτελεσματικό τρόπο και μάλιστα με δυνατότητα κάλυψης μεγάλων επιφανειών. Για αυτό το λόγο θα πρέπει να έχουν τα κατάλληλα ρεολογικά χαρακτηριστικά και δυνατότητα αυτοεπιπέδωσης και αυτολείανσης. Επιπροσθέτως θα πρέπει να πήζουν σχετικά γρήγορα και να αναπτύσσουν αντοχές ώστε να μπορούν να δεχθούν το υλικό επίστρωσης σε όσο το δυνατόν συντομότερο χρονικό διάστημα. Τέλος θα πρέπει να έχουν καλή πρόσφυση στα υλικά επάνω στα οποία πρόκειται να διαστρωθούν, να μην εμφανίζουν τάση συρρίκνωσης και να έχουν καλή αντίσταση στην απότριψη.

Τα πάχη των αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων ποικίλουν, από πολύ λεπτές στρώσεις 1–10mm (αυτοεπιπεδούμενα κονιάματα, κονιάματα εξομάλυνσης) ως και 60–80mm. Τα αυτοεπιπεδούμενα δάπεδα εφαρμόζονται με μηχανικές αντλίες οι οποίες κάνουν ανάμιξη και άντληση ταυτόχρονα.



Σχήμα 1: Εφαρμογές αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων σε διάφορους χώρους.

Τα δάπεδα σε πάχη 60-80mm χρησιμοποιούνται και ως φέροντα στοιχεία και έτσι αποτελούν υψηλής απόδοσης κονιάματα. Σαν ανόργανο συνδετικό υλικό των υλικών αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί τσιμέντο πόρτλαντ (OPC), τσιμέντο υψηλής περιεκτικότητας σε αργίλιο (HAC), ή γύψος (ανυδρίτης). Το τελευταίο δίνει υποστρώματα με πολύ μικρή έως αμελητέα τάση συρρίκνωσης. Ο χρόνος πήξης – ωρίμανσης (walk over – time) ποικίλει. Αυτό συνήθως καθορίζεται από τις εκάστοτε απαιτήσεις στο έργο. Όσο πιο σύντομος πρέπει να είναι ο χρόνος πήξης – ωρίμανσης και όσο πιο παχύ είναι το εφαρμοζόμενο υπόστρωμα, τόσο πιο περίπλοκος και ακριβός θα είναι ο τύπος του κονιάματος. Στο εμπόριο αυτή τη στιγμή κυκλοφορούν αυτοεπιπεδούμενα δάπεδα τροποποιημένα με πολυμερή, συσκευασμένα στη μορφή ξηρών κονιαμάτων (dry mix mortars).

Από τον ΕΛΟΤ έχουν τεθεί σε ισχύ εναρμονισμένες προδιαγραφές που καλύπτουν τα δάπεδα διαφόρων συνδετικών υλικών. Μέσα στο 2005 τέθηκαν σε ισχύ προδιαγραφές για δάπεδα με βασικό συνδετικό υλικό το θεικό Ασβέστιο (ΕΛΟΤ EN 13454-01/2005).

Ο ανυδρίτης που παράγεται από την διεργασία παραγωγής του υδροφορικού οξέος είναι σχετικά χονδρόκοκκος, έχει pH ~3 και εμφανίζει πάρα πολύ αργό ρυθμό ενυδάτωσης. Για την ενεργοποίηση παρόμοιων ανυδριτών και την επιτάχυνση της ενυδάτωσης τους έχουν προταθεί μια σειρά από χημικούς ενεργοποιητές (J. Otterman, 1942, E. Eipeltauer, 1965, (G. Hamori, 1977, Manjit Singh & Mridul Garg, 2000) οι οποίοι αποτελούνται κυρίως από θειικά άλατα μετάλλων (K, Na, Fe, Al κ.α.). Η ενεργοποίηση του ανυδρίτη λαμβάνει χώρα αφού πρώτα ο ανυδρίτης έχει λειοτριβηθεί και εξουδετερωθεί με κάποιο αλκαλικό μέσο (π.χ. λειοτριβημένο ασβεστόλιθο CaCO_3). Ο μηχανισμός που προτείνεται για την ενεργοποίηση του ανυδρίτη και την μετατροπή του σε γύψο περιλαμβάνει τρία στάδια. Διάλυσης του ανυδρίτη, Δημιουργία ενεργών κέντρων, Ανάπτυξης των κρυστάλλων της γύψου (Manjit Singh & M. Garg, 1995), (N. B. Singh, 2005).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ενεργοποίηση κατάλληλα προετοιμασμένου απορρίμματος με διάφορους ενεργοποιητές και το τελικό προϊόν χαρακτηρίστηκε από πλευράς ιδιοτήτων. Η συμπεριφορά των μιγμάτων ενεργοποιημένης φθοριογύψου-νερού αξιολογήθηκε ως προς τον χρόνο πήξης, τη ρευστότητα, την αντοχή σε κάμψη – θλίψη κάτω από την επίδραση διαφόρων παραγόντων. Στην συνέχεια αναπτύχθηκαν συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων με βάση τον ανυδρίτη και την προσθήκη κατάλληλων ρευστοποιητών και αδρανών υλικών. Παράλληλα αναπτύχθηκαν συνθέσεις οι οποίες ενσωματώνουν ιπτάμενη τέφρα και περλιτικές απορρίψεις, ως υποκατάστατα των αδρανών υλικών.

2.0 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Χαρακτηρισμός βιομηχανικών παραπροϊόντων

Οι χημικές αναλύσεις της φθοριογύψου, της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας και του περλιτικού απορρίμματος (πίνακας 1) έγιναν με την χρήση φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης φλόγας (Varian AA280FS) μετά από την διαλυτοποίηση του υλικού σε μίγμα οξέων.

Πίνακας 1: Χημική ανάλυση βιομηχανικών παραπροϊόντων (σύσταση % κ.β.)

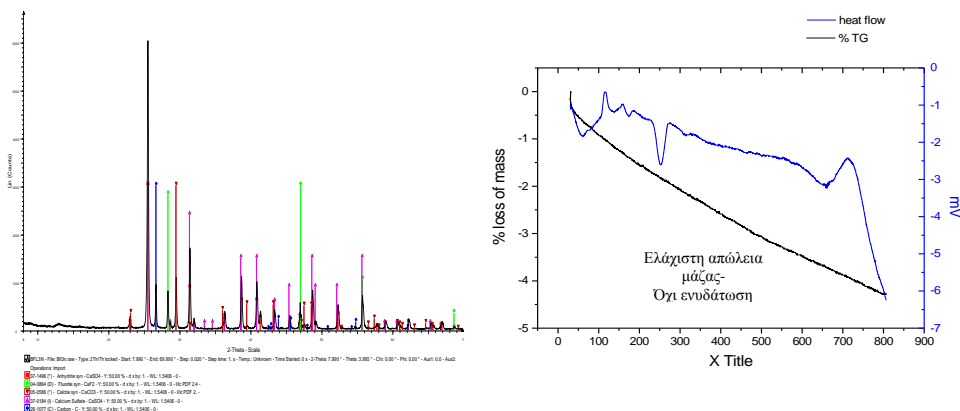
| Υλικό | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₄ ²⁻ | LOI |
|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| 1 | 0,50 | 0,86 | 38,37 | 0,23 | 0,86 | 0,32 | 0,18 | 39,20 | 2,88 |
| 2 | 28,75 | 16,10 | 26,63 | 1,37 | 12,27 | 1,60 | 0,34 | 7,79 | 4,00 |
| 3 | 74,59 | 13,10 | 1,56 | 0,24 | 1,12 | 2,22 | 3,27 | - | 3,00 |

1: Φθοριογύψος, 2:Ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, 3: Περλιτικό απόρριμμα

Η ορυκτολογική μελέτη του ανυδρίτη και των προϊόντων ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκε με την χρήση περίθλασης ακτίνων X (περιθλασίμετρο Siemens D500). Από την εξέταση της ορυκτολογικής ανάλυσης (Σχήμα 2) προκύπτει ότι το υλικό αποτελείται ως επί το πλείστον από άνυδρο θειικό ασβέστιο (ανυδρίτης) και ποσότητα φθοριούχου ασβεστίου (Φθορίτης CaF₂) ως αποτέλεσμα της συγκεκριμένης βιομηχανικής διεργασίας. Υπάρχουν επίσης και ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου (calcite, CaCO₃)

προερχόμενου από την προσθήκη ασβεστόλιθου στον χώρο απόθεσης της φθοριογύψου για την εξουδετέρωση της οξύτητας του υλικού.

Οι θερμο-βαρτομετρικές αναλύσεις έγιναν με συσκευή TG-DTA της εταιρείας Setaram, μοντέλο TGA-92. Τα αποτελέσματα της θερμοβαρτομετρικής (TG-DTA) ανάλυσης (σχήμα 3) αποδεικνύουν την απουσία ένυδρης φάσης στο υλικό καθώς εμφανίζεται ελάχιστη απώλεια μάζας κατά την θέρμανση και πολύ μικρές μεταβολές στην ενθαλπία.



Σχήμα 2: Ορυκτολογική ανάλυση ανυδρίτη

Σχήμα 3: Ανάλυση TG-DTA ανυδρίτη

2.2 Ανάπτυξη και μελέτη συνθέσεων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων

Παρασκευάστηκαν μίγματα ενεργοποιημένου ανυδρίτη-νερού-αδρανών για τον έλεγχο της συμπεριφοράς του υλικού ως προς την ενυδάτωση. Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως ενεργοποιητής μίγμα 1:1 αλάτων K_2SO_4 και Na_2SO_4 . Σε σχετική εργασία (Μπακέας κ.ά., 2005) αναφέρεται ότι το συγκεκριμένο μίγμα σε ποσοστό 1,5% ως προς το βάρος του ανυδρίτη έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα.

Για την δημιουργία των αναμιγμάτων χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό αναμκτήριο 10lt και η διαδικασία της ανάμιξης των υλικών είχε ως εξής: αρχικά προστίθεται στο δοχείο ανάμιξης το νερό με τον ενεργοποιητή και κατόπιν με συνεχή ανάδευση σε χαμηλή ταχύτητα (~150στρ/min) προστίθεται ο ανυδρίτης μαζί με την ποσότητα του ρευστοποιητή μέσα σε χρονικό διάστημα 0,5min. Κατόπιν συνεχίζεται η ανάδευση για άλλα 2,5 min. Ο συνολικός χρόνος ανάμιξης σε κάθε περίπτωση ήτο 3 min.

Οι αντοχές μετρήθηκαν σε πρισματικά δοκίμια 4x4x16cm με συσκευή αντοχής σε θλίψη Toni Technik Toninorm Series Δεν χρησιμοποιήθηκε συσκευή συμπύκνωσης των δοκιμίων κατά την χύτευση..

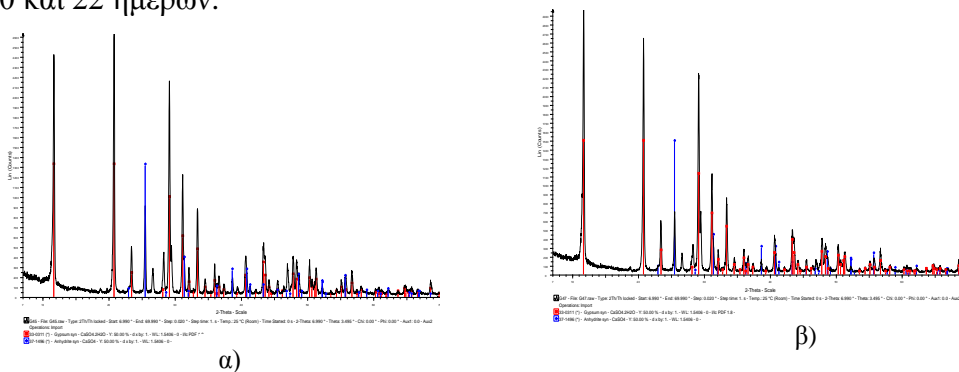
Οι χρόνοι πήξης μετρήθηκαν με την συσκευή Vicat σύμφωνα με την διαδικασία που ακολουθείται στις δοκιμές των τσιμεντών (ΕΛΟΤ EN 196). Η μέτρηση της εξάπλωσης έγινε με κυλινδρικό κώνο διαμέτρου κάτω βάσης 10cm και πάνω βάσης 7cm. Το ύψος του κώνου ήταν 7cm.

Στην συνέχεια αναπτύχθηκαν συνθέσεις που περιείχαν ενεργοποιημένη φθοριογύψο σε συνδυασμό με την χρήση αδρανών πυριτικής και ασβεστολιθικής σύστασης. Τέλος αναπτύχθηκαν συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων με την αντικατάσταση των αδρανών από ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας και απορρίμματα περλίτη.

3.0 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ενεργοποίηση ανυδρίτη

Στο σχήμα 4 εμφανίζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις μιγμάτων που ενεργοποιήθηκαν με την προσθήκη K_2SO_4 , (1,5%) σε χρονικά διαστήματα 10 και 22 ημερών.

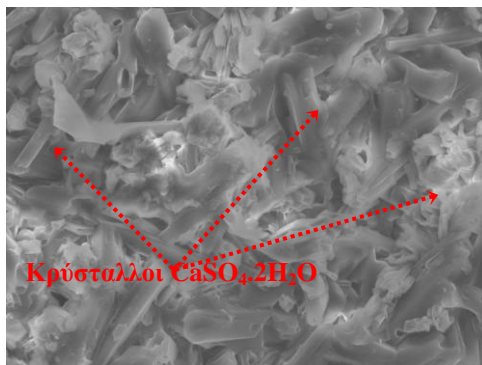


Σχήμα 4:ορυκτολογική ανάλυση ενεργοποιημένου ανυδρίτη ηλικίας: α)10 ημερών, β) 22 ημερών

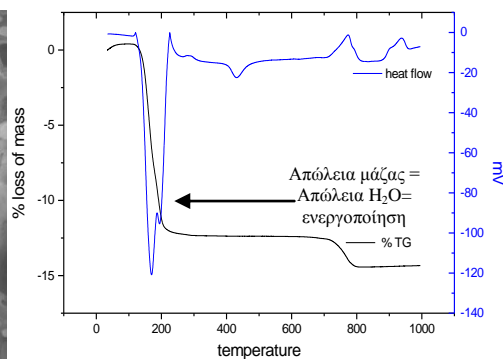
Όπως φαίνεται από τις σχηματιζόμενες ορυκτολογικές φάσεις, κατά την εξέλιξη της ενυδάτωσης, έχει επιτευχθεί η ενεργοποίηση του ανυδρίτη καθώς σχηματίζεται γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), μια διαδικασία η οποία εξελίσσεται με το πέρασμα του χρόνου. Είναι εμφανής η μείωση με τον χρόνο της έντασης των κορυφών του ανυδρίτη με παράλληλη αύξηση αυτών της γύψου. Η ενεργοποίηση εξελίσσεται μέσω της ανάπτυξης διπλού

άλατος συνγενίτη $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ως ενδιάμεσου προϊόντος για την ενυδάτωση του ανυδρίτη (σχήμα 5).

Ο σχηματισμός της φάσης της γύψου αποδεικνύεται και από την σύγκριση των αποτελεσμάτων της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στο αρχικό υλικό και στο ενεργοποιημένο με K_2SO_4 , 1,5%, στις αντίστοιχες ηλικίες (σχήματα 3 και 6 αντίστοιχα). Στην θερμοκρασία των $170^\circ C$ παρουσιάζεται απώλεια μάζας συνοδευόμενη από ενδόθερμη αντίδραση μετατροπής της γύψου σε ημιυδρίτη (Βασανίτης) ενώ στους $190^\circ C$ ακολουθεί η μετατροπή του Βασανίτη σε ανυδρίτη (III) Στους $400^\circ C$ γίνεται η μετατροπή του ανυδρίτη $CaSO_4(III)$ στον αδιάλυτο στο νερό ανυδρίτη $CaSO_4(II)$ χωρίς απώλεια μάζας.



Σχήμα 5: Ενεργοποιημένος ανυδρίτης (SEM)



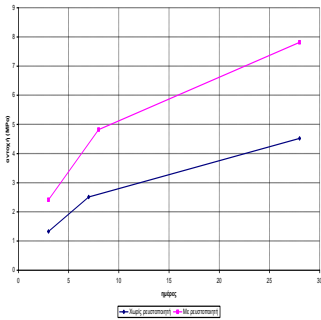
Σχήμα 6: Θερμική – Βαρυτομετρική ανάλυση ενεργοποιημένου υλικού 10 ημερών

3.2 Ανάπτυξη συνθέσεων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων με βάση τον ανυδρίτη

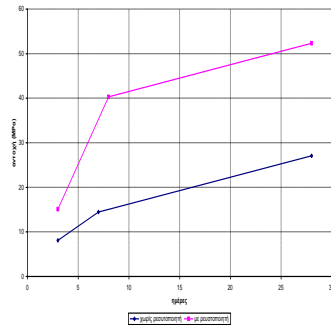
Αρχικά πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη συνθέσεων με ανυδρίτη και νερό με προσθήκη μόνο του μίγματος των ενεργοποιητών (Πίνακας 2, σύνθεση 1). Στην συνέχεια μελετήθηκε η προσθήκη ρευστοποιητή σε μίγμα ενεργοποιημένο με $K_2SO_4 - Na_2SO_4$ (1:1) (Πίνακας 2, σύνθεση 2). Πρόκειται για εμπορικό ρευστοποιητή με βασικό ενεργό συστατικό σουλφονομένο μελαμινικό πολυμερές. Προέκυψε σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε νερό με ταυτόχρονη μεγάλη αύξηση της ρευστότητας του νωπού μίγματος (εξάπλωση $>30cm$). Για περιεκτικότητα νερού 24% με την προσθήκη του ρευστοποιητή η εξάπλωση ήτο 30cm σε αντίθεση με την εξάπλωση των 20-25cm που μετρήθηκε για περιεκτικότητα νερού 37,5%

αλλά χωρίς ρευστοποιητή. Οι αντοχές που παρατηρήθηκαν ήταν σημαντικά υψηλότερες (Πίνακας 3, Σχήματα 7, 8). Παράλληλα μειώθηκε ο χρόνος πήξης του παραγόμενου μίγματος. Τα μίγματα δεν εμφάνιζαν σημάδια απόμειξης και εξίδρωσης χωρίς εμφάνιση ατελειών και εμφανών πόρων και λεία, ομαλή επιφάνεια

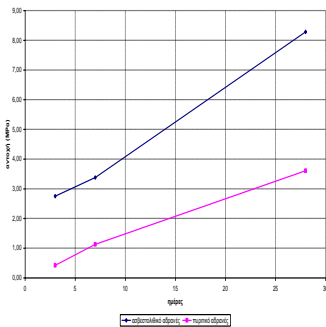
Ακολούθησε η ανάπτυξη σύνθεσης αυτοεπιπεδούμενου δαπέδου με προσθήκη λεπτομερούς αδρανούς υλικού σε μίγματα ανυδρίτη. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μείωση των προβλημάτων συρρίκνωσης που εμφανίζουν τα υλικά αυτά κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αδρανούς στη συμπεριφορά του υλικού με την προσθήκη ασβεστολιθικής και πυριτικής άμμου (Πίνακας 2, σύνθεση 3 και 4). Η κοκκομετρική διαβάθμιση της άμμου ήταν $< 2\text{mm}$. Η προσθήκη αδρανούς είχε ως αποτέλεσμα την απαίτηση για αύξηση του ποσοστού των ενεργοποιητών στο μίγμα ώστε να επιτευχθούν αντοχές (Πίνακας 3, σχήματα 9, 10) συγκρίσιμες με τις προηγούμενες.



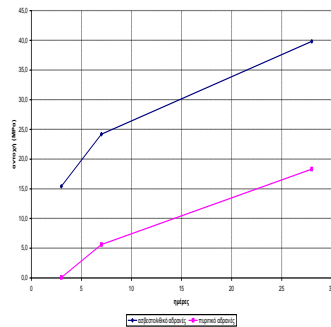
Σχήμα 7: Μεταβολή της αντοχής σε κάμψη με προσθήκη ρευστοποιητή



Σχήμα 8: Μεταβολή της αντοχής σε θλίψη με προσθήκη ρευστοποιητή



Σχήμα 9: Μεταβολή της αντοχής σε κάμψη με την προσθήκη αδρανούς



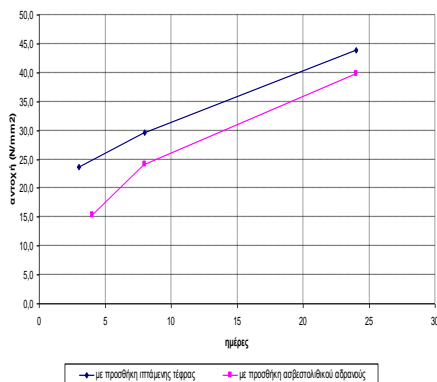
Σχήμα 10: Μεταβολή της αντοχής σε θλίψη με την προσθήκη αδρανούς

(πίνακας 4). Το μειονέκτημα σε αυτή την περίπτωση ήταν η σχετικά πιο αργή ανάπτυξη των αντοχών των μιγμάτων καθώς επίσης και η ελαφρά απόμιξη που παρουσιάστηκε κυρίως με το πυριτικό αδρανές.

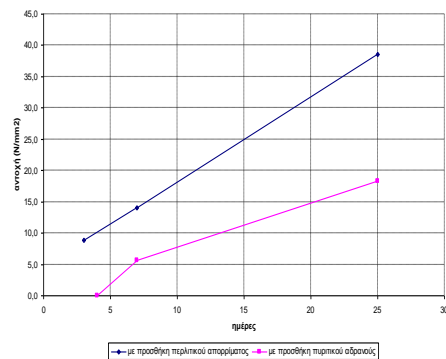
3.3 Ανάπτυξη συνθέσεων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων με βάση τον ανυδρίτη και συνδυασμό άλλων βιομηχανικών παραπροϊόντων

Μελετήθηκε η αντικατάσταση της χρήσης αδρανών υλικών με την προσθήκη άλλων βιομηχανικών παραπροϊόντων, στις συνθέσεις που αναπτύχθηκαν. Τα παραπροϊόντα αυτά είναι η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται στις εγκαταστάσεις της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα και περλιτικά απορρίμματα που παράγονται από την S&B. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας έγινε σε αντικατάσταση του ασβεστολιθικού αδρανούς (λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του συγκεκριμένου υλικού σε $\text{CaO} \approx 40\%$ κ.β.) (Πίνακας 2, σύνθεση 5). Παράλληλα η προσθήκη περλιτικών απορρίψεων έγινε ως αντικατάσταση του πυριτικού αδρανούς στην αντίστοιχη σύνθεση αυτοεπιπεδούμενου δαπέδου (Πίνακας 2, σύνθεση 6).

Τα αποτελέσματα των συνθέσεων αυτών ως προς τις αντοχές των πρισματικών δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου ωρίμανσης ως την ηλικία των 28 ημερών παρουσιάζονται στον πίνακα 3 και τα σχήματα 11 και 12 αντίστοιχα.



Σχήμα 11: Μεταβολή της αντοχής σε θλίψη με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας



Σχήμα 12: Μεταβολή της αντοχής σε θλίψη με την προσθήκη περλιτικού απορρίμματος

Πίνακας 2: συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων. Τα ποσοστά αναφέρονται σε % κ.β. σύσταση

| Σύνθεση Συστατικό | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ανυδρίτης | 72,00 | 78,00 | 55,00 | 55,00 | 52,00 | 55,00 |
| Νερό | 27,00 | 20,00 | 20,00 | 19,60 | 26,60 | 19,40 |
| Ρευστοποιητής | x | 0,80 | 0,50 | 0,80 | 0,50 | 0,80 |
| Ενεργοποιητής | 1 | 1,20 | 1,60 | 1,00 | 1,50 | 1,20 |
| Ασβεστολιθικό αδρανές | x | x | 24,50 | x | x | x |
| Πυριτικό αδρανές | x | x | x | 23,60 | x | x |
| Ιπτάμενη τέφρα | x | x | x | x | 20,00 | x |
| Περλιτικό απόρριμμα | x | x | x | x | x | 23,60 |

Σε όλες τις περιπτώσεις τα μίγματα δεν εμφάνισαν σημεία απόμιξης ή εξίδρωσης. Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στην σύνθεση 5 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των αντοχών εν συγκρίσει με αυτές που λαμβάνονται με την χρήση ασβεστολιθικού αδρανούς. Παράλληλα το μίγμα δεν παρουσίασε απόμιξη ενώ μειώθηκε ο χρόνος πήξης του. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που επίσης απορρέει από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας είναι η δυνατότητα χρήσης του υλικού αυτού και για την εξουδετέρωση της οξύτητας του ανυδρίτη. Τέλος φαίνεται ότι η χρήση ιπτάμενης τέφρας έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγάλων πρώιμων αντοχών γεγονός πολύ σημαντικό για τις συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων. Η προσθήκη περλιτικής απόρριψης σε αντικατάσταση του πυριτικού αδρανούς στη σύνθεση 6 έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα. Παρατηρήθηκε αύξηση των αντοχών ενώ παράλληλα δεν υπάρχουν τα προβλήματα απόμιξης που εμφανίστηκαν με την χρήση πυριτικού αδρανούς.

Πίνακας 3: Αντοχές συνθέσεων αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων

| Αντοχή Σύνθεση | Αντοχή σε κάμψη (MPa) | | | Αντοχή σε θλίψη (MPa) | | |
|-------------------|-----------------------|----------|-----------|-----------------------|----------|-----------|
| | 3 ημερών | 7 ημερών | 28 ημερών | 3 ημερών | 7 ημερών | 28 ημερών |
| 1 | 1,73 | 3 | 5,88 | 10,55 | 22,35 | 46,90 |
| 2 | 2,41 | 4,82 | 7,81 | 15,10 | 40,30 | 52,30 |
| 3 | 2,75 | 3,38 | 8,25 | 15,40 | 24,20 | 39,80 |
| 4 | 0,42 | 1,13 | 3,61 | 0,10 | 5,60 | 18,30 |
| 5 | 4,79 | 6,02 | 8,76 | 2,36 | 29,60 | 43,90 |
| 6 | 1,39 | 2,32 | 6,64 | 8,90 | 14,00 | 38,60 |

Πίνακας 4: Ρεολογικά χαρακτηριστικά αυτοεπιπεδούμενων συνθέσεων

| Σύνθεση | Εξάπλωση (cm) | Χρόνος πήξης (min) | |
|---------|---------------|--------------------|-------------|
| | | Αρχή πήξης | Τέλος πήξης |
| 1 | 20-25 | 165 | 270 |
| 2 | 30 | 150 | 260 |
| 3 | 33 | 160 | 280 |
| 4 | 32 | 490 | 820 |
| 5 | 35 | 110 | 190 |
| 6 | 34 | 450 | 780 |

4.0 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα εργασία προκύπτει ότι είναι δυνατή η χρησιμοποίηση της φθοριογύψου, για την παραγωγή αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων.

- Η ενεργοποίηση του ανυδρίτη είναι δυνατή με την βοήθεια κατάλληλων ενεργοποιητών, κυρίως θεικών αλάτων. Ο μετασχηματισμός του ανυδρίτη σε γύψο μπορεί να αποδοθεί σε ένα μηχανισμό διάλυσης-δημιουργίας ενεργών κέντρων-δημιουργίας γύψου μέσω του σχηματισμού του ενδιάμεσου άλατος του συνγενίτη.
- Με την προσθήκη ρευστοποιητή έχουμε ανάπτυξη των αντοχών του μίγματος με ταυτόχρονη σημαντική αύξηση της ρευστότητας.
- Τα μίγματα δεν εμφανίζουν σημάδια απόμιξης ή εξίδρωσης και παράλληλα έχουν λεία και ομαλή επιφάνεια.
- Η προσθήκη αδρανών στο μίγμα είναι δυνατή αλλά με κατάλληλη αύξηση του ποσοστού των ενεργοποιητών.
- Η αντικατάσταση αδρανών από ιπτάμενη τέφρα και περλιτικές απορρίψεις στις συνθέσεις αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικών με ιδιαίτερα αυξημένες μηχανικές αντοχές. Θα πρέπει να ελεγχθεί η πιθανή απόμιξη με την προσθήκη κάποιου σταθεροποιητή (stabilizer).
- Η παρούσα εργασία αποδεικνύει ότι η αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων σε προϊόντα αυξημένης προστιθέμενης αξίας είναι πρακτικά εφικτή. Με τον τρόπο αυτό εξυπηρετούνται τα οικονομικά και κοινωνικά κριτήρια για μια βιώσιμη ανάπτυξη μέσω πράσινων τεχνολογιών.

5.0 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

H. Olmez, E. Erden, The effect of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of Portland and trash cement, *Cement & Concrete research*, 19 (1989) 377-384.

H. Badowska, E Osiecka, B. Majewski, Utilization of phosphogypsum wastes in plaster production, *Colloq Int Sous-Prod Dechets Genie Civ (C.R.)* 1 (1978) 187-192

Manjit Singh, Utilization of by-product phosphogypsum for building materials, *Building research Note No9*, CBRI Publication, Roorkee, India, 1998.

Manjit Singh, M. Garg, Investigation of a durable gypsum binder for building materials, *Constr. Build Materials* 6 (1992) 52-56

J. Otterman, *Anhydrite Building Materials*, Verlag Technik, Berlin 1942

E. Eipeltauer, *Rev Mater Constr Trav Publics* 601 (1965) 445 – 449.

G. Hamori, in : M. Murat, M. Facaoult (Eds), *Proc. Int RILEM Symp, Calcium Sulphate and Derived Materials*, Saint Remy- Les Chevreuse 1977

Manjit Singh, Mridul Garg, Making of anhydrite cement from waste gypsum, *Cement and Concrete research*, 30(2000) 571 – 577.

Manjit Singh, M. Garg, Activation of Gypsum Anhydrite – Slag Mixtures, *Cement & Concrete Research*, Vol 25, No2, (1995) 332-338

N. B. Singh, The Activation Effect of K_2SO_4 on the hydration of Gypsum anhydrite, $CaSO_4(II)$, *J Cer. Amer. Soc.* 88[1], 196-201 (2005)

Faical Rais, Ahmed Jelidi, Amel Kamoun, Moncef Chaabouni, Michelle Sergeant, Roger Phan-Tan-Luu, Use of an ellipsoidal subregion of interest in the space of mixture components to the optimization of a fluoroanhydrite-based self leveling floor composition, *Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems*.

D. Daligand *Cent. Sci. Tech. Batim. Mag.-France* 94 (1996) 15-19

L. Fruin, M. Sari, U.S. Patent, 5,9,10,215 (1999)

M. Conroy, U.S. Patent 5, 378, 279,(1995)

ΕΛΟΤ EN 13454-01/ 2005-03-11, Συνδετικά, σύνθετα συνδετικά και βιομηχανικώς παραγόμενα μίγματα για επικαλύψεις δαπέδων βασιζόμενα στο θειικό ασβέστιο - Μέρος 1: Ορισμοί και Απαιτήσεις.

ΕΛΟΤ EN 13454-02/ 2005-01-05, Συνδετικά, σύνθετα συνδετικά και βιομηχανικώς παραγόμενα μίγματα για επικαλύψεις δαπέδων βασιζόμενα στο θειικό ασβέστιο - Μέρος 1: Μέθοδοι Δοκιμής.

Μπακέας Ε., Παπανδρέου Α., Στουρνάρας Κ., Ενεργοποίηση απορριμμάτων $CaSO_4$ για την παραγωγή αυτοεπιπεδούμενων δαπέδων, Πρακτικά 4^{ου} Πανελληνίου συνεδρίου Ελληνικής Κεραμικής Εταιρίας, ΕΜΠ, Αθήνα, 8,9 Δεκεμβρίου 2005