

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΦΛΟΙΟΥ ΡΥΖΙΟΥ (ΤΦΡ) ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Στυλιανός Κ Αντίοχος

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ.

Χρίστος- Τριαντάφυλλος Γκαλμπένης

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ.

Μανόλης Τσίμας

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ.

Δέσποινα Φίλη

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ.

Ευάγγελος Παπαδάκης

Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αθανασία Κυρίτση

Agrino, ΕΥ.ΓΕ Πιστιόλας Α.Ε., Τμήμα R&D

Σταμάτης Τσίμας

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ.

Λέξεις κλειδιά: Τέφρα φλοιού ρυζιού, Συμπληρωματικό υδραυλικό υλικό, Ποζολανικότητα, Σύνθετα τσιμέντα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Είναι γνωστή πλέον η τάση της αγοράς για ανεύρεση νέων, φιλικών προς το περιβάλλον και τεχνολογικά βιώσιμων τρόπων, προκειμένου να μειωθεί τόσο το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της ενεργειακά επιβαρυνμένης παραγωγικής διαδικασίας δομικών υλικών (προτίστως τσιμέντου και σκυροδέματος), όσο και το κόστος αυτής, χωρίς να επηρεαστεί (και κατά το δυνατόν να αναβαθμιστεί) η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Ένας από τους τρόπους αυτούς είναι η μερική αντικατάσταση τσιμέντου από βιομηχανικά παραπροϊόντα με ποζολανικές ιδιότητες, με τα τελευταία να δρουν ως συμπληρωματικά υδραυλικά υλικά (SCMs). Πέρα από τα ευρέως γνωστά υλικά (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, κτλ.), αυτή την περίοδο αξιολογείται στα πλαίσια του προγράμματος “Ανταγωνιστικότητα” της ΓΓΕΤ η τέφρα φλοιού ρυζιού (ΤΦΡ) που παράγεται στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας Agrino ως συνείσακτο σε διμερή συστήματα με τσιμέντο όπου η αντικατάσταση της βασικής πρώτης ύλης έφτασε και το 30% κ.β. Οι τεχνικές αξιολόγησης που

χρησιμοποιήθηκαν (εκτίμηση ποζολανικού δυναμικού, μέτρηση θλιπτικής αντοχής, κέρδος θλιπτικής αντοχής, προσδιορισμός της δεσμευμένης υδρασβέστου), πιστοποιούν την δυναμική του εξεταζόμενου υλικού να δράσει ως SCM και επιπλέον ενισχύουν την πεποίθηση πως πυριτικά υαλώδη υλικά μπορούν – και πρέπει – να αποτελούν σταθερή εφοδιαστική πηγή του κατασκευαστικού τομέα.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τέφρα φλοιών ρυζιού (ΤΦΡ) είναι το στερεό υπόλοιπο της καύσης των φλοιών ρυζιού, διεργασία η οποία γίνεται από την γεωργική βιομηχανία για ενεργειακούς λόγους (παραγωγή θερμότητας, ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας). Κατά τη διάρκεια της παραγωγικής τους διαδικασίας, τα εργοστάσια ρυζιού συγκεντρώνουν τα απορρίμματα τους (φλοιός ρυζιού) και τα ενσωματώνουν στη γραμμή παραγωγής τους με στόχο την καύση του προς εκμετάλλευση της θερμογόνου αξίας του.

Χρησιμοποιώντας διαφορετικής φιλοσοφίας δοκιμές έχει διαπιστωθεί πως η ΤΦΡ παρουσιάζει σημαντικό ποζολανικό δυναμικό, ο τρόπος ωστόσο με τον οποίο εκδηλώνεται η δράση αυτή επηρεάζεται σαφώς από τα συνολικότερα χαρακτηριστικά του υλικού. Η πιο πρόσφατη εργασία που ασχολήθηκε με το θέμα αυτό είναι αυτή του Agarwal [1] ο οποίος μέτρησε το επιταχυνόμενο ποζολανικό δυναμικό συμπληρωματικών υδραυλικών υλικών, ανάμεσα στα οποία και ΤΦΡ διαφορετική λεπτότητας και περιεχόμενου άκαυστου άνθρακα. Διαπιστώθηκε πως η ΤΦΡ όπως αυτή παρελήφθη από το εργοστάσιο παραγωγής (as-received ash) επέδειξε 16% λιγότερη δραστηριότητα από τα επιμέρους λεπτότερα κοκκομετρικά κλάσματα της. Επιβεβαιώθηκε έτσι η χρόνια διαπίστωση πως η RHA είναι ένα εξαιρετικά δραστικό ποζολανικό υλικό εξαιτίας της μικροπορώδους φύσης της και της υψηλής ειδικής επιφάνειας της επιπλέον βέβαια του πλούσιου πυριτικού της ιστού [2-4].

Εξίσου σημαντικές είναι οι συνεισφορές των Feng et al. [5] και Sugita[6] οι οποίοι αναφέρθηκαν στις ποζολανικές ιδιότητες του RHA μετά την προκατεργασία αυτού με HCl. Η αξία των εργασιών αυτών εντοπίζεται πρωτίστως στο γεγονός πως μελετήθηκαν παράλληλα τρεις διαφορετικές μέθοδοι (η ανάπτυξη θερμότητας του τσιμέντου, το περιεχόμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σύνθετων με RHA κονιαμάτων και τέλος η κατανομή των πόρων) για την εκτίμηση του ποζολανικού δυναμικού του υλικού.

Αναφορικά με την χρήση της ΤΦΡ σε σύνθετα δομικά συστήματα, οι πρώτες απόπειρες είναι αυτές του Mehta. Οι κλασικές πλέον δουλειές του ερευνητή[2,7], αποτέλεσαν την πρώτη ένδειξη πως η εισαγωγή από 30-50% ΤΦΡ ως μερικού υποκατάστατου του τσιμέντου οδηγεί σε ανάλογη ή και

ακόμη μεγαλύτερη αντοχή με αυτήν του δοκιμίου αναφοράς. Τα ποσοστά ένταξης της ΤΦΡ στο τσιμέντο έχουν φτάσει και το 70%, γεγονός που κατέδειξε το δυναμικό της ποζολάνης αλλά και την αναγκαιότητα για ειδική προ-κατεργασία αυτής για τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα. Στα πλαίσια της εργασίας αξιολογείται για πρώτη φορά η δυνατότητα χρησιμοποίησης της Ελληνικής ΤΦΡ - που προκύπτει ως παραπροϊόν στις εγκαταστάσεις της εταιρίας 'Agrino' – ως συμπληρωματικού υδραυλικού υλικού σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Από την αξιολόγηση 13 συνολικά δειγμάτων – με βασικά κριτήρια την προέλευση, την περιεκτικότητα τους σε ενεργό SiO_2 , την υαλώδη φάση και τον περιεχόμενο άκαυστο άνθρακα (όπως αυτός εκφράστηκε μέσω της μέτρησης της απώλειας πύρωσης), επιλέχθηκαν για τον βασικό πειραματισμό 2 (τα ΤΦΡ8 και ΤΦΡ12) από τα εργοστάσια της εταιρίας 'Agrino' στην Θεσσαλονίκη και το Αγρίνιο αντίστοιχα. Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Διαπιστώνεται η διαφοροποίηση των υλικών στα ενεργά τους συστατικά, καθώς και οι κανονικές τιμές LOI (για τα δεδομένα της ΤΦΡ) γεγονός που – σε μια αρχική προσέγγιση – επιτρέπει την ενσωμάτωσή τους σε δομικά συστήματα χωρίς να εγκυμονεί υψηλός κίνδυνος διόγκωσης του τελικού προϊόντος. Αντίστοιχα στοιχεία δίνονται και για το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε (τύπου CEM I42,5) στον πειραματισμό (συμβολίζεται με C στον Πίνακα 1).

Αμφότερες ΤΦΡ αναλύθηκαν αφού προηγουμένα κατεργάστηκαν για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα σε εργαστηριακό τριβέα. Αντίστοιχα, της ενσωμάτωσής τους στα σύνθετα συστήματα με το τσιμέντο προηγήθηκε άλεσης σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο, διάρκειας 5 min. με βασικό στόχο την επίτευξη παρόμοιας κοκκομετρικής κατανομής. Αυτό επιδιώχθηκε προκειμένου να διερευνηθεί πρωτίστως η επίδραση των ενεργών τους συστατικών, κυρίως δηλαδή της περιεκτικότητας τους σε άμορφη πυριτία. Η επίτευξη του στόχου πιστοποιείται από τις σχεδόν ταυτόσημες τιμές των παραμέτρων R_{45} και BF που παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 1. Σε αυτήν την λεπτότητα και παράλληλα με την προετοιμασία των σύνθετων τσιμέντων, εκτιμήθηκε το ποζολανικό τους δυναμικό με την χρήση της δοκιμής Fratini. Η εν λόγω δοκιμή αξιολογεί την συμπεριφορά της ποζολάνης σε συστήματα σύνθετων τσιμέντων (αντικατάσταση της τάξης 10%, 20% και 30% του τσιμέντου εφαρμόστηκε) με τα συστήματα να ενυδατώνονται υπό θερμοκρασία 40°C και RH 100% για 8 ημέρες. Στο τέλος της δοκιμαστικής περιόδου, το διάλυμα αναλύεται ως προς την

περιεκτικότητα του σε Ca και OH⁻ προκειμένου να γίνουν συγκρίσεις με την καμπύλη αναφοράς (διαλυτότητας) του Ca(OH)₂.

Πίνακας 1 – Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες πρώτων υλών

	C	TΦP8	TΦP12
SiO ₂	20,28	89,46	93,15
SiO ₂ (re)	-	52,40	59,15
CaO	65,01	1,18	0,82
Al ₂ O ₃	4,75	0,27	0,21
Fe ₂ O ₃	3,76	0,43	0,33
MgO	1,61	0,55	0,26
Na ₂ O	0,32	0,47	0,25
K ₂ O	0,20	1,62	0,82
ZnO	-	<0,001	<0,001
MnO	-	0,12	0,08
CuO	-	0,04	0,10
LOI	2,31	4,06	5,61
IR	0,18	41,33	36,29
GC	-	58,67	63,71
SG	3,13	2,16	2,18
R ₄₅	-	29,72	27,18
BF (cm ² /g)	3800	3820	3930

SiO₂ (re) – Ενεργό SiO₂ όπως αυτό προσδιορίστηκε κατά EN450-1

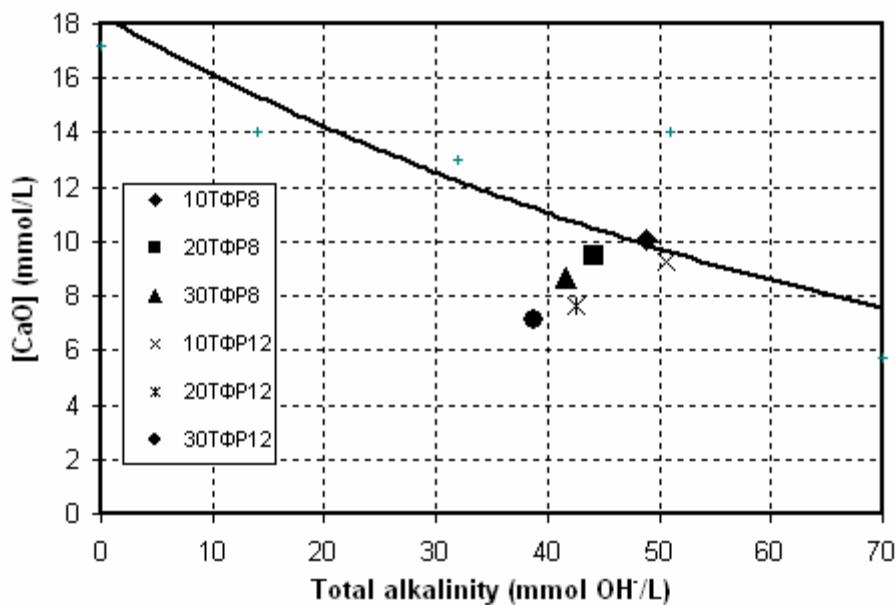
IR – Αδιάλυτο υπόλειμμα (EN450-1), GC – Περιεκτικότητα υαλώδους φάσης (κατά RILEM TC FAB67), SG – Ειδικό βάρος, R₄₅ – Υπόλειμμα στο κόσκινο των 45 μm, BF – Ειδική επιφάνεια κατά Blaine.

Η επιρροή των δύο τεφρών στην εξέλιξη των μηχανικών αντοχών του τσιμέντου μελετήθηκε σε δοκίμια κονιαμάτων ακολουθώντας πιστά διαδικασίες που περιγράφονται σε προηγούμενες εργασίες (cementitious materials-to-sand ratio 1:3 και W/C_M 0.5) [8,9]. Πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση τσιμέντου σε ποσοστό κ.β. έως και 30% και τα δοκίμια έσπασαν μετά από 1,2,7,28 και 90 ημέρες ενυδάτωσης. Παρασκευάστηκε επίσης δοκίμιο αναφοράς μόνο με τσιμέντο (control) για συγκριτικούς λόγους. Τέλος, ο ρυθμός εξέλιξης της ποζολανικής δράσης των ΤΦP μετρήθηκε με την χρήση θερμικής ανάλυσης (Mettler STARe 851/1600 TG/SDTA) σε δείγματα παστών που παρασκευάστηκαν με ανάλογο τρόπο με αυτόν των κονιαμάτων και η ενυδάτωση τους διακόπηκε με χρήση οργανικών διαλυτών και παραμονή σε θάλαμο κενού για 24 h.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Εκτίμηση ποζολανικού δυναμικού

Τα αποτελέσματα της δοκιμής Fratini συνοψίζονται στην Εικόνα 1 και για τα τρία ποσοστά αντικατάστασης που εξετάστηκαν. Είναι γνωστό πως κάθε μετρούμενο σημείο που εντοπίζεται κάτω από την καμπύλη κορεσμού του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αποτελεί ένδειξη πως το εξεταζόμενο διάλυμα είναι ακόρεστο σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης του τελευταίου από τα ενεργά συστατικά της ποζολάνης. Προφανώς, όταν το μετρούμενο σημείο βρίσκεται πάνω από την ίδια καμπύλη, προκύπτει πως η παραγωγή $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κατά την ενυδάτωση των στοιχείων του κλίνκερ υπερτερεί της κατανάλωσης του από τα δραστικά στοιχεία του πρόσθετου υλικού και συνεπώς το τελευταίο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποζολανικό.



Εικόνα 1 – Αποτελέσματα δοκιμής Fratini σε τσιμέντα με συμμετοχή ΤΦΡ8 και ΤΦΡ12

Σύμφωνα με τα παραπάνω και με βάση τα δεδομένα της Εικόνας 1 διαπιστώνεται πως έστω και οριακά, όλα τα μίγματα επέδειξαν ποζολανική συμπεριφορά, με αυτή να καθίσταται ιδιαίτερα εμφανής στα μίγματα όπου η συμμετοχή των ΤΦΡ είναι σημαντική (>10% κ.β. του τσιμέντου). Το μόνο δοκίμιο που βρέθηκε να μην εκδηλώνει σημαντική δράση είναι αυτό με την

μικρή παρουσία της ΤΦΡ8 (10%), η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς του οποίου σε σχέση με το έτερο τσιμέντο με 10% ΤΦΡ12 έγκειται προφανώς στην μειωμένη περιεκτικότητα του σε ενεργό SiO₂.

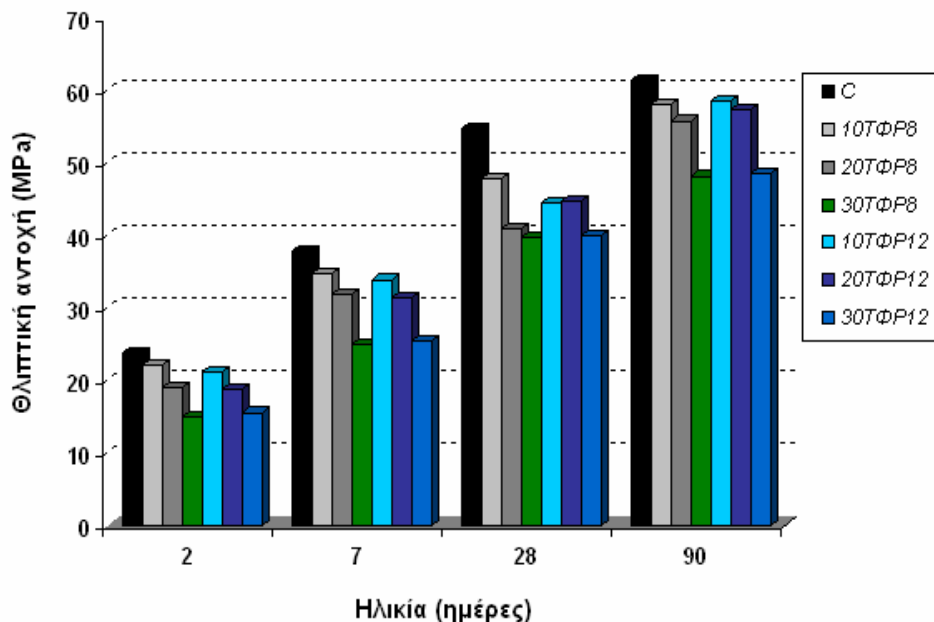
Αντίθετα, τα μίγματα με αυξημένη συμμετοχή ΤΦΡ, εμφανίζουν σημαντική χημική δραστικότητα, με τα δοκίμια της ΤΦΡ12 να υπερτερούν σαφώς των αντίστοιχων με την ΤΦΡ8. Η δραστικότητα της ΤΦΡ12 γίνεται ακόμη σαφέστερη παρατηρώντας πως το δοκίμιο με μικρότερη συμμετοχή ποζολάνης (20% ΤΦΡ12) δεσμεύει μεγαλύτερη ποσότητα Ca από ότι το δοκίμιο με την μεγαλύτερη παρουσία (30%) της τέφρας ΤΦΡ8. Δεδομένου πως η λεπτότητα των δύο τεφρών είναι πρακτικά η ίδια, η αυξημένη ποζολανική δυνατότητα των τσιμέντων με την ΤΦΡ12 θα πρέπει να αποδοθεί στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα αυτής σε ενεργό SiO₂. Σε κάθε περίπτωση, δεδομένου πως η δοκιμή Fratini διεξάγεται υπό ελεγχόμενες – επιταχυνόμενες συνθήκες, τα αποτελέσματα που προκύπτουν δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με ασφάλεια για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της ΤΦΡ, αλλά μόνο ενδεικτικά και κυρίως για συγκριτικούς λόγους της απόδοσης της σε συστήματα που συντηρούνται υπό κανονικές συνθήκες ενυδάτωσης.

3.2 Αντοχή σε θλίψη

Η εξέλιξη της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων συναρτήσει του ποσοστού συμμετοχής της ΤΦΡ και της ηλικίας ενυδάτωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 2. Είναι εμφανές πως κατά την πρώτη εβδομάδα ενυδάτωσης, τα ποζολανικά δοκίμια αναπτύσσουν αντοχή πιο αργά από το δοκίμιο αναφοράς. Σε αυτό το στάδιο, η μείωση των αντοχών των ποζολανικών δοκιμίων είναι ανάλογη της ποσότητας της ΤΦΡ που περιέχεται σε αυτά. Προφανώς η εισαγωγή της ΤΦΡ (στην ελάχιστη κατεργασμένη του μορφή) δεν μπορεί να αντισταθμίσει την συνεισφορά των συστατικών του κλίνκερ τα οποία είναι υπεύθυνα για την ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών. Με το πέρας της πρώτης εβδομάδας, οι αντοχές των δοκιμίων με την περιορισμένη περιεκτικότητα ΤΦΡ8 και ΤΦΡ12 είναι ανταγωνιστικές ως προς το δοκίμιο αναφοράς με τα ποζολανικά κονιάματα να αποδίδουν ανάλογα. Με την εξέλιξη της ενυδάτωσης, παρατηρείται σταδιακή βελτίωση των αντοχών των ποζολανικών δοκιμίων, η οποία γίνεται πιο εμφανής προς το τέλος της διαδικασίας ενυδάτωσης (90 ημέρες), οπότε οι αντοχές τους βελτιώνεται σημαντικά.. Διαφαίνεται πως η σχεδόν ακατέργαστη ΤΦΡ δεν είναι άμεσα διαθέσιμη για αντίδραση και συμβολή στην αντοχή του τσιμέντου αλλά η δραστικότητα του αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο συντήρησης.

Επιχειρώντας μια προσπάθεια σύγκρισης της απόδοσης των δύο τεφρών που αξιοποιήθηκαν, παρατηρείται η πανομοιότυπη συμπεριφορά τους κατά την αρχική περίοδο της ενυδάτωσης (μέχρι και την πρώτη εβδομάδα) ανεξάρτητα από το ποσοστό του τσιμέντου που έχει αντικατασταθεί. Στα

στάδια που ακολουθούν ωστόσο, τα δοκίμια με την ΤΦΡ (πρωτίστως αυτά με σημαντική παρουσία τέφρας) ξεπερνούν με ευκολία (στις 28 ημέρες) την θλιπτική αντοχή των αντίστοιχων δοκιμίων που ενσωματώνουν την ΤΦΡ8, ανωτερότητα που διατηρείται μέχρι και το τέλος της δοκιμής.



Εικόνα 2 – Εξέλιξη θλιπτικών αντοχών σύνθετων με ΤΦΡ τσιμέντων

Δεδομένης της κοινής τους λεπτότητας, η υπεροχή αυτή θα πρέπει να αποδοθεί στο πλεόνασμα της ΤΦΡ12 σε ενεργό SiO_2 . Τα αποτελέσματα αυτά είναι άλλωστε σε συμφωνία με την προκαταρκτική εικόνα που είχε αποκτηθεί από την δοκιμή Fratini, με τα τσιμέντα της ΤΦΡ12 να υπερτερούν σε ποζολανικό δυναμικό σε σχέση με αυτά που προετοιμάστηκαν με την ΤΦΡ8 για όλα τα ποσοστά συμμετοχής της ποζολάνης.

Ένας εναλλακτικός τρόπος για να διαπιστωθεί (και παράλληλα να ποσοτικοποιηθεί) η ακριβής επίδραση των ενεργών συστατικών της κάθε τέφρας στην μηχανική απόδοση των σύνθετων τσιμέντων είναι μέσω του υπολογισμού του παράγοντα SG που εκφράζει το κέρδος σε θλιπτική αντοχή. Ο τελευταίος (Εξ. 1) είναι έτσι εκπεφρασμένος [10] ώστε να παρέχει την συνεισφορά κάθε ΤΦΡ (σε κάθε σύστημα ξεχωριστά) σε κάθε στάδιο της ενυδάτωσης:

$$SG_i = R_i - (R_c \cdot \frac{C_{cem}}{C_{poz}}) \quad (1)$$

όπου R_i είναι η θλιπτική αντοχή του τσιμέντου σε δεδομένη ηλικία, R_c η θλιπτική αντοχή του τσιμέντου αναφοράς (χωρίς ΤΦΡ) στην ίδια ηλικία και C_{cem} και C_{poz} η περιεκτικότητα του κάθε κονιάματος σε τσιμέντο και (τσιμέντου+ποζολάνης) αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας την Εξ. 1 για τα αποτελέσματα της Εικόνας 2, οι τιμές SG υπολογίστηκαν για όλα τα στάδια της ενυδάτωσης και συνοψίζονται στον Πίνακα 2 για κάθε τσιμέντο που εξετάστηκε.

Πίνακας 2 – Εξέλιξη κέρδους θλιπτικής αντοχής (SG)

	Κέρδος σε αντοχή (SG) (MPa)			
	Ηλικία (ημέρες)			
	2	7	28	90
10ΤΦΡ8	0,7	0,6	-1,3	2,7
20ΤΦΡ8	-0,1	1,6	-2,9	6,7
30ΤΦΡ8	-1,7	-1,7	1,5	5,2
10ΤΦΡ12	-0,3	-0,2	-4,7	3,3
20ΤΦΡ12	-0,2	1,1	1,0	8,2
30ΤΦΡ12	-1,1	-1,2	1,6	5,6

Παρατηρείται με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 2 πως οι τιμές SG εμφανίζουν μια ακανόνιστη συμπεριφορά, αντίθετη με αυτήν που είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενες προσπάθειες που η ποζολάνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Ελληνική ιπτάμενη τέφρα [11]. Σε αυτές τις απόπειρες, οι τιμές SG – κατά κανόνα – μειώνονταν όσο το ποσοστό συμμετοχής της ΙΤ αυξανόταν στο σύστημα. Κάτι ανάλογο δεν παρατηρείται εδώ, αφού το κέρδος σε αντοχή φαίνεται να επηρεάζεται θετικά με την αύξηση της παρουσίας κάθε ΤΦΡ στο μίγμα. Επιβεβαιώνεται η αρνητική δράση της ΤΦΡ (SG<0) στα πρώιμα στάδια της ενυδάτωσης, ωστόσο γίνεται ξεκάθαρη η θετική συνεισφορά τους στα μετέπειτα στάδια (κυρίως 90 ημέρες) όπου όλες οι τιμές SG είναι θετικές εμφανίζοντας την βέλτιστη τιμή τους για 20% αντικατάσταση τσιμέντου και στις δύο περιπτώσεις ΤΦΡ. Αυτό θα πρέπει να λειτουργήσει ως μια πρώτη ένδειξη πως – για ανάλογα ελάχιστα κατεργασμένες ΤΦΡ όπως αυτές που αξιολογήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας – η μέση υποκατάσταση τσιμέντου εξασφαλίζει σε όλα τα στάδια της ενυδάτωσης συνεισφορά της ΤΦΡ στην αντοχή του τελικού προϊόντος, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα της σε ενεργά συστατικά. Στο τελικό στάδιο ενυδάτωσης, όπου οι ΤΦΡ φαίνεται να δρουν πιο ικανοποιητικά, η συνεισφορά τους

εξαρτάται σε καθοριστικό βαθμό από το περιεχόμενο ενεργό τους SiO₂ όπως πιστοποιείται και από την εμφανή υπεροχή των κονιαμάτων της ΤΦΡ12 σε όλα τα ποσοστά συμμετοχής που εξετάστηκαν.

3.3 Ρυθμός ποζολανικής αντίδρασης

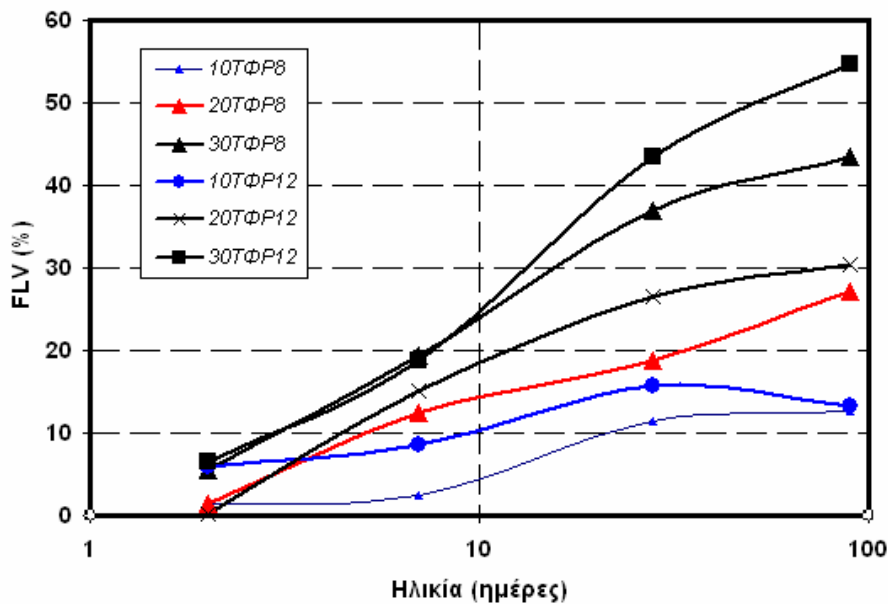
Προσδιορίζοντας με την μέθοδο της θερμικής ανάλυσης την ποσότητα της υδρασβέστου που παραμένει αδέσμευτη σε κάθε στάδιο (άρα και την ποσότητα FL [12]) είναι εφικτή η εκτίμηση του ρυθμού ποζολανικής δράσης στα συστήματα των σύνθετων τσιμέντων που προετοιμάστηκαν.

Η ποσότητα του Ca(OH)₂ υπολογίστηκε με βάση την μεθοδολογία των El Jazairi and Illston [14] σύμφωνα με την οποία το CH εκφράζεται ως η ξαφνική απώλεια βάρους του δείγματος στην θερμοκρασιακή περιοχή 400-550⁰C. Στην ποσότητα αυτή, συνυπολογίζεται η ποσότητα του ελευθέρου πορτλαντίτη που έχει μετατραπεί σε CaCO₃ (λόγω της ατμοσφαιρικής επίδρασης) προκειμένου να υπολογιστεί η συνολική ποσότητα του CH της πάστας. Σημειώνεται πως η συνεισφορά του CaCO₃ στον υπολογισμό του ελευθέρου CH της πάστας δεν μπορούσε να αγνοηθεί δεδομένου πως στα θερμογραφήματα αυτών εντοπίστηκαν κορυφές που αποδίδονται στην αποσύνθεση του CaCO₃. Οι μετρήσεις του CH που περιέχεται στα ενυδατωμένα συστήματα εισήχθησαν στην Εξ. (2) που προτάθηκε από τους Paya et al. [12] προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό της δεσμευμένης ασβέστου (FL), παράγοντας που συνδέεται με την εξέλιξη της δράσης της περιεχόμενης σε κάθε σύστημα τέφρας:

$$FL (\%) = \frac{(CH_c \cdot C\%) - CH_p}{CH_c \cdot C\%} \times 100 \quad (2)$$

όπου CH_c είναι το ποσοστό του Ca(OH)₂ που μετρήθηκε στο δοκίμιο αναφοράς σε δεδομένη ηλικία συντήρησης, CH_p το αντίστοιχο ποσοστό στην πάστα με ποζολάνη στην ίδια ηλικία και C% η περιεκτικότητα του τσιμέντου στην συγκεκριμένη πάστα.

Οι τιμές FL που προέκυψαν από την εφαρμογή της Εξ. (2) παρουσιάζονται συναρτήσει της ηλικίας ενυδάτωσης στην Εικόνα 3 για όλα τα σύνθετα τσιμέντα που παρασκευάστηκαν. Παρατηρείται πως σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές FL αυξάνονται με τον χρόνο ενυδάτωσης και το ποσοστό ΤΦΡ που περιέχεται στο τσιμέντο. Οι πολύ μικρές τιμές FL που αντιστοιχούν στα δοκίμια με περιορισμένη ποσότητα ποζολάνης υποδηλώνουν πως η ΤΦΡ εκδηλώνει δράση από νωρίς, ωστόσο αυτή είναι σχετικά περιορισμένη και δεν επαρκεί για να αντισταθμίσει το έλλειμμα των συστατικών του τσιμέντου όπως έγινε σαφές στην ενότητα των θλιπτικών αντοχών.



Εικόνα 3 – Τιμές δεσμευμένης ασβέστου (FLV) συναρτήσει ηλικίας ενυδάτωσης

Στην περίπτωση μάλιστα του τσιμέντου με 10% παρουσία ΤΦΡ12, παρατηρείται μείωση της ποσότητας FL μεταξύ των 28 και 90 ημερών. Προφανώς στο στάδιο αυτό η δράση των ενεργών συστατικών της ΤΦΡ12 είναι μικρότερη της παραγωγής $\text{Ca}(\text{OH})_2$ από την ενυδάτωση του μέρους του τσιμέντου στο σύστημα. Αυτό προκαλεί εντύπωση δεδομένου πως η ΤΦΡ12 θεωρήθηκε πιο ενεργή από την ΤΦΡ8 (όπως άλλωστε πιστοποιείται από τις μεγαλύτερες τιμές FL σε όλα τα μίγματα και για όλα τα στάδια ενυδάτωσης) και ταυτόχρονα η συνεισφορά της στο κέρδος της αντοχής είναι μεγαλύτερη της ΤΦΡ8.

Θεωρώντας τα δοκίμια με μεγαλύτερα ποσοστά ΤΦΡ πιο χρήσιμα για ερμηνείες (δεδομένου πως προσθήκη ποζολάνης της τάξης του 10% κ.β. τσιμέντου δεν είναι επαρκής για συζήτηση του ρόλου αυτής), παρατηρείται πλέον ξεκάθαρα η ανωτερότητα των δοκιμίων της ΤΦΡ12 σε όλα μάλιστα τα στάδια της δοκιμαστικής περιόδου. Η διαφορά μάλιστα των τιμών FL διογκώνεται με το ποσοστό συμμετοχής της τέφρας στο μίγμα και μεγιστοποιείται στην περίπτωση του 30% όπου τιμές μεγαλύτερες του 50% μετρήθηκαν. Το τελευταίο είναι εντυπωσιακό αν συγκριθεί με τιμές FL – για παράδειγμα της τέφρας Μεγαλόπολης – που κυμαίνονται στο 30-35% κατόπιν μάλιστα εκτενέστερης άλεσης (Blaine – $5500 \text{ cm}^2/\text{g}$, [11]), εξηγεί σε σημαντικό βαθμό την αντίστοιχη αύξηση των θλιπτικών αντοχών των

κονιαμάτων και δημιουργεί αισιοδοξία για τα αποτελέσματα των ίδιων υλικών μετά από εκτενέστερη μηχανική κατεργασία.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της εργασίας εξετάστηκε η πιθανότητα χρησιμοποίησης Ελληνικής ΤΦΡ ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στην συνέχεια:

1. Η Ελληνική ΤΦΡ – κατόπιν πολύ σύντομης μηχανικής κατεργασίας – εμφάνισε σημαντικό ποζολανικό δυναμικό, το οποίο διαπιστώθηκε να καθορίζεται κυρίως από την περιεκτικότητα της σε ενεργό SiO_2 . Αντίστοιχα καλά είναι και τα αποτελέσματα επιταχυνόμενης δοκιμής Chapelle που δεν παρουσιάζονται στο παρόν, αλλά καθιστούν την Ελληνική ΤΦΡ στην κατηγορία των SCM με υψηλή ποζολανική δυνατότητα (μεγαλύτερη της ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας).
2. Η δοκιμή θλίψης κατέδειξε πως η ΤΦΡ επιφέρει μικρή μείωση των πρώιμων ιδιαίτερα αντοχών. Προφανώς η εισαγωγή της ΤΦΡ (στην ελάχιστη κατεργασμένη του μορφή) δεν μπορεί να αντισταθμίσει την συνεισφορά των συστατικών του κλίνκερ. Με την εξέλιξη της ενυδάτωσης, παρατηρείται σταδιακή βελτίωση των αντοχών των ποζολανικών δοκιμίων, η οποία γίνεται πιο εμφανής προς το τέλος της διαδικασίας ενυδάτωσης (90 ημέρες), οπότε οι αντοχές τους βελτιώνεται σημαντικά.. Η σχεδόν ακατέργαστη ΤΦΡ δεν είναι άμεσα διαθέσιμη για συμβολή στην αντοχή του τσιμέντου αλλά η δραστηκότητα της αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο συντήρησης.
3. Και με την χρήση του παράγοντα SG γίνεται εμφανής η θετική συνεισφορά των ΤΦΡ στα μετέπειτα στάδια ενυδάτωσης όπου όλες οι τιμές SG είναι θετικές εμφανίζοντας την βέλτιστη τιμή τους για 20% αντικατάσταση τσιμέντου και στις δύο περιπτώσεις ΤΦΡ. Αυτό θα πρέπει να λειτουργήσει ως μια πρώτη ένδειξη πως η μέση υποκατάσταση τσιμέντου εξασφαλίζει σε όλα τα στάδια της ενυδάτωσης συνεισφορά της ΤΦΡ στην αντοχή του τελικού προϊόντος, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα της σε ενεργά συστατικά.
4. Η δοκιμή της θερμικής ανάλυσης σε δείγματα παστών επιβεβαίωσε την ανωτερότητα των δοκιμίων της πιο ενεργής ΤΦΡ σε όλα μάλιστα τα στάδια της δοκιμαστικής περιόδου. Η διαφορά των τιμών FL διογκώνεται με το ποσοστό συμμετοχής της τέφρας στο μίγμα και μεγιστοποιείται στην περίπτωση του 30% όπου τιμές μεγαλύτερες του 50% μετρήθηκαν. Το τελευταίο είναι εντυπωσιακό, εξηγεί σε σημαντικό

βαθμό την αντίστοιχη αύξηση των θλιπτικών αντοχών των κονιαμάτων και δημιουργεί αισιοδοξία για τα αποτελέσματα των ίδιων υλικών μετά από εκτενέστερη μηχανική κατεργασία.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Agarwal S.K., Pozzolanic activity of various siliceous materials, *Cement and Concrete Research*, vol. 36(9), pp. 1735-1739, 2006.
2. Mehta P.K., Rice husk ash – a unique supplementary cementing material, in; V.M. Malhotra (Ed.), *Advances in Concrete Technology*, 1992, pp. 407-413.
3. ACI Committee 211.1-91; Standard practice for selecting proportion for normal, heavy weight and mass concrete, *ACI Manual of Concrete Practice* (1996), part 1.211.1-1 to 211.1.38.
4. R.E. Philleo, Recent developments in pozzolan specifications, *Proceedings, 2nd International Conference on use of fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolanas in concrete*, Madrid, Spain, 1986, pp. 21– 25.
5. Qingge Feng , H. Yamamichi , M. Shoya and S. Sugita, Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment, *Cement and Concrete Research*, vol. 34(3), 2004, pp. 521-526.
6. Sugita S., Shoya M., Tokuda H., Evaluation of pozzolanic activity of rice husk ash, *Proceedings of the 4th CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Detroit, USA, vol. 1, 1992, pp. 495-512, ACI SP-132.
7. Mehta P. K. and Folliard K. J., Rice husk ash – a unique supplementary cementing material; durability aspects. *ACI SP-154*, pp. 531-541
8. S. Antiohos, S. Tsimas, Investigating the role of active silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Composites* **27**: (2005) 171-181.
9. S. Antiohos, K. Maganari, S. Tsimas, Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials, *Cement and Concrete Composites* **27**: (2005) 349-356.
10. Paya, J., Monzó, J. and Borrachero, M.V, “Physical, Chemical and Mechanical Properties of Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue Blended Cements”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 1, 2001, pp 57-61.
11. Σ.Κ. Αντίοχος, Διερεύνηση της συμβολής του ενεργού διοξειδίου του πυριτίου στην ποζολανική δραστηριότητα των Ελληνικών ιπταμένων τεφρών, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Ιούλιος 2007.
13. Paya, J., Monzó, J., Borrachero, M.V. and Velázquez, S., “Evaluation of the Pozzolanic Activity of Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue (FC3R)”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 4, 2003, pp 603-609.
14. B. El-Jazairi and J.M. Illston, A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes, *Cem Concr Res*; 7(3), 1977, 247-258.