



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ
ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΩΝ
ΑΔΡΑΝΩΝ ΩΣ ΣΥΝΔΕΤΙΚΩΝ ΚΟΝΙΩΝ.

ΡΩΞΑΝΗ Ι. ΔΕΡΜΙΤΖΑΚΗ

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Μιχάλης Γαλετάκης (επιβλέπων)

Καθηγητής Κωνσταντίνος Κομνίτσας

Καθηγήτρια Δέσποινα Βάμβουκα

Χανιά, Ιανουάριος 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας αποτελεί τμήμα του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης και απαραίτητη προϋπόθεση για τη λήψη του μεταπτυχιακού διπλώματος. Το θέμα της εργασίας ανατέθηκε από τον καθηγητή Γαλετάκη Μιχάλη.

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας διήρκεσε από το Μάρτη του 2018 έως το Νοέμβρη 2018. Η διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών έγινε κυρίως στο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινής και Ασφάλειας στη Μεταλλευτική της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Επίσης, μέρος των πειραματικών διαδικασιών έγιναν στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας.

Η εργασία έχει ως αντικείμενο την εργαστηριακή μελέτη στη δυνατότητα χρήσης των λεπτομερών παραπροϊόντων που δημιουργούνται κατά την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών ως συνδετικών κονιών. Ειδικότερα, μελετάται η δυνατότητα υποκατάστασης με θερμικά επεξεργασμένο ανακυκλωμένο υλικό, μέρους του τσιμέντου σε νέες συνθέσεις κονιαμάτων. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός θερμοκρασίας επεξεργασίας και ποσοστού υποκατάστασης, του τσιμέντου ώστε οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των σκληρυμένων κονιαμάτων να πληρούν τις απαιτήσεις των σχετικών προτύπων. Ως βασικές ιδιότητες θεωρήθηκαν η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, η αντοχή σε κάμψη, η πυκνότητα και η υδατοαπορρόφηση.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας και πρωτίστως τον κ. Γαλετάκη Μιχάλη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την καθοδήγηση του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υπ. Διδάκτορα Σουλτανά Αθανασία για τη βοήθεια της αλλά και τους Επιστημονικούς Συνεργάτες της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Παντελάκη Όλγα, κ. Πετράκη Ευάγγελο, κ. Στρατάκη Αντώνιο, κ. Σφακιωτάκη Στυλιανό και κ. Ροτόντο Πάολα, για τη συμβολή τους στις πειραματικές διαδικασίες της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς την εξεταστική επιτροπή, τον κ. Γαλετάκη Μιχαήλ, τον κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο και την κ. Βάμβουκα Δέσποινα, καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις μέρες μας η βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος καλείται να αντιμετωπίσει τις ολοένα αυξανόμενες ανάγκες για μείωση των επιπτώσεων στο περιβάλλον. Το σκυρόδεμα είναι σήμερα ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα κατασκευαστικά υλικά, με παγκόσμια παραγωγή που ξεπερνά τα 20 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως. Επομένως μικρές βελτιωτικές αλλαγές στην τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος έχουν τη δυνατότητα να επιφέρουν σημαντική αλλαγή στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα της βιομηχανίας αυτής παγκοσμίως. Ειδικότερα, υπάρχει ανάγκη για μείωση της κατανάλωσης των φυσικών πόρων και της ενέργειας που καταναλώνεται τόσο για την παραγωγή τσιμέντου όσο και του σκυροδέματος. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή του τσιμέντου Portland. Σημαντική επίσης συμβολή στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος θεωρείται και η μείωση των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις που αποτελούν το μεγαλύτερο σε όγκο ρεύμα βιομηχανικών αποβλήτων σήμερα. Μια από τις πλέον υποσχόμενες λύσεις του προβλήματος αυτού θεωρείται η ανακύκλωση των αποβλήτων αυτών. Η ανακύκλωση μπορεί να μειώσει τις επιπτώσεις που προέρχονται από τη βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος και πέρα από το περιβαλλοντικό όφελος να προσφέρει οικονομικά βιώσιμες λύσεις που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής του υλικού και την εξοικονόμηση ενέργειας.

Με την ανακύκλωση το κατεδαφισθέν σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών υλικών μετά από κατάλληλη επεξεργασία (καθαρισμός, θραύση, ταξινόμηση). Κατά τις διαδικασίες αυτές προκύπτει ως παραπροϊόν-απόρριμμα ένα λεπτομερές υλικό (παιπάλη ανακυκλωμένων αδρανών). Το λεπτομερές αυτό υλικό προέρχεται κυρίως από τη θραύση-λειοτρίβηση της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας του σκυροδέματος. Λόγω της εξαιρετικά λεπτής κοκκομετρίας του και των ερεθιστικών ουσιών που μπορεί να περιέχει (ενυδατωμένες φάσεις τσιμέντου) δημιουργεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Για την αξιοποίηση του λεπτόκοκκου αυτού απορρίμματος έχει προταθεί η θερμική ενεργοποίηση του και η χρήση του ως ανακυκλωμένης συνδετικής κονίας για μερική υποκατάσταση του τσιμέντου.

Κατά τη θερμική ενεργοποίηση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αφυδάτωσης και αποσύνθεσης της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου που οδηγούν σε αλλαγές φάσεων που εμφανίζονται με πιο έντονα αποτελέσματα κυρίως μετά τους 300 °C. Οι φάσεις της πάστας του τσιμέντου αφυδατώνονται προοδευτικά για να δώσουν άνυδρες φάσεις, μειώνοντας την πυκνότητα και αυξάνοντας το πορώδες. Η επανυδάτωση των άνυδρων φάσεων συνοδεύεται από μερική ανάκτηση της δομής και των μηχανικών ιδιοτήτων της πάστας. Ωστόσο, παρά την εμφανή αναστρεψιμότητα της διαδικασίας ενυδάτωσης, οι άνυδρες φάσεις που σχηματίζονται από την αφυδάτωση είναι διαφορετικές από τις άνυδρες φάσεις του αρχικού τσιμέντου. Οι ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις (C-S-H) σταδιακά αποσυντίθενται πάνω από 300 °C για να παραχθεί b-C₂S υψηλής ειδικής επιφάνειας. Για το C-S-H από ανακυκλωμένη σκληρυμένη πάστα τσιμέντου

αναστέλλεται η διαδικασία αφυδάτωσης στους 750 °C για να σχηματιστεί ένα ασβεστοπυριτικό άλας παρόμοιο με τη δομή του b-C₂S, το οποίο επανυδατώνεται όταν έρθει σε επαφή με νερό και παράγει νέο C-S-H. Αυτή η επανυδάτωση εμφανίζει τσιμεντοειδή συμπεριφορά, παρόμοια με εκείνη του ασβεστοπυριτικού άλατος που υπάρχει στο τσιμέντο Portland.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε πύρωση του λεπτόκοκκου υλικού (-125 μm) που προέκυψε κατά την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών από σκυρόδεμα κατεδαφίσεων στις θερμοκρασίες των 600 °C και 800 °C που στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε σε διάφορες αναλογίες για την υποκατάσταση του τσιμέντου σε τσιμεντοκονιάματα. Τόσο για το αρχικό υλικό όσο και εκείνο που προέκυψε από την πύρωση υπολογίστηκαν η κοκκομετρία τους με αναλυτή laser, η χημική και η ορυκτολογική τους σύσταση με χρήση των τεχνικών XRF (φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X) και XRD (περιθλασιμετρία ακτίνων-X) αντίστοιχα, καθώς και η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο Blaine. Για τη μελέτη των φυσικοχημικών μεταβολών του υλικού κατά την πύρωση χρησιμοποιήθηκε η θερμοβαρυτομετρική μέθοδος (TGA) σε συνδυασμό με την υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR) και την XRD.

Παρασκευάστηκε σειρά δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων με βάση το πρότυπο EN 196-1 με υποκατάσταση του τσιμέντου (CEMI 42.5N) σε ποσοστά 10%, 20%, 30% τόσο από αρχικό λεπτόκοκκο υλικό όσο και από τα θερμικά ενεργοποιημένα υλικά στους 600 °C και 800 °C. Στη συνέχεια μετρήθηκαν, μετά από ωρίμανση 28 ημερών, η πυκνότητα, η υδαταπορρόφηση, η αντοχή σε θλίψη και κάμψη των δοκιμών.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε τσιμεντοκονιάματα είναι εφικτή η αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό 10% κ.β. από το αρχικό μη θερμικά επεξεργασμένο υλικό. Τα δοκίμια στα οποία έγινε αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό 10% κ.β. από το θερμικά επεξεργασμένο υλικό στους 600 °C παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη και κάμψη, ενώ στα δοκίμια στα οποία έγινε αντικατάσταση του τσιμέντου από το θερμικά επεξεργασμένο υλικό στους 800 °C είχαν τις χαμηλότερες τιμές. Η μείωση αυτή οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερη άσβεστο (CaO) του πυρωμένου υλικού που λειτούργησε αρνητικά στην ανάπτυξη των αντοχών μετά από ωρίμανση 28 ημερών. Για το υλικό αυτό απαιτείται συμπληρωματική έρευνα για τον υπολογισμό της αντοχής μετά από ωρίμανση μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος. Για υψηλότερο ποσοστό αντικατάστασης τσιμέντου (20% κ.β.), η θερμική επεξεργασία στους 600 °C δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Η πυκνότητα και η υδαταπορρόφηση εμφανίζουν μικρές μεταβολές. Ειδικότερα προκύπτει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του υλικού παρουσιάζεται αυξητική τάση στις τιμές της πυκνότητας και μειωτική τάση στις τιμές της υδαταπορρόφησης. Τέλος, με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης του τσιμέντου παρατηρείται μια αυξητική τάση στις τιμές της υδαταπορρόφησης.

ABSTRACT

Waste concrete is the most predominant constituent material among construction and demolition waste. Recycling of this waste could minimize landfilled waste and mineral resources depletion. Current waste concrete recycling is limited to the use of recycled concrete aggregates as a road-base material or, in minor quantities, as aggregates in new concrete mixes. The production of recycled concrete aggregates results to the generation of high amount of fines consisting mainly of cement paste particles. The use of these fines in construction applications is limited. Moreover, the stockpiling and disposal of this fine airborne material poses severe environmental problems. This study aims to the production of cement mortars using recycled concrete fines activated through a thermal treatment method. The studied recycled concrete fines were collected from a construction and demolition waste plant located in Crete (Greece). Apart from the hydrated cement paste, fines also contain significant amounts of limestone dust. Fines were heated at temperatures of 600°C and 800°C and were used to replace 10, 20 and 30% by weight cement in control mixtures produced using Portland cement and quartz sand. Results showed that the usage of untreated fines is feasible for up to 10% by weight replacement of cement. For higher cement replacement percentage (20% wt. of cement), 600°C-treated fines appear to be a promising addition for the production of cement mortars.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	11
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1 Το τσιμέντο και οι χρήσεις του	12
1.2 Ενυδάτωση τσιμέντου τύπου Portland.....	16
1.3 Ανακυκλωμένα αδρανή από απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	22
ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΠΤΟΜΕΡΟΥΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	22
2.1 Ενεργοποίηση λεπτομερούς σκυροδέματος.....	23
2.2 Μηχανισμοί θερμικής ενεργοποίησης και επανυδάτωσης.....	23
2.2.1 Οι επιπτώσεις της θερμικής επεξεργασίας στα λεπτομερή σωματίδια ανακυκλωμένου σκυροδέματος.....	23
2.2.2 Επανυδάτωση αφυδατωμένου ανακυκλωμένου υλικού λεπτομερούς σκυροδέματος.....	26
2.2.3 Ιδιότητες αφυδατωμένου και επανυδατωμένου ανακυκλωμένου υλικού λεπτομερούς σκυροδέματος.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	29
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ.....	29
3.1 Περιγραφή εργαστηριακών μεθόδων και υλικών	30
3.1.1 Εργαστηριακές μέθοδοι	30
3.1.2 Περιγραφή και χαρακτηρισμός υλικών.....	31
3.2 Χαρακτηρισμός και θερμική επεξεργασία του λεπτομερούς υλικού	32
3.2.1 Χαρακτηρισμός του ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος.....	32

3.2.2 Θερμική επεξεργασία ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος	34
3.3 Αντικατάσταση τσιμέντου από το ανακυκλωμένο λεπτομερές σκυρόδεμα.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	39
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	39
4.1 Πυκνότητα και υδαταπορρόφηση των δοκιμίων	40
4.2 Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων	42
4.2.1 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	42
4.2.2 Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων.....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	44
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	44
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	46

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 : Αναλυτικός πίνακας κύριων τύπων τσιμέντου και υποκατηγοριών τους ανάλογα τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται (www.sika.gr/ Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος).....	14
Πίνακας 1.2 : Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές, οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές κατά ΕΛΟΤ (www.sika.gr/ Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος).....	15
Πίνακας 1.3 : Συστατικά κλίνκερ του τσιμέντου Portland, κατά βάρος περιεκτικότητα και χημικοί τύποι (Τσακαλάκης, 2010).....	16
Πίνακας 1.4 : Ενυδάτωση Τσιμέντου / Συμπεριφορά Διαφόρων Φάσεων.....	19
Πίνακας 3.1 : Χημική ανάλυση για το ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος (% κ.β.).....	32
Πίνακας 3.2 : Διαμέτροι και ειδική επιφάνεια για τα δείγματα ανακυκλωμένου λεπτομερούς υλικού σκυροδέματος (RCF) και τσιμέντου τύπου CEMI 42.5N.....	33
Πίνακας 3.3 : Ορυκτολογική σύσταση για ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος με θερμική επεξεργασία στους 600 °C (RCF600), 800 °C (RCF800) και μη επεξεργασμένο υλικό (RCF).....	35
Πίνακας 3.4 : Αποτελέσματα ερμηνείας φάσματος FTIR για το ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος, χωρίς θερμική επεξεργασία και με θερμική επεξεργασία στους 600 °C και στους 800 °C.....	36
Πίνακας 3.5 : Αναλογίες ανάμειξης των παρασκευασθέντων δοκιμών (% κ.β.).....	37
Πίνακας 3.6 : Μετρήσεις ιδιοτήτων για τα παρασκευασμένα δοκίμια.....	38

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 : Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου και πρώτες ύλες στη διαδικασία παραγωγής σκυροδέματος (http://www.orykta.gr , Τσακαλάκης, 2010).....	13
Σχήμα 1.2 : Σχηματική παράσταση κόκκου τσιμέντου στον οποίο εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις του κλίνκερ που ενυδατώνονται (Τσακαλάκης, 2010).....	16
Σχήμα 1.3 : Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland (Τσακαλάκης 2010).....	18
Σχήμα 1.4 : Χρονική εξέλιξη του σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης (Μοροπούλου και Λαμπρόπουλος 2010).....	19
Σχήμα 2.1 : Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των διαδικασιών αφυδάτωσης της πάστας τσιμέντου που εκτίθεται σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας (Alonso and Fernandez, 2004).....	25
Σχήμα 2.2 : Επανυδάτωση των αφυδατωμένων φάσεων πάστας τσιμέντου που προέκυψαν μετά την έκθεση σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας. (Alonso and Fernandez, 2004).....	26
Σχήμα 3.1 : Ακτινοδιάγραμμα XRD για το ανακυκλωμένο μη επεξεργασμένο θερμικά υλικό λεπτομερούς σκυροδέματος (C=Calcite, D=Dolomite, Q=Quartz).....	32
Σχήμα 3.2 : Καμπύλη κοκκομετρικής ανάλυσης για ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος (RCF) και σκόνη τσιμέντου CEMI 42.5N.....	33
Σχήμα 3.3 : Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για το ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος.....	34

Σχήμα 3.4 : Ακτινοδιαγράμματα XRD για ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος με θερμική επεξεργασία στους 600 °C (RCF600), 800 °C (RCF800) και μη επεξεργασμένο υλικό (RCF).....	35
Σχήμα 3.5 : Φάσμα FTIR για δείγμα ανακυκλωμένου λεπτομερούς υλικού σκυροδέματος, μη επεξεργασμένου (RCF) και επεξεργασμένου στους 600 °C (RCF600) και 800 °C (RCF800).....	36
Σχήμα 4.1 : Μετρήσεις πυκνότητας για τα παρασκευασμένα δοκίμια.....	40
Σχήμα 4.2 : Μετρήσεις υδαταπορρόφησης για τα παρασκευασμένα δοκίμια.....	41
Σχήμα 4.3 : Συσχέτιση μέσων τιμών πυκνότητας και υδαταπορρόφησης των διαφόρων ποσοστών υποκατάστασης στις διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας και σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες τιμές πυκνότητας και υδαταπορρόφησης για το δοκίμιο αναφοράς (control).....	41
Σχήμα 4.4 : Σύγκριση αντοχής σε θλίψη για τα διάφορα δοκίμια και το δοκίμιο αναφοράς (Σε κάθε στήλη δίνεται το εργαστηριακό σφάλμα μέτρησης της αντοχής σε θλίψη).....	42
Σχήμα 4.5 : Σύγκριση αντοχής σε κάμψη για τα διάφορα δοκίμια και το δοκίμιο αναφοράς (Σε κάθε στήλη δίνεται το εργαστηριακό σφάλμα μέτρησης της αντοχής σε κάμψη).....	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

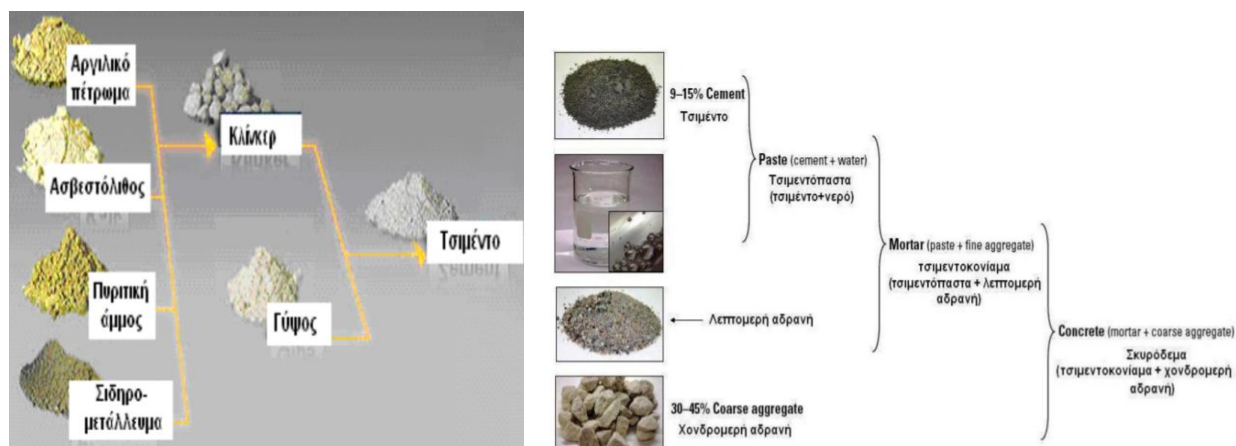
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το τσιμέντο και οι χρήσεις του

Το τσιμέντο παρασκευάζεται με λειοτρίβηση προϊόντος (κλίνκερ) που προκύπτει από όπτηση μείγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων και αποτελεί μια τεχνητή λεπτόκοκκη κονία με πρασινότερο χρώμα εξαιτίας της ύπαρξης οξειδίων, Fe_2O_3 και MnO . Η βασική σύσταση του τσιμέντου εμπεριέχει υδροξείδιο του ασβεστίου, οξείδια του αργιλίου και πυριτικά άλατα, τα οποία έχουν την ιδιότητα αντίδρασης με το νερό όταν έρθουν σε επαφή με αυτό. Το τσιμέντο θεωρείται ότι ανήκει στην κατηγορία των υδραυλικών υλικών, όπου σε λεπτόκοκκο διαμερισμό, μετά από ανάμειξη με νερό έχουν την ικανότητα να πήζουν και να σκληραίνουν δίνοντας ένα στερεό προϊόν (Κορωναίος και Πουλάκος, 2006, Τσακαλάκης, 2010).

Η διεργασία της αντίδρασης των βασικών συστατικών του τσιμέντου με το νερό ονομάζεται ενυδάτωση και είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό μιας σειράς προϊόντων. Μετά την ανάμειξη της τσιμεντοκονίας με νερό αρχικά προκύπτει ένας πολτός πλαστικός και κατεργάσιμος, η λεγόμενη τσιμεντόπαστα όπου σταδιακά κατά τη διάρκεια της πήξης χάνει την πλαστικότητα του και αποκτάει μεγαλύτερη συνεκτικότητα καθώς αναπτύσσονται αντοχές. Στα πρώτα στάδια της διεργασίας ενυδάτωσης έχουμε το σχηματισμό προϊόντων στα όρια των κόκκων των σωματιδίων του τσιμέντου, ενώ με την εξέλιξη της διεργασίας ενυδάτωσης σχηματίζονται και άλλα προϊόντα, όπως ένυδρα ασβεστοπυριτικά άλατα ή C-S-H gel, τα οποία αναπτύσσουν συνδετικές ιδιότητες μεταξύ των κόκκων και έχοντας ως τελικό αποτέλεσμα τη στερεοποίηση και σκλήρυνση του τσιμέντου (Κορωναίος και Πουλάκος, 2006, Τσακαλάκης, 2010). Κατά το σχηματισμό των ένυδρων πυριτικών αλάτων λαμβάνουν χώρα εξώθερμες αντιδράσεις, επίσης ο ρυθμός των αντιδράσεων αυτών όπως και η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται εξαρτάται από το λόγο των αντιδρώντων συστατικών CaO/SiO_2 (Τσίμας, 2006).

Το τσιμέντο εξαιτίας των έντονων υδραυλικών ιδιοτήτων του και των υψηλών αντοχών που παρουσιάζει κατατάσσεται σε μια από τις πιο σημαντικές συνδετικές ύλες (κονίες) του κατασκευαστικού κλάδου. Το τσιμέντο χρησιμοποιείται για την παρασκευή κονιαμάτων (μείγμα τσιμέντου, άμμου και νερού) και σκυροδεμάτων (μείγμα τσιμέντου, άμμου, αδρανών και νερού), τα οποία έχουν εφαρμογές σε διάφορες κατασκευές τόσο στο περιβάλλον όσο και μέσα στο νερό. Το τσιμέντο αποτελεί δομικό υλικό για την κατασκευή διαφόρων έργων στο περιβάλλον όπως οδοστρώματα, γέφυρες, φράγματα, κτίρια κ.α. Επίσης το τσιμέντο χρησιμοποιείται για την κατασκευή τσιμεντοσωλήνων, τσιμεντοπλακών, τσιμεντοκολώνων, τσιμεντόλιθων αλλά και κυβόλιθων για κατασκευές μέσα στη θάλασσα κ.α. (Κορωναίος και Πουλάκος, 2006).



Σχήμα 1.1 : Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου και πρώτες ύλες στη διαδικασία παραγωγής σκυροδέματος (<http://www.orykta.gr>, Τσακαλάκης, 2010)

Για την παραγωγή τσιμέντου συγκεκριμένου τύπου, τέτοιου ώστε να παρουσιάζει την προδιαγραφόμενη συμπεριφορά κατά την ενυδάτωση του και να προσδίδει κατάλληλες ιδιότητες στο σκυρόδεμα για το οποίο χρησιμοποιείται, είναι απαραίτητη η παραγωγή κλίνκερ με ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες που επιλέγονται, από την αναλογία τους στο μίγμα (φαρίνα) και από την πυρομεταλλουργική κατεργασία στην οποία υποβάλλονται. Για το τσιμέντο τύπου Portland ισχύει ότι ανήκει στην κατηγορία των υδραυλικών άμορφων ανόργανων συνδετικών υλικών ($\text{CaO/SiO}_2=3$), χαρακτηρίζεται από κλίνκερ με προσθήκη γύψου 5% και αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τύπο τσιμέντου στις σύγχρονες κατασκευές.

Στο πλαίσιο της έκδοσης κοινών Ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Committee Europeenne de Normalisation) στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων που αφορούν το τσιμέντο και το σκυρόδεμα. Το πρότυπο αυτό έχει τεθεί σε ισχύ στην Ελλάδα από το 2001 (ΕΛΟΤ EN197-1). Το είδος και το ποσοστό των πρώτων υλών που προστίθενται κατά την παρασκευή του τσιμέντου, σύμφωνα με το πρότυπο EN197-1, καθορίζουν τους 5 κύριους τύπους τσιμέντου και τις 27 προβλεπόμενες υποκατηγορίες τους ανάλογα με τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται (Πίνακας 1.1). επίσης, στην Ελλάδα παράγονται τσιμέντα τύπου I, II, IV και V, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 : Αναλυτικός πίνακας κυρίων τύπων τσιμέντου και υποκατηγοριών τους ανάλογα τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται (www.sika.gr/ Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος)

Τύποι	Σήμανση των κοινών τσιμέντων	Σύνθεση (% κατά βάρος)													
		Κύρια συστατικά											Λοιπά πρόσμικτα		
		Κλίνκερ	Σκωρία υφικα- μίνου	Πυριτικ ή παι- τάλη	Ποζολάνη		Ιπτάμενη τέφρα		Burnt shale	Ασβεστολίθος					
			K	S	D ^a	P	Q	Πυριτική	Ασβ/κή	V	W	T	L	LL	
CEM I	Πόρτλαντ	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Portland-slag cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Portland-silica fume cement	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		Portland-pozzolana cement	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—
	CEM II/B-P		65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	CEM II/A-Q		80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	CEM II/B-Q		65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο με ιπτάμενη τέφρα	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Portland-burnt shale cement	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ασβεστολιθικό Πόρτλαντ		CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
			CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
			CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
			CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Portland-composite cement ^c	CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5	
		CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5	
CEM III	Σκωριοτσιμέντο	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ποζολανικό τσιμέντο	CEM IV/A	65-89	—	11-35						—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	36-55						—	—	—	0-5	
CEM V	Σύνθετο τσιμέντο	CEM V/A	40-64	18-30	—	18-30				—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	31-50				—	—	—	—	0-5	

Τα τσιμέντα χαρακτηρίζονται και κατηγοριοποιούνται από τις κύριες τεχνολογικές τους ιδιότητες που είναι αντοχές σε κάμψη και θλίψη (N/mm^2) οι οποίες μετρώνται σε χρονικό διάστημα 2, 7, 28 ημερών. Τελικές (ή τυπικές) αντοχές θεωρούνται οι αντοχές (κυρίως σε θλίψη) που παρουσιάζονται στο χρονικό διάστημα των 28 ημερών (πρότυπο ΕΛΟΤ EN196-1). Η αρχική (ή πρώιμη) αντοχή ενός τσιμέντου είναι η αντοχή (συνήθως σε θλίψη) που προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN196-1 σε ηλικία είτε 2, είτε 7 ημερών. Για κάθε κατηγορία τυπικής αντοχής, περιλαμβάνονται δύο κατηγορίες πρώιμης αντοχής, μια κατηγορία με κανονική πρώιμη αντοχή, που σημειώνεται με N, και μια κατηγορία με υψηλή πρώιμη αντοχή, που σημειώνεται με R. Για πληρέστερη μελέτη χρειάζεται να μετρηθούν οι αντοχές των 56, 90, 182 ημερών και σπανιότατα των 365 ημερών (Μοροπούλου και Λαμπρόπουλος 2010). Γενικά ισχύει ότι οι ποιότητες του τσιμέντου χαρακτηρίζονται από τις θλιπτικές αντοχές των 28 ημερών. Στον Πίνακα 1.2 δίνονται αναλυτικότερα πληροφορίες σχετικά με τις τεχνολογικές ιδιότητες του τσιμέντου.

Πίνακας 1.2: Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές, οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές κατά ΕΛΟΤ (www.sika.gr/
Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος)

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή στη θλίψη (MPa) (1MPa = 1N/mm ² = 10.2 kp/cm ²)				Αρχικός χρόνος πήξης	Διόγκωση (διαστολή)
	πρώιμη αντοχή		τυπική αντοχή			
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		min	min
32.5 N	-	≥16	≥32.5	≤52.5	≥75	≤10
32.5 R	≥ 10	-				
42.5 N	≥ 10	-	≥42.5	≤62.5	≥60	
42.5 R	≥20	-				
52.5 N	≥20	-	≥52.5	-	≥45	
52.5 R	≥30	-				

Άλλα σημαντικά τεχνολογικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν το τσιμέντο είναι :

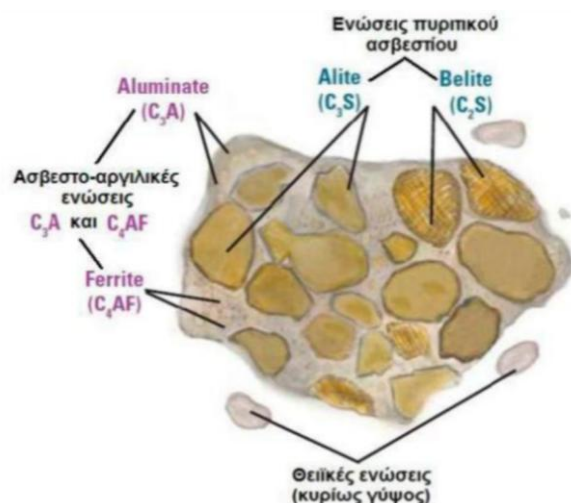
- 1) Η εργασιμότητα, δηλαδή η ικανότητα του τσιμέντου να χυτεύεται σε καλούπια.
- 2) Ο λόγος νερό/τσιμέντο που επηρεάζει τις τελικές αντοχές και για κοινό τσιμέντο είναι 0.5.
- 3) Οι απαιτήσεις σε νερό ώστε να έχει η ενυδατωμένη πάστα συγκεκριμένα ρεολογικά χαρακτηριστικά.
- 4) Ο περιεχόμενος αέρας, δηλαδή ο αέρας που περικλείεται στον όγκο σκυροδέματος.
- 5) Η διόγκωση, δηλαδή η μεταβολή του όγκου του σκυροδέματος που σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος των σχηματιζόμενων πόρων της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου.
- 6) Η θερμότητα ενυδάτωσης, δηλαδή η συνολική αποδιδόμενη ενέργεια από τις εξώθερμες αντιδράσεις ενυδάτωσης.

1.2 Ενυδάτωση τσιμέντου τύπου Portland

Οι ενώσεις του κλίνκερ τσιμέντου που συμπεριλαμβάνονται στα κοινά τσιμέντα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3 και στο Σχήμα 1.2.

Πίνακας 1.3 : Συστατικά κλίνκερ του τσιμέντου Portland, κατά βάρος περιεκτικότητα και χημικοί τύποι (Τσακαλάκης, 2010)

Ένωση	Περιεκτικότητα (% κ.β)	Χημικός Τύπος (και σε μορφή οξειδίων)	Συντομογραφία *
Πυριτικό τριασβέστιο (alite/ αλίτης)	50 %	Ca_3SiO_5 $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Πυριτικό διασβέστιο (belite/ βελίτης)	25 %	Ca_2SiO_4 $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Αργιλικό τριασβέστιο (aluminate/ σελίτης)	10 %	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο (ferrite/ φερρίτης)	10 %	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Διένυδρο θεικό ασβέστιο (/γύψος)	5 %	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO}.\text{SO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$
<p>*Στη χημεία του τσιμέντου, ακολουθούνται συχνά οι εξής συντμήσεις για κωδικοποίηση των βασικών του συστατικών :</p> <p>C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O, M=MgO $\check{\text{S}}$=SO₃</p>			



Σχήμα 1.2 : Σχηματική παράσταση κόκκου τσιμέντου στον οποίο εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις του κλίνκερ που ενυδατώνονται (Τσακαλάκης, 2010)

Η ενυδάτωση του τσιμέντου είναι μία διαδικασία περισσότερο πολύπλοκη από την απλή μετατροπή άνυδρων ενώσεων στις αντίστοιχες ενυδατωμένες και περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και φυσικομηχανικών μεταβολών, που έχουν ως αποτέλεσμα την πήξη και την ανάπτυξη αντοχών (σκλήρυνση) της πάστας του τσιμέντου, με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η πήξη δηλώνει τη σταδιακή απώλεια της πλαστικότητας της πάστας του τσιμέντου, χωρίς την ανάπτυξη αξιόλογων αντοχών και ολοκληρώνεται τις πρώτες ώρες μετά την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό. Η σκλήρυνση είναι το επόμενο στάδιο και περιλαμβάνει την αύξηση της σκληρότητας και την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών (Τσίμας και Τσιβιλής, 2010). Μόνο οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ευθύνονται και συμμετέχουν στην αύξηση της αντοχής, οι φάσεις $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ και $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ενυδατώνονται αλλά δεν συμβάλλουν στην αντοχή της πάστας του τσιμέντου. Η θερμότητα που εκλύεται κατά την ενυδάτωση οφείλεται στη δημιουργία και καταστροφή χημικών δεσμών που λαμβάνουν χώρα με την επίδραση του νερού (Τσακαλάκης, 2010). Η πορεία της ενυδάτωσης επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, με κυριότερους τους εξής :

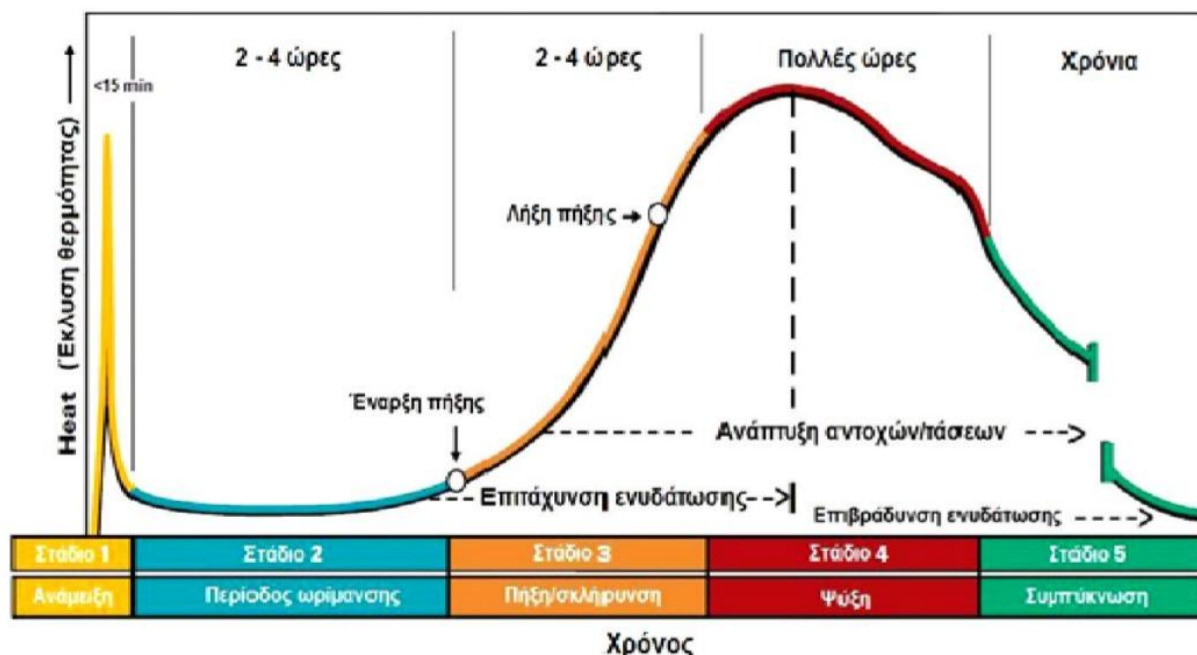
- Σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων
- Λεπτότητα του τσιμέντου
- Λόγος νερού / τσιμέντου
- Θερμοκρασία συντήρησης
- Παρουσία πρόσθετων
- Παρουσία άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο

Οι βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την προσθήκη νερού στο τσιμέντο, συνοπτικά είναι οι ακόλουθες (Τσίμας, 2006):

- $2\text{C}_3\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{CSH}) + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$: Ταχεία
- $2\text{C}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{CSH}) + \text{Ca}(\text{OH})_2$: Βραδεία
- $\text{C}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{Aaq}$: Ταχύτατη
- $\text{C}_3\text{A} + 3\text{CSH}_2 + 26\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ (ετριγκίτης)
- $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32} + 2\text{C}_3\text{A} + 4\text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{ASH}_{12}$ (μονοθειϊκό άλας)
- $\text{C}_4\text{AF} + \text{CSH}_2 + \text{CH} \rightarrow 3\text{CAF}\cdot\text{CSH}_2$: Ταχεία

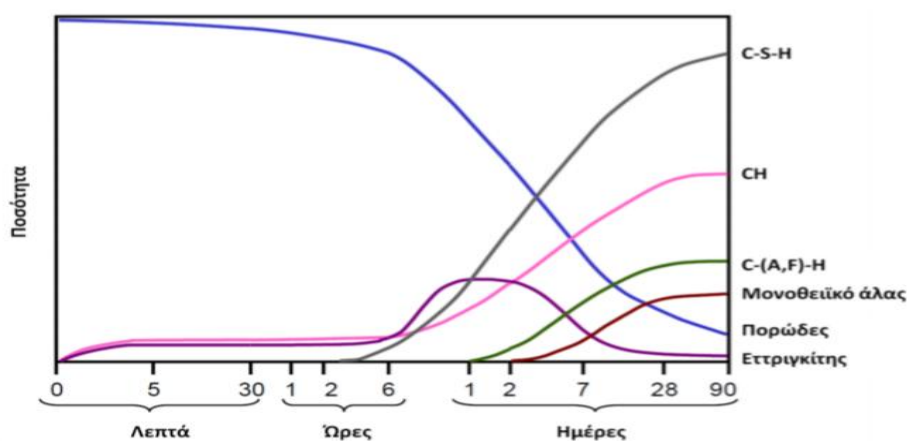
Στο Σχήμα 1.3 φαίνονται τα στάδια ενυδάτωσης του τσιμέντου, η κατά προσέγγιση χρονική διάρκεια τους και ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας. Στο στάδιο 1 φαίνεται η μικρή χρονική διάρκεια του σταδίου της υδρόλυσης της φάσης C_3A του τσιμέντου όπου έχουμε απελευθέρωση ιόντων Ca^{++} και OH^- , ενώ συνοδεύεται από υψηλό ρυθμό έκλυσης θερμότητας και αύξησης της θερμοκρασίας του διαλύματος κατά πολλούς βαθμούς. Το στάδιο 2 είναι γνωστό ως στάδιο ωρίμανσης (dormancy period), έχει χρονική διάρκεια 2-4 ώρες και είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το σκυρόδεμα διατηρεί πλαστικές ιδιότητες, μπορεί να μεταφερθεί στον τόπο του έργου και να στρωθεί πριν αρχίζει να πήζει και να σκληρύνεται. Μετά το στάδιο 2

αρχίζει η κύρια αντίδραση της ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων, δηλαδή η σταδιακή πήξη και σκλήρυνση του σκυροδέματος με παράλληλη έκλυση σημαντικής ποσότητας θερμότητας από την ενυδάτωση καταρχήν του C_3S . Οι φάσεις αυτές αναφέρονται στο στάδιο 3 και 4. Το στάδιο 5 αρχίζει πρακτικά μετά την πάροδο 36 ωρών και κατά τη διάρκεια του συνεχίζεται ο αργός σχηματισμός ένυδρων πυριτικών ενώσεων, εφόσον βέβαια συνεχίζουν να υπάρχουν μη ενυδατωμένες πυριτικές ενώσεις, παρουσία νερού και πρόσβαση του νερού σε αυτές.



Σχήμα 1.3 : Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland (Τσακαλάκης 2010)

Κατά την διάρκεια των αντιδράσεων ενυδάτωσης, παράγονται σειρά προϊόντων. Η πλήρης ενυδάτωση του τσιμέντου μπορεί να πάρει πολλά χρόνια, έως και δεκαετίες. Παρακάτω δίνεται μια εικόνα της χρονικής εξέλιξης του σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων (Σχήμα 1.4). Επίσης, παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι ιδιότητες των διαφόρων αντιδράσεων ενυδάτωσης, καθώς και τα προϊόντα που προκύπτουν (Πίνακας 1.4).



Σχήμα 1.4 : Χρονική εξέλιξη του σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης (Μοροπούλου και Λαμπρόπουλος 2010)

Πίνακας 1.4 : Ενυδάτωση Τσιμέντου / Συμπεριφορά Διαφόρων Φάσεων

Φάσεις Τσιμέντου		Προϊόντα ενυδάτωσης	Ταχύτητα ενυδάτωσης	Έκλυση θερμότητας	Ιδιότητες συστατικών τσιμέντου
Ενώσεις πυριτικού ασβεστίου	C_3S (πυριτικό τριασβέστιο/ αλίτης)	C-S-H gel ($CaO-SiO_2-H_2O$) / Ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (κολλοειδή προϊόντα μικτής σύστασης) και $Ca(OH)_2$ / Portlandite (κρυσταλλικά ένυδρα προϊόντα)	Ταχεία	120 cal/g, 500J/g	Ταχεία ανάπτυξη αντοχής – υπεύθυνο για την πρώιμη αντοχή του τσιμέντου (π.χ. 7 ημερών)
	C_2S (β - C_2S) (πυριτικό διασβέστιο/ βελίτης)	C-S-H gel ($CaO-SiO_2-H_2O$)/Ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (κολλοειδή προϊόντα μεικτής σύστασης) και $Ca(OH)_2$ / Portlandite (κρυσταλλικά ένυδρα προϊόντα)	Αργή	62 cal/g, 260 J/g	Αργή ανάπτυξη αντοχής – υπεύθυνο για την τελική αντοχή του τσιμέντου
Αργυλοπυριτικές ενώσεις	C_3A (αργυλικό τριασβέστιο / σερίτης)	C_2AH_8 , C_4AH_{13} , C_3AH_6 / $C_3A \cdot 3CSH_{32}$ (Ettringite) $C_3A \cdot CSH_{12}$ (μονοθειική ένωση)	Έντονα ταχεία (επιβράδυνση με προσθήκη γύψου)	100 cal/g, 420J/g	Ταχεία ενυδάτωση (ελέγχεται από την παρουσία γύψου) – επιδεκτικό σε προσβολή από θειικά
	C_4AF (αργυλοσιδηρικό τετρασβέστιο/ φερρίτης)	C_2AH_8 , C_4AH_{13} / $C_3(A,F) \cdot 3CSH_{32}$ (Ettringite) $C_3(A,F) \cdot CSH_{12}$ (μονοθειική ένωση)	Σχετικά Ταχεία	100 cal/g, 420J/g	Μικρή συμβολή στην πήξη ή την αντοχή, υπεύθυνο για το γκρι χρώμα του τσιμέντου
Θεικές ενώσεις	CSH_2 (διένυδρο θεικό ασβέστιο/ γύψος)	$C_3A \cdot 3CSH_{32}$, $C_3(A,F) \cdot 3CSH_{32}$ (Ettringite, αντίδραση με C_3A και C_4AF , αντίστοιχα)	-	-	Έλεγχος ενυδάτωσης C_3A και C_4AF

1.3 Ανακυκλωμένα αδρανή από απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων

Τα απόβλητα εκσκαφών κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) προέρχονται από δραστηριότητες εκσκαφών, κατασκευών και κατεδαφίσεων και περιέχουν κυρίως ορυκτά απόβλητα (σκυρόδεμα, τοιχοποιία), ασφαλτο, ξύλο, μέταλλα και άλλα υλικά σε μικρότερες ποσότητες. Αυτά τα απόβλητα έχουν αναγνωριστεί από την Ε.Ε ως απόβλητα με προτεραιότητα αντιμετώπισης, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που παράγονται και του υψηλού δυναμικού επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το πλαίσιο για τα απόβλητα (οδηγία 2008/98 / ΕΚ) απαιτεί από τα κράτη μέλη να επιτύχουν μέχρι το 2020 ένα επίπεδο απόδοσης ανάκτησης του ΑΕΚΚ κατά 70%. Στην Ελλάδα το ποσοστό παραγωγής ΑΕΚΚ υπολογίζεται σε 0.95 τόνους κατά κεφαλήν ανά έτος, ενώ το ποσοστό ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης αυτών των αποβλήτων είναι μόλις 5%, ενώ το υπόλοιπο 95% καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής (Galetakis et al., 2014). Λόγω περιορισμένης χωρητικότητας υγειονομικής ταφής και περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη διάθεση των αποβλήτων, απαιτείται βιώσιμη διαχείριση αυτών των ροών αποβλήτων. Εκτιμάται ότι έως και 90% των ΑΕΚΚ που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν, ελαχιστοποιώντας έτσι τα απορρίμματα των αποβλήτων και την εξάντληση των ορυκτών πόρων (Galetakis et al., 2014, Tam et al., 2018).

Η ανακύκλωση αποβλήτων σκυροδέματος περιλαμβάνει τη χρήση ανακυκλωμένου σκυροδέματος κυρίως ως υλικά υπόβασης σε έργα οδοποιίας ή ως αδρανή υλικά σε νέα μίγματα σκυροδέματος. Ειδικότερα, για την παραγωγή νέου σκυροδέματος, η ανακύκλωση περιορίζεται στη χρήση του χονδρομερούς κλάσματος ανακυκλωμένου σκυροδέματος. Η ποιότητα ανακυκλωμένου σκυροδέματος είναι συνήθως χαμηλότερη από αυτή των φυσικών αδρανών, λόγω της παρουσίας προσκολλημένου κονιάματος (Florea et al., 2014, Gastaldi et al., 2015). Προκειμένου να ληφθούν ανακυκλωμένα αδρανή υψηλότερης ποιότητας, τα απορρίμματα σκυροδέματος υποβάλλονται σε πολλά στάδια θραύσης-ταξινόμησης. Οι συνηθισμένοι θραυστήρες δεν μπορούν να διαχωρίσουν αποτελεσματικά το σκυρόδεμα στα συστατικά του, οδηγώντας έτσι σε κλάσματα αδρανών όπου συνυπάρχουν η ενυδατωμένη πάστα τσιμέντου και η σκόνη αδρανών. Είναι απαραίτητη η αυτογενής θραύση ή η χρήση ειδικά τροποποιημένων θραυστήρων με σιαγόνες για την ανακύκλωση σκυροδέματος ώστε να απομακρυνθούν τα πιο λεπτά σωματίδια κονιάματος τσιμέντου και να ξεχωρίσουν από τα τεμαχίδια των αδρανών υλικών (Florea et al., 2014). Τα αδρανή υλικά που παράγονται από συνήθεις διαδικασίες σύνθλιψης αποβλήτων σκυροδέματος έχουν μεγάλη ποσότητα υπολειμματικής ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου (25% λεπτόκοκκου σκυροδέματος) και δεν έχουν μεγάλη χρησιμότητα σε κατασκευαστικές εφαρμογές (Serpell and Lopez, 2015; Serpell and Lopez, 2013). Ωστόσο, αυτά τα λεπτομερή υλικά περιέχουν συστατικά του αρχικού σκυροδέματος, περισσότερο επιβλαβή από περιβαλλοντικής πλευράς. Επομένως προκύπτουν διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα κατά την παραγωγή των ανακυκλωμένων αδρανών υλικών που σχετίζονται με τη συσσώρευση και τη διασπορά λεπτών στερεών σωματιδίων στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος.

Οι ερευνητικές εργασίες για την αξιοποίηση του λεπτομερούς αυτού υλικού είναι περιορισμένες και αναφέρονται κυρίως σε επαναχρησιμοποίηση καθαρής ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας μέσω θερμικής ενεργοποίησης της για αντικατάσταση ενός μέρους του τσιμέντου σε μίγματα νέου σκυροδέματος. (Flore et al., 2014; Serpell και M. Lopez, 2013).

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της χρήσης θερμικά ενεργοποιημένου λεπτομερούς υλικού που προκύπτει κατά την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών από σκυρόδεμα κατεδαφίσεων και η χρήση αυτού ως υλικό υποκατάστασης τσιμέντου. Σε πρώτη φάση το ακατέργαστο υλικό λεπτομερούς σκυροδέματος που προκύπτει χαρακτηρίζεται ως προς τη χημική του σύνθεση, γίνεται κοκκομετρική ανάλυση των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται, ενώ προσδιορίζεται η θερμική αποσύνθεση που συμβαίνει στο υλικό καθώς θερμαίνεται, με μέγιστη θερμοκρασία τους 900 °C. Στη συνέχεια το υλικό ενεργοποιείται θερμικά με πύρωση σε θερμοκρασίες 600 °C και 800 °C και γίνεται ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών του φάσεων με ορυκτολογική ανάλυση XRD και υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier. Κατόπιν τόσο το ακατέργαστο υλικό όσο και το θερμικά ενεργοποιημένο χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει σε ποσοστά 10%, 20% και 30% κατά βάρος το τσιμέντο σε τσιμεντοκονιάματα. Τα παρασκευασθέντα δοκίμια ελέγχονται εργαστηριακά και συσχετίζονται οι μετρήσεις με τη θερμοκρασία ενεργοποίησης και τα ποσοστά αντικατάστασης του τσιμέντου προκειμένου να εκτιμηθεί η καταλληλότητα της προτεινόμενης τεχνικής για την αξιοποίηση του λεπτομερούς κλάσματος του ανακυκλωμένου σκυροδέματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΠΤΟΜΕΡΟΥΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

2.1 Ενεργοποίηση λεπτομερούς σκυροδέματος

Η σταδιακή θέρμανση της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου, που αποτελεί το βασικό συστατικό του λεπτομερούς κλάσματος του ανακυκλωμένου σκυροδέματος, έχει ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση των ενυδατωμένων φάσεων του κλίνκερ (Vyšvaril et al., 2014). Κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, συμβαίνει μια σειρά φυσικών και χημικών διαδικασιών στην ενυδατωμένη πάστα τσιμέντου. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες έως και 100 °C λαμβάνει χώρα απώλεια του φυσικώς συνδεδεμένου νερού και αφυδάτωση του ετρίγκιτη (Florea et al., 2014, Shui et al., 2009). Σε θερμοκρασίες από 100 °C έως 450 °C συνυπάρχουν η μερικώς αφυδατωμένη φάση C-S-H και η τροποποιημένη C-S-H. Πάνω από 450 °C ο πορτλανδίτης αποσυντίθεται σε CaO. Στους 750 °C, λαμβάνει χώρα η διάσπαση του CaCO_3 σε CaO και του C-S-H, σε παραπλήσια δομή του C_2S (Iarnite), ενώ οι αρχικές άνυδρες φάσεις παραμένουν αμετάβλητες (Florea et al., 2014, Vyšvaril et al., 2014, Shui κ.ά., 2009). Σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C, υπάρχουν κυρίως ελεύθερο CaO, C_2S , βολλαστονίτης, C_4AF (brownmillerite) και C_2AS (gehlenite) (Vyšvaril et al., 2014).

Η διαδικασία αφυδάτωσης οδηγεί στον σχηματισμό αφυδατωμένων ενώσεων που εμφανίζουν τσιμεντοειδή συμπεριφορά. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις υπάρχουσες μελέτες (Florea et al., 2014, Gastaldi et al., 2015, Kwon et al., 2015) σχετικά με τη θερμική ενεργοποίηση λεπτομερούς σκυροδέματος πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που παρασκευάστηκαν από καθαρή πάστα τσιμέντου και όχι στο λεπτομερές κλάσμα που προκύπτει κατά την ανακύκλωση του σκυροδέματος για τη παραγωγή αδρανών υλικών.

2.2 Μηχανισμοί θερμικής ενεργοποίησης και επανυδάτωσης

2.2.1 Οι επιπτώσεις της θερμικής επεξεργασίας στα λεπτομερή σωματίδια ανακυκλωμένου σκυροδέματος

Κατά την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου πραγματοποιείται μια σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών. Από τα κύρια φαινόμενα είναι η εξάτμιση του φυσικώς και χημικώς δεσμευμένου νερού από τη σκληρυμένη πάστα τσιμέντου. Μέσα από αυτή τη διαδικασία, αρχικά το νερό των πόρων, και στη συνέχεια ένα μέρος του νερού που διατηρείται από τα προϊόντα ενυδάτωσης χάνεται. Συγκεκριμένα πάνω από 120 °C αρχίζουν να πραγματοποιούνται δομικές αλλαγές, συμπεριλαμβανομένης της αφυδάτωσης του πορτλανδίτη (Ca(OH)_2) γύρω στους 450-500 °C και της διάσπασης του ασβεστίτη (CaCO_3) γύρω στους 750 °C. Η διαδικασία αφυδάτωσης της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 800 °C ή και παραπάνω. Έτσι, μια αφυδατωμένη πάστα τσιμέντου σε μια ορισμένη

θερμοκρασία θα αποτελείται από εν μέρει ή πλήρως αφυδατωμένα προϊόντα, προϊόντα ενυδάτωσης που ενδέχεται να μην έχουν επηρεαστεί από τη θερμική επεξεργασία και το αδιάλυτο τσιμέντο (Shui et al, 2008).

Σύμφωνα με τους Castello et al (2004) η αποσύνθεση του ετρίγκιτη γίνεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, γύρω στους 90 °C, ακόμα χαμηλότερα από τη θερμοκρασία στην οποία απομακρύνεται το ελεύθερο νερό (105 °C), ενώ σύμφωνα με τους Alonso και Fernandes (2004) ο ετρίγκιτης αφυδατώνεται απότομα αμέσως μετά τη θερμοκρασία των 100 °C.

Σύμφωνα με τους Tayyib et al. (1989) ο πορτλανδίτης αποσυντίθεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, περίπου 400 °C. Ωστόσο, οι Castello et al. (2004) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο πορτλανδίτης αφυδατώνεται μεταξύ 530 °C και 560 °C. Επιπλέον, οι Alonso και Fernandes (2004) παρατήρησαν ότι ο πορτλανδίτης διασπάται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μετά από 510 °C, ενώ παρουσιάζει μια αυξητική τάση μέχρι και τους 200 °C.

Σχετικά με το μετασχηματισμό της γέλης C-S-H υπάρχει έλλειψη γνώσεων και οι έως τώρα εκτιμήσεις δεν είναι ξεκάθαρες και διίστανται μεταξύ τους. Έχει αναφερθεί ότι η γέλη C-S-H αρχίζει να αφυδατώνεται μεταξύ των θερμοκρασιών 200 °C και 400 °C (Castello et al., 2004). Οι Handoo και Agarwal (2002), με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι μορφολογικές μεταβολές της γέλης C-S-H λαμβάνουν χώρα κυρίως σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 600 °C. Επίσης, οι Alonso και Fernandes (2004) συμπέραναν ότι η γέλη C-S-H αρχίζει να αφυδατώνεται ελαφρώς ήδη από 100 °C έως 200 °C (βαθμιαία με την αύξηση της θερμοκρασίας) και γύρω στα 450 °C προκύπτει μετασχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων της γέλης όπως ο τομπερμορίτης (tobermorite), ενώ στους 750 °C ολοκληρώνεται ο μετασχηματισμός της γέλης. Επίσης, παρατήρησαν ότι από 600 °C έως 750 °C, οι στερεές φάσεις στην αφυδατωμένη πάστα τσιμέντου περιέχουν κυρίως αφυδατωμένες φάσεις από C-S-H, CaO, άνυδρες φάσεις και αφυδατωμένο ετρίγκιτη.

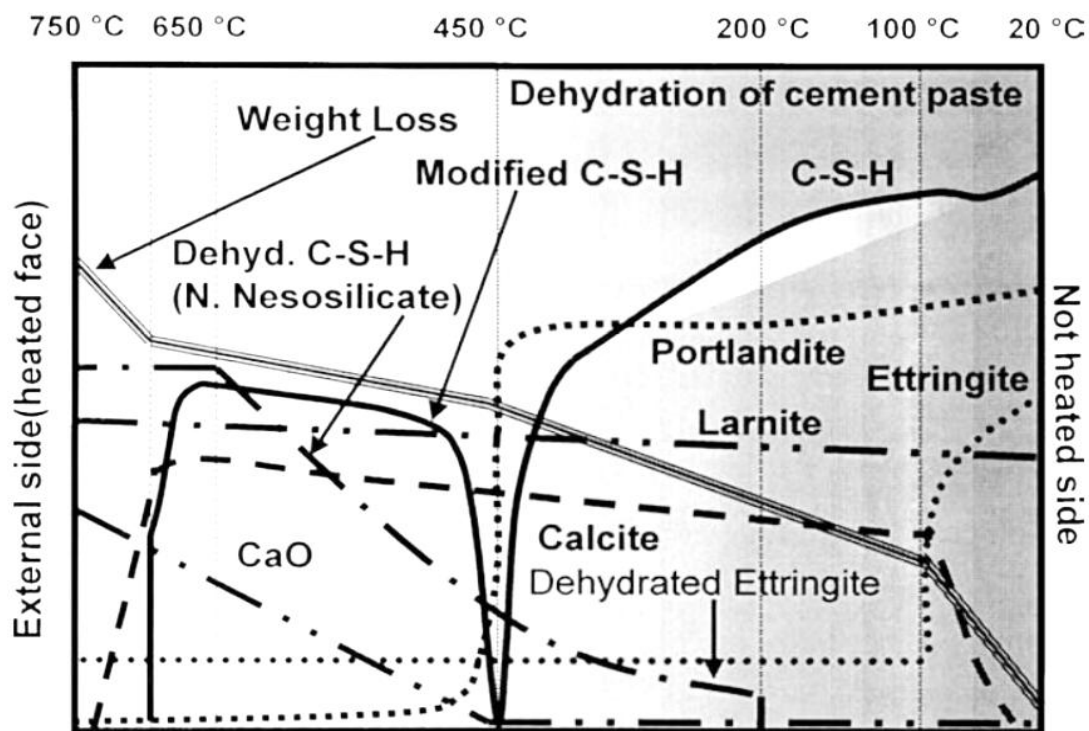
Τέλος, σύμφωνα με τους Alonso και Fernandes (2004) η συγκέντρωση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) αυξάνεται μέχρι τους 450 °C και στους 750 °C το CaCO_3 όπως και ο πορτλανδίτης μετατρέπονται σε CaO.

Συνοψίζοντας, λαμβάνοντας υπόψη διάφορους συγγραφείς, οι οποίοι έχουν περιγράψει τις αντιδράσεις που συμβαίνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας σε πάστα τσιμέντου σκυροδέματος προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα (Alarcon-Ruiz et al., 2005) :

- 30-105 °C : Απομάκρυνση επιφανειακού και προσροφημένου νερού. Η απομάκρυνση θεωρείται γενικά ότι είναι πλήρης στους 120 °C.

- 110-170 °C : Αποσύνθεση του γύψου (με διπλή ενδοθερμική αντίδραση)/ Αποσύνθεση του ετρίγκιτη / Απώλεια του νερού από ενυδατωμένες ενώσεις.
- 180-300 °C : Απώλεια του δεσμευμένου νερού από την αποσύνθεση του CSH και άλλες ένυδρες ενώσεις.
- 450-550 °C : Αφυδροξυλίωση του πορτλανδίτη.
- 700-900 °C : Διάσπαση ανθρακικού ασβεστίου.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 2.1. περιγράφονται σχηματικά οι διαδικασίες αφυδάτωσης των στερεών φάσεων πάστας τσιμέντου, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από βιβλιογραφία που αναφέρθηκαν παραπάνω (Alonso and Fernandez, 2004). Ο βαθμός μετασχηματισμού των στερεών φάσεων της πάστας τσιμέντου θεωρείται συνάρτηση της θερμοκρασίας και θεωρείται ότι επιτυγχάνεται χημική ισορροπία σε κάθε θερμοκρασία. Οι διαδικασίες θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα από την εξωτερική επιφάνεια κάθε κόκκου κάθε φορά, ενώ το εσωτερικό του θεωρείται ότι δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 2.1 : Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των διαδικασιών αφυδάτωσης της πάστας τσιμέντου που εκτίθεται σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας (Alonso and Fernandez, 2004)

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα ισχύει :

- 1) Από την εξωτερική επιφάνεια και μεταξύ των 750 °C έως 650 °C, οι στερεές φάσεις περιέχουν κυρίως αφυδατωμένο ασβεστοπυριτικό άλας C-S-H, νησοπυριτικής μορφής, CaO, άνυδρες φάσεις (C₂S) και αφυδατωμένο ετρίγκιτη.
- 2) Για περιοχές που εκτείνονται από 650 °C έως 600 °C, βρίσκονται οι ίδιες στερεές φάσεις όπως και παραπάνω αλλά επιπλέον έχουμε παρουσία ασβεστίτη που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης από την αντίδραση του αερίου CO₂ που υπάρχει στους πόρους.
- 3) Στις περιοχές που εκτίθενται σε θερμοκρασίες κάτω από 600 °C έως 450 °C, η τροποποιημένη γέλη C-S-H συνυπάρχει με μειούμενες αναλογίες του αφυδατωμένου C-S-H, νησοπυριτικής μορφής. Επίσης, σχηματίζεται CaO σε μειούμενες αναλογίες με τις θερμοκρασίες. Ακόμα έχουμε παρουσία των άνυδρων φάσεων λαρνίτη και brownmillerite αλλά υπάρχει και αφυδατωμένη φάση ετρίγκιτη.
- 4) Στη πάστα τσιμέντου που είναι εκτεθειμένη στους 450 °C έως 200 °C, συνυπάρχει πορτλανδίτης με το μερικώς αφυδατωμένο C-S-H και το τροποποιημένο C-S-H αλλά και το αφυδατωμένο C-S-H, νησοπυριτικής μορφής. Επιπλέον, υπάρχουν ασβεστίτης, άνυδρες φάσεις και αφυδατωμένος ετρίγκιτης.
- 5) Μεταξύ των 200 °C έως 100 °C, ακολουθεί ελαφρά αφυδάτωση της φάσης C-S-H, ενώ δεν έχουμε σχηματισμό του αφυδατωμένου C-S-H, νησοπυριτικής μορφής. Ο πορτλανδίτης συνυπάρχει με ασβεστίτη (από την ενανθράκωση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης), άνυδρες φάσεις τσιμέντου (Iarnite-C₂S, brownmillerite- C₄AF) και αφυδατωμένο ετρίγκιτη.
- 6) Στο εσωτερικό της ζώνης που δεν επηρεάζεται από τη θέρμανση, δηλαδή κάτω των 100 °C, τα στερεά συστατικά που συνυπάρχουν είναι C-S-H, πορτλανδίτης, ετρίγκιτης και άνυδρες φάσεις. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας το ελεύθερο νερό είναι επίσης παρόν και η εξέλιξη της ενυδάτωσης των αφυδατωμένων φάσεων τσιμέντου είναι πιθανή, πράγμα που μπορεί να δικαιολογήσει την αύξηση του C-S-H και του πορτλανδίτη σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας.

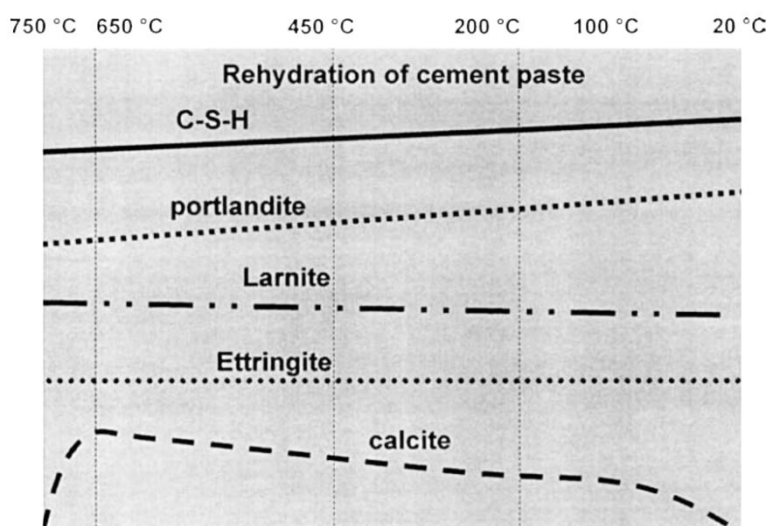
Τέλος, η απώλεια βάρους είναι μια άλλη παράμετρος που συμπεριλαμβάνεται επίσης στο διάγραμμα παραπάνω (Σχήμα 2.1). Θα υπάρξει απώλεια βάρους της πάστας τσιμέντου, ως συνέπεια της μετατροπής των στερεών φάσεων. Οι τρεις κρίσιμες θερμοκρασίες με τις υψηλότερες απώλειες βάρους είναι οι εξής :

- 1) Η απώλεια βάρους που ξεκινά στους περίπου 600 °C, από την διάσπαση του ασβεστίτη (CaCO₃) και τη παραγωγή CO₂.
- 2) Η απώλεια βάρους στους πάνω από 450 °C εξαιτίας της αφυδάτωσης του πορτλανδίτη και την απώλεια ύδατος (H₂O).
- 3) Η απώλεια βάρους πάνω από τους 100 °C όπου ξεκινάει η αφυδάτωση του C-S-H.

2.2.2 Επανυδάτωση αφυδατωμένου ανακυκλωμένου υλικού λεπτομερούς σκυροδέματος

Η αφυδατωμένη πάστα τσιμέντου μετά από κατάλληλη θερμική επεξεργασία και στη συνέχεια έκθεση σε περιβάλλον ενυδάτωσης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη του τσιμέντου. Το τσιμέντο αποτελείται από τέσσερις κύριες ενώσεις, το πυριτικό τριασβέστιο (C_3S), το πυριτικό διασβέστιο (C_2S), το αργλικό τριασβέστιο (C_3A) και το αργλικό τετρασβέστιο (C_4AF). Τα πιο σημαντικά προϊόντα των αντιδράσεων ενυδάτωσης είναι το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο ($C-S-H$) και ο πορτλανδίτης ($Ca(OH)_2$) (Florea et al., 2014).

Σύμφωνα με τους Shui, et al. (2008, 2009, 2011) η αφυδατωμένη πάστα τσιμέντου μπορεί να ανακτήσει τα αρχικά προϊόντα ενυδάτωσης μετά την επανυδάτωση. Μάλιστα η μηχανική αντοχή της επανυδατωμένης πάστας τσιμέντου φαίνεται να εξαρτάται από την αρχική θερμοκρασία αφυδάτωσης. Κατά την επαφή με το νερό, οι αφυδατωμένες φάσεις ανακτούν την αρχική τους περιεκτικότητα σε νερό. Το CaO που παράγεται από την αποσύνθεση του πορτλανδίτη και του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) θα αντιδράσει με νερό για να σχηματίσει ξανά πορτλανδίτη, ενώ ανακτάται και η ασβεστοπυριτική γέλη $C-S-H$. Αυτές οι διαδικασίες επανυδάτωσης είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη της αντοχής, παρόμοιας με την ενυδάτωση του τσιμέντου. επίσης, μια άλλη αιτία ενίσχυσης της αντοχής είναι η πιθανή ενυδάτωση του αρχικά αφυδατωμένου τσιμέντου, το οποίο ήταν μέρος του δείγματος πριν από τη θερμική επεξεργασία και το οποίο τώρα μπορεί να ενυδατωθεί αν έρθει σε επαφή με το νερό. Στο διάγραμμα του Σχήματος 2.2 δίνεται η εξέλιξη των διαφόρων φάσεων που προκύπτουν.



Σχήμα 2.2 : Επανυδάτωση των αφυδατωμένων φάσεων πάστας τσιμέντου που προέκυψαν μετά την έκθεση σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας. (Alonso and Fernandez, 2004)

Παρατηρούμε ότι από τη διαδικασία της επανυδάτωσης προκύπτουν παρόμοιες ενώσεις με εκείνες που υπήρχαν πριν την αφυδάτωση, όσον αφορά την ασβεστοπυριτική γέλη $C-S-H$ και τον πορτλανδίτη. Σχηματίζεται $C-S-H$ ως συνέπεια της επανυδάτωσης του αφυδατωμένου ασβεστοπυριτικού άλατος $C-S-H$,

νησοπυριτικής μορφής. Στη διαδικασία επανυδάτωσης του C-S-H συμμετέχει και το CaO αλλά κυρίως συμμετέχει στην αντίδραση για το σχηματισμό του πορτλανδίτη. Επίσης, ο λαρνίτης παραμένει αμετάβλητος, ενώ ο ετριγκίτης επανυδατώνεται. Τέλος, ο ασβεστίτης που σχηματίζεται με την εναθράκωση κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αφυδάτωσης συνυπάρχει με τις επανυδατωμένες στερεές φάσεις.

2.2.3 Ιδιότητες αφυδατωμένου και επανυδατωμένου ανακυκλωμένου υλικού λεπτομερούς σκυροδέματος

Οι Shui et al. (2009) συνέκριναν τον βαθμό επανυδάτωσης των αφυδατωμένων δειγμάτων πάστας τσιμέντου που ελήφθησαν μετά από θέρμανση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εξέλιξη της επανυδάτωσης βρέθηκε να είναι συγκρίσιμη για τα δείγματα που πυρώθηκαν στους 400 °C, 600 °C και 800 °C, αντίστοιχα και διαπιστώθηκε ότι το απαιτούμενο νερό κατά την επανυδάτωση αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας αφυδάτωσης από 300 °C σε 900 °C, πράγμα που εξηγείται από την προώθηση της αφυδάτωσης με τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το νερό που απαιτείται για να επιτευχθεί πρότυπη σύσταση της επανυδατωμένης πάστας τσιμέντου αυξάνεται από 32% για τα δείγματα σε θερμοκρασία δωματίου έως 68% για τα υποβληθέντα δείγματα σε 900 °C. Επίσης, ο αρχικός και τελικός χρόνος πήξης μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Διαπιστώθηκε επίσης η πρόωμη ενυδάτωση των αφυδατωμένων δειγμάτων πάστας τσιμέντου, καθώς ο βαθμός επανυδάτωσης μετά από μόλις 1 ημέρα φθάνει το 0.7, ενώ εξελίσσεται στα 0.8, 0.85 και 0.9 στις 3, 7 και 28 ημέρες, αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι ο ρυθμός επανυδάτωσης γίνεται βραδύτερος μετά την πρώτη ημέρα. Η πρόωμη ενυδάτωση επεξηγήθηκε από το γεγονός ότι η ειδική επιφάνεια της αφυδατωμένης πάστας τσιμέντου είναι πολύ υψηλότερη από την ειδική επιφάνεια των αρχικών φάσεων του τσιμέντου. Διαπιστώθηκε επίσης ότι καθώς προχωράει η επανυδάτωση, η γέλη C-S-H θα ανακτά συνεχώς τις αλυσίδες της, ενισχύοντας έτσι τη δομή της.

Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν την αντοχή σε θλίψη που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας επανυδατωμένη πάστα τσιμέντου που θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 °C και 900 °C, μη θερμαινόμενη πάστα τσιμέντου και καθαρό τσιμέντο. Μετά από σκλήρυνση 3 ημερών, το υλικό που ήταν μη κατεργασμένο δεν αναπτύσσει νέα αντοχή σε θλίψη, ενώ το θερμικά επεξεργασμένο υλικό στους 800 °C δείχνει την ίδια ανάπτυξη ισχύος με το καθαρό τσιμέντο. Η αντοχή σε θλίψη αυξάνει με την θερμοκρασία πύρωσης, από 300 °C έως 800 °C. Το δοκίμιο με την πάστα που θερμαίνεται στους 900 °C επιτυγχάνει χαμηλότερη αντοχή από εκείνη στους 700 °C στις πρώτες ημέρες ωρίμανσης των δοκιμίων, αλλά προσεγγίζει τις τιμές του δοκιμίου με πάστα που θερμαίνεται στους 800 °C μετά από 28 ημέρες. Συμπερασματικά, η θερμοκρασία αφυδάτωσης καθορίζει τη διαδικασία και το βαθμό επανυδάτωσης της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου, επομένως αναμένεται ότι η ικανότητα επανυδάτωσης σκληρυμένης πάστας τσιμέντου που υπόκειται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αφυδάτωσης θα είναι διαφορετική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Περιγραφή εργαστηριακών μεθόδων και υλικών

3.1.1 Εργαστηριακές μέθοδοι

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων-X ώστε να προσδιοριστεί η χημική σύσταση σκόνης δείγματος υλικού ανακυκλωμένης κονιάς (RCF-Recycled Concrete Fines) όπως προέκυψε από τη διαδικασία παραγωγής των ανακυκλωμένων αδρανών από σκυρόδεμα. Μετά από διαδοχικά στάδια θραύσης-λειοτριβήσης-τετραμερισμού ελήφθησαν 5g του δείγματος και αφού τοποθετήθηκαν στους 1050 °C για 2 ώρες και έγινε υπολογισμός της απώλειας πύρωσης. Από το υλικό αυτό παρασκευάστηκαν με σύντηξη υαλοποιημένα δισκία για να αναλυθούν. Η σύντηξη του δείγματος έγινε σε χωνευτήριο λευκοχρύσου με τη συσκευή τύπου Claisse Fluxer M4 σε διαδοχικές θερμοκρασίες από 800-1100 °C. Η χημική ανάλυση έγινε με το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού διασκορπιζόμενης ενέργειας, τύπου S2 RANGER-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF), της Bruker AXS.

Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε αντιπροσωπευτικό δείγμα σκόνης από ανακυκλωμένη κονία χωρίς θερμική επεξεργασία (RCF) αλλά και σε θερμικά επεξεργασμένο δείγμα στους 600 °C (RCF600) και 800 °C (RCF800). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) με περιθλασίμετρο τύπου Bruker AXS, D8-Advance. Η αξιολόγηση του ακτινογραφήματος έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος EVA Diffract Plus.

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς της ανακυκλωμένης κονιάς χρησιμοποιήθηκε η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Το δείγμα ανακυκλωμένης κονιάς λειοτριβήθηκε και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA και το λογισμικό Pyris. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης έφτασε τους 950 °C με ρυθμό 10 °C/min, ενώ χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο άζωτο με παροχή 35 ml/min.

Για την πιστοποίηση των δημιουργούμενων φάσεων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Τα δείγματα λειοτριβούνται και αναμιγνύονται με βρωμιούχο κάλιο σε αναλογία 1:100 κ.β. ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα, η οποία στη συνέχεια συμπίεζεται σε λεπτούς δίσκους (pellets). Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα ανακυκλωμένης κονιάς επεξεργασμένα σε θερμοκρασίες 600 °C (RCF600) και 800 °C (RCF800), αλλά και σε μη επεξεργασμένο θερμικά δείγμα κονιάς (RCF). Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000 και κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής τύπου Specac Model 7009 με παράθυρα ZnSe.

Η κοκκομετρική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Laser, με την βοήθεια του συστήματος “Mastersizer S” του οίκου Malvern instruments. Με τη μέθοδο περίθλασης των ακτίνων Laser μετρήθηκε η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του λεπτόκοκκου σωματιδίου (d_v) του υλικού. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη διάχυση και διάθλαση των ακτίνων από αιωρούμενα σωματίδια. Καθώς η ακτίνα Laser

διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται και από την πυκνότητά τους. Η μέθοδος της κοκκομετρικής ανάλυσης εφαρμόστηκε σε δείγμα σκόνης κονιάς όπως αυτή προέκυψε από κόσκινο -125 μm . Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε η καμπύλη του αθροιστικώς διερχόμενου και συγκρίθηκε με αντίστοιχη καμπύλη του καθαρού τσιμέντου CEMI 42.5N.

Τέλος, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο Blaine σε δείγμα κονιάς RCF και συγκρίθηκε με εκείνη του τσιμέντου Portland CEM I 42.5. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή Blaine της Control Instruments και πρότυπο δείγμα τσιμέντου για τη βαθμονόμηση της συσκευής.

3.1.2 Περιγραφή και χαρακτηρισμός υλικών

Λεπτομερές υλικό από την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών από σκυρόδεμα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε υλικό από μονάδα επεξεργασίας AEKK (Απόβλητα Εκσκαφών Κατασκευών Κατεδάφισων) που βρίσκεται στην Κρήτη, ενώ το κλάσμα του υλικού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προέρχεται από τη θραύση και κοσκίνιση σκυροδέματος για την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών υλικών. Με άλλα λόγια χρησιμοποιήθηκε το παραπροϊόν από την παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών. Ειδικότερα, το αρχικό υλικό από το οποίο προέρχεται το ανακυκλωμένο λεπτομερές κλάσμα σκυροδέματος αποτελεί προϊόν οικοδομικής κατεδάφισης και θεωρείται περιβαλλοντικά φιλικό, δηλαδή η κατεδάφιση έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπεται η επαναχρησιμοποίηση των υλικών που προέκυψαν. Επομένως τόσο τα αδρανή όσο και η κονία δύναται να χρησιμοποιηθούν εκ νέου.

Τσιμέντο Portland CEMI 42.5N

Για όλες τις συνθέσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε γκρι τσιμέντο Portland τύπου CEMI 42.5N. Πρόκειται για τσιμέντο κανονικής πρώιμης αντοχής, με τυπική αντοχή σε θλίψη από 42.5 MPa έως 62.5 MPa και περιεκτικότητα σε κλίνκερ 95-100%.

Πρότυπη Χαλαζιακή Άμμος

Σε όλες τις βασικές συνθέσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές υλικό πρότυπη χαλαζιακή άμμος σύμφωνα με το Πρότυπο EN 196-1.

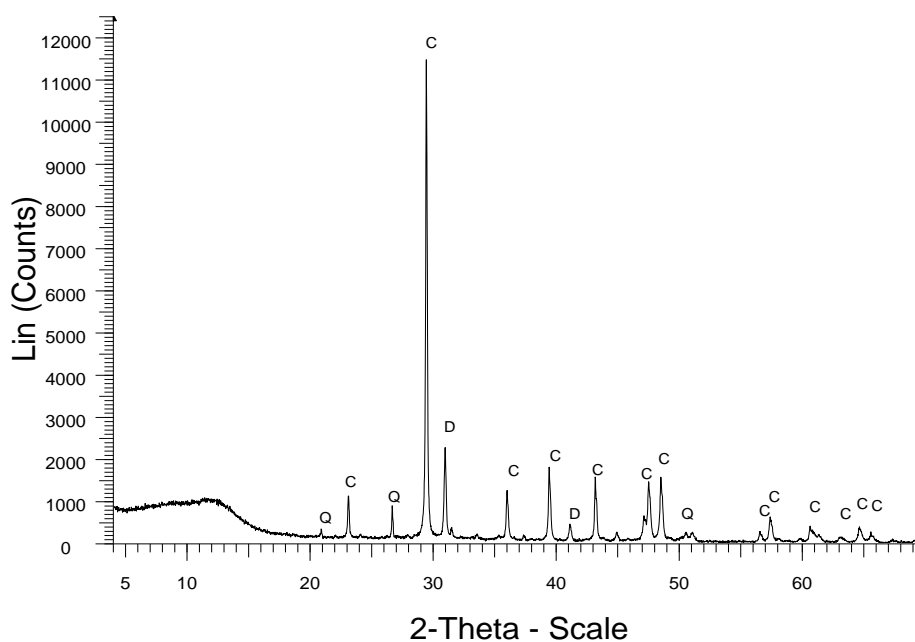
3.2 Χαρακτηρισμός και θερμική επεξεργασία του λεπτομερούς υλικού

3.2.1 Χαρακτηρισμός του ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος

Η χημική σύσταση του ανακυκλωμένου λεπτομερούς υλικού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας, δίδεται στον Πίνακα 3.1. Επιπλέον, παρουσιάζεται η απώλεια κατά την πύρωση (LOI) που προσδιορίστηκε με θέρμανση του υλικού στους 1050 °C για 2 ώρες. Επίσης στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ορυκτολογική ανάλυση στο μη επεξεργασμένο θερμικά λεπτομερές υλικό.

Πίνακας 3.1 : Χημική ανάλυση για το ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος (% κ.β.)

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	SO ₃	LOI
35.82	24.91	3.62	4.0	2.1	1.4	0.04	0.19	27.58

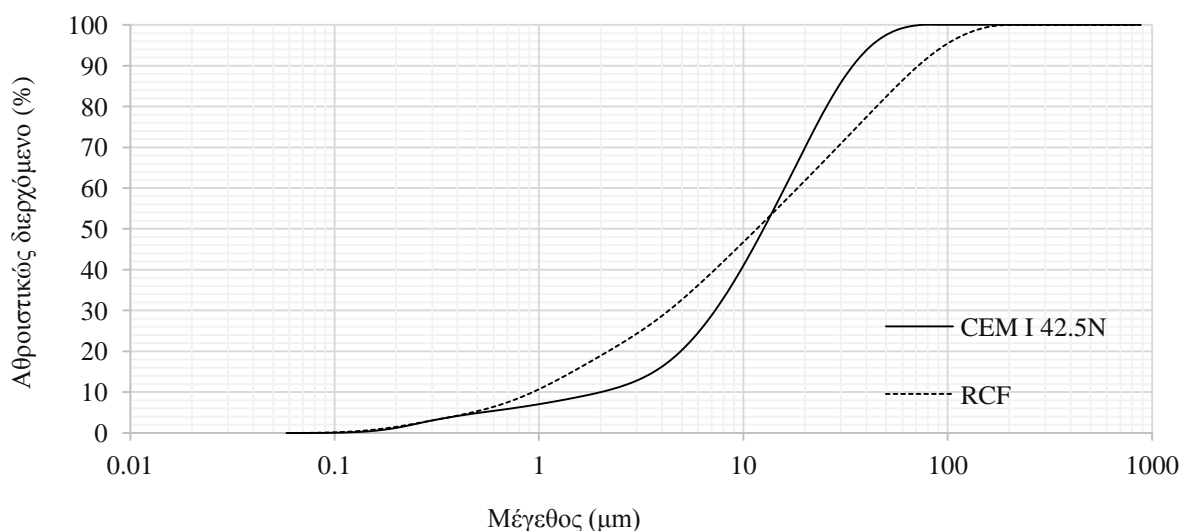


Σχήμα 3.1 : Ακτινοδιάγραμμα XRD για το ανακυκλωμένο μη επεξεργασμένο θερμικά υλικό λεπτομερούς σκυροδέματος (C=Calcite, D=Dolomite, Q=Quartz)

Τα αποτελέσματα χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης έδειξαν ότι το ανακυκλωμένο λεπτομερές κλάσμα σκυροδέματος που συλλέγεται από το εργοστάσιο επεξεργασίας ΑΕΚΚ περιέχει υψηλές ποσότητες ασβεστίτη. Ο εμπλουτισμός του ανακυκλωμένου λεπτομερούς κλάσματος σκυροδέματος σε ασβεστίτη συνδέεται στενά με τη σύνθεση των αδρανών σκυροδέματος. Στην Ελλάδα, η πλειονότητα των παραγωγών έτοιμου σκυροδέματος χρησιμοποιούν θραυστά αδρανή που εξάγονται από ασβεστολιθικά πετρώματα. Από αυτά τα σχετικά μαλακά ασβεστολιθικά αδρανή, κατά τη σύνθλιψη του σκυροδέματος για την παραγωγή

των ανακυκλωμένων αδρανών, δημιουργούνται σημαντικές ποσότητες ασβεστολιθικής σκόνης (Galetakis and Soultana 2016, Galetakis et al., 2016). Έτσι, τα δείγματα ανακυκλωμένης κονιάς εκτός από την ενυδατωμένη πάστα τσιμέντου περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες ασβεστολιθικής σκόνης.

Η ανάλυση μεγέθους σωματιδίων ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο κοκκομετρικής ανάλυσης με laser (Malvern Instruments, Mastersize-S) δίδεται στο Σχήμα 3.2 και γίνεται σύγκριση με την ανάλυση μεγέθους σωματιδίων του τσιμέντου Portland τύπου CEMI 42.5N που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί διάμετροι ($d_{10\%}$, $d_{50\%}$, $d_{90\%}$) και το εύρος της κατανομής μεγέθους σωματιδίων των χρησιμοποιούμενων RCF και CEMI 42.5N. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 και στον Πίνακα 3.2, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων του RCF είναι ευρύτερη από αυτή του CEMI 42.5N. Για τα κλάσματα μεγέθους κάτω των 15 μm , το RCF είναι λεπτότερο από το CEMI 42.5N. Η ειδική επιφάνεια των RCF και CEMI 42.5N, όπως μετρήθηκε με τη μέθοδο Blaine, είναι 5050 cm^2/g και 3454 cm^2/g , αντίστοιχα.

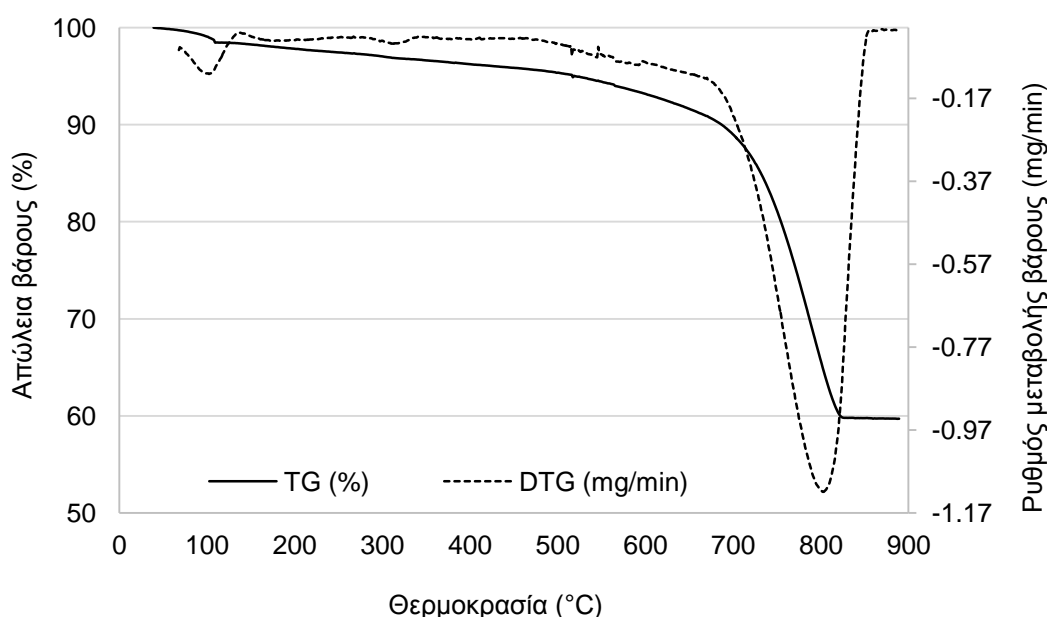


Σχήμα 3.2 : Καμπύλη κοκκομετρικής ανάλυσης για ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος (RCF) και σκόνη τσιμέντου CEMI 42.5N

Πίνακας 3.2 : Διάμετροι και ειδική επιφάνεια για τα δείγματα ανακυκλωμένου λεπτομερούς υλικού σκυροδέματος (RCF) και τσιμέντου τύπου CEMI 42.5N

Υλικό	Χαρακτηριστικές διαμέτροι			Εύρος κατανομής ($d_{90\%}-d_{10\%}$)/ $d_{50\%}$	Ειδική επιφάνεια κατά Blaine (cm^2/g)
	$d_{10\%}$ (μm)	$d_{50\%}$ (μm)	$d_{90\%}$ (μm)		
RCF	0.93	11.61	71.63	6.09	5050
CEMI 42.5	2.00	12.55	34.36	2.58	3454

Επίσης, στο δείγμα RCF πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική (TG) ανάλυση και διαφορική θερμοβαρυμετρική (DTG) ανάλυση. Η ανάλυση έγινε μέχρι τη θερμοκρασία των 900 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/ min, σε ατμοσφαιρική πίεση υπό ατμόσφαιρα αζώτου και με ρυθμό ροής 100 ml/ min. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3, σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 °C και 200 °C, παρατηρείται απώλεια μάζας λόγω της απελευθέρωσης νερού των πόρων και του φυσικώς συνδεδεμένου νερού από προϊόντα ενυδάτωσης, όπως ο ετρίγκιτης. Η αφυδάτωση της γέλης C-S-H είναι ορατή μεταξύ των 200 °C και 400 °C (Flore et al., 2014; Shui et al., 2009). Η απώλεια μάζας μεταξύ 500 °C και 600 °C οφείλεται στη διάσπαση του πορτλανδίτη (Flore et al., 2014). Τέλος, η μεγαλύτερη απώλεια μάζας εμφανίζεται μεταξύ 700 °C και 800 °C λόγω της διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου.



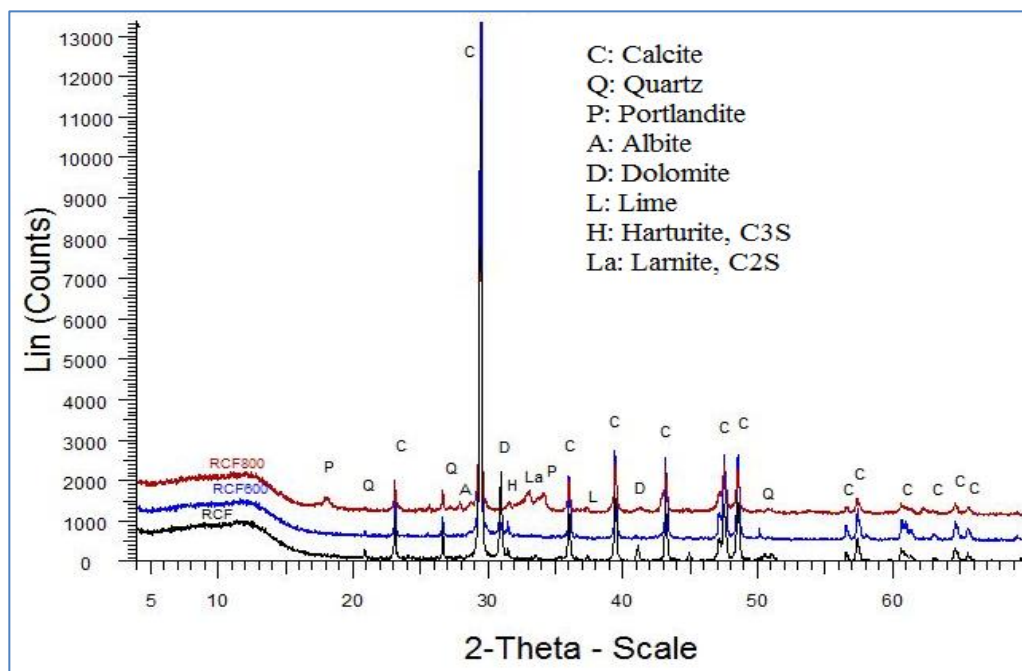
Σχήμα 3.3 : Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για το ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος

3.2.2 Θερμική επεξεργασία ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος

Ποσότητες του ανακυκλωμένου λεπτομερούς κλάσματος του σκυροδέματος (RCF) θερμάνθηκαν σε κλίβανο σε θερμοκρασίες 600 °C (RCF600) και 800 °C (RCF800) και με διάρκεια 120 min στη μέγιστη θερμοκρασία και με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Τα δείγματα ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος τόσο του αρχικού (RCF) όσο και των θερμικά ενεργοποιημένων (RCF600 και RCF800) υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική ανάλυση (XRD) και υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier.

Τα ακτινοδιαγράμματα XRD και η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχήμα 3.4 και στον Πίνακα 3.3. Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι το δείγμα ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος θερμικά επεξεργασμένο στους 600 °C, δεν έχει σημαντικές διαφορές από το

δείγμα ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος χωρίς θερμική επεξεργασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ορυκτολογική ανάλυση παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις κρυσταλλικές και όχι τις άμορφες φάσεις. Έτσι, η αφυδάτωση των μη κρυσταλλικών φάσεων περιγράφεται πιο κατάλληλα μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Στο δείγμα ανακυκλωμένου λεπτομερούς σκυροδέματος στους 800 °C επιβεβαιώνεται η ενεργοποίηση τσιμεντοειδών χαρακτηριστικών, η παρουσία του C₂S, η παρουσία του C₃S και η διάσπαση του CaCO₃ με το σχηματισμό CaO. Τέλος, ο πορτλανδίτης που υπάρχει στο δείγμα επεξεργασμένο στους 800 °C οφείλεται πιθανώς στην ατμοσφαιρική υγρασία.

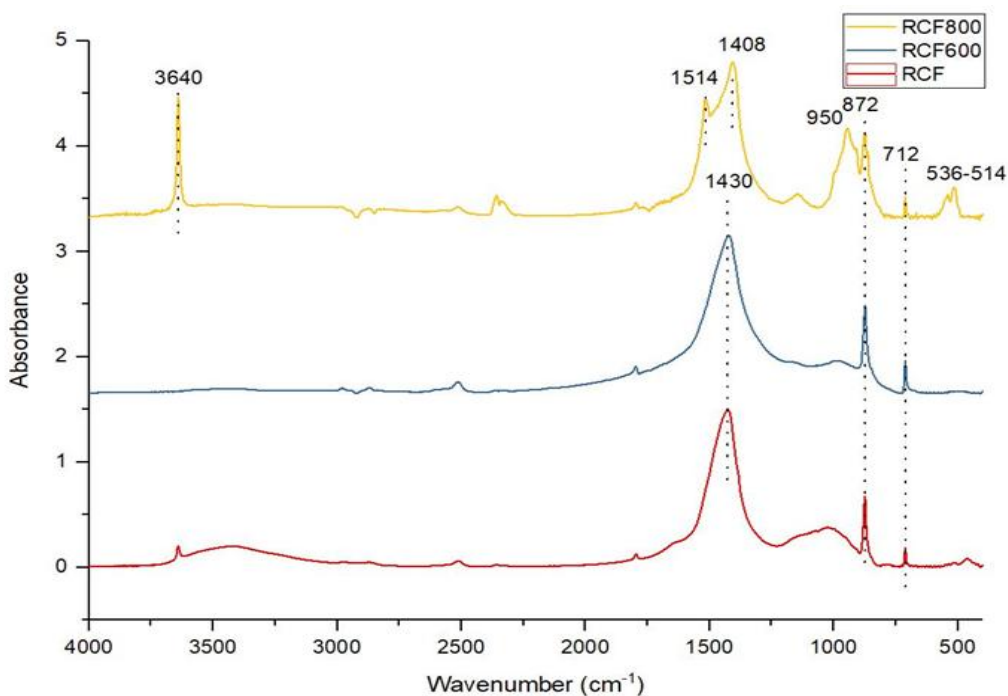


Σχήμα 3.4 : Ακτινοδιαγράμματα XRD για ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος με θερμική επεξεργασία στους 600 °C (RCF600), 800 °C (RCF800) και μη επεξεργασμένο υλικό (RCF)

Πίνακας 3.3 : Ορυκτολογική σύσταση για ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος με θερμική επεξεργασία στους 600 °C (RCF600), 800 °C (RCF800) και μη επεξεργασμένο υλικό (RCF)

Σύσταση % κ.β.	Κονίες		
	RCF	RCF600	RCF800
Ασβεστίτης	83.3	91.4	60.6
Χαλαζίας	2.4	1.6	2.7
Δολομίτης	14.3	7	1.2
Πορτλανδίτης			5.6
CaO			7.2
C ₂ S			10.7
Αλβίτης			6.9
C ₃ S			5.1
Σύνολο	100	100	100

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των δειγμάτων RCF, RCF600 και RCF800 στη φασματική περιοχή 400-4000 cm^{-1} . Οι προσδιορισθείσες απορροφήσεις χαρακτηριστικών IR συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4.



Σχήμα 3.5 : Φάσμα FTIR για δείγμα ανακυκλωμένου λεπτομερούς υλικού σκυροδέματος, μη επεξεργασμένου (RCF) και επεξεργασμένου στους 600 °C (RCF600) και 800 °C (RCF800)

Πίνακας 3.4 : Αποτελέσματα ερμηνείας φάσματος FTIR για το ανακυκλωμένο λεπτομερές υλικό σκυροδέματος, χωρίς θερμική επεξεργασία και με θερμική επεξεργασία στους 600 °C και στους 800 °C

Κυματάριθμοι (cm^{-1})	Πιθανές δονήσεις
3640	Δονήσεις του δεσμού O-H
1514, 1430, 1408, 872, 712	Δονήσεις του δεσμού $-\text{CO}_3$
950, 536-514	Δονήσεις του δεσμού Si-O

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.4, ο κυματάριθμος 3640 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις του δεσμού O-H και την παρουσία πορτλανδίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Οι κυματάριθμοι 872 cm^{-1} , 712 cm^{-1} και μεταξύ 1500-1400 cm^{-1} αντιπροσωπεύουν δονήσεις του δεσμού $-\text{CO}_3$ και δείχνουν την παρουσία CaCO_3 . Τέλος, οι δεσμοί Si-O απεικονίζονται σε κορυφές που αντιστοιχούν στους κυματάριθμους 950 cm^{-1} και 536-514 cm^{-1} , ενώ οι κυματάριθμοι 1100-900 cm^{-1} χαρακτηρίζονται ως ασύμμετρες δονήσεις του δεσμού Si-O, εξαιτίας της γέλης C-S-H (Horgnies et al., 2013; Ylmén et al., 2009).

3.3 Αντικατάσταση τσιμέντου από το ανακυκλωμένο λεπτομερές σκυρόδεμα

Τα δοκίμια των τσιμεντοκονιαμάτων στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN196-1. Για κάθε σύνθεση, από την οποία προκύπτουν 3 δοκίμια, χρησιμοποιήθηκαν 1350g πρότυπη χαλαζιακή άμμος, 450g συνδετικής κονίας και 225g νερό. Ο λόγος νερού προς συνδετικό υλικό διατηρήθηκε σταθερός στο 0.5. Δημιουργήθηκαν 10 διαφορετικές συνθέσεις εκ των οποίων η πρώτη περιλαμβάνει ως συνδετικό υλικό 450g τσιμέντο τύπου CEM I 42.5N, ενώ στις υπόλοιπες μέρος του τσιμέντου αντικαταστάθηκε από το ανακυκλωμένο λεπτομερές κλάσμα του σκυροδέματος. Πιο συγκεκριμένα, το ανακυκλωμένο λεπτομερές κλάσμα του σκυροδέματος χωρίς θερμική επεξεργασία (RCF), με θερμική επεξεργασία στους 600 °C (RFC600) και με θερμική επεξεργασία στους 800 °C (RCF800) χρησιμοποιήθηκαν για να αντικαταστήσουν σε ποσοστά 10%, 20% και 30% κ.β. το τσιμέντο. Οι συνθέσεις που προέκυψαν και η σχετική κωδικοποίηση τους δίνεται στον Πίνακα 3.5. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν σε εργαστηριακό αναμικτήρα τσιμεντοκονιαμάτων της εταιρείας Matest. Το νοπό μίγμα τοποθετήθηκε σε πρισματικά καλούπια (40x40x160 mm³), ενώ τα παραχθέντα δοκίμια παρέμειναν για 28 ημέρες σε θάλαμο ωρίμανσης (στους 20 ± 2 °C και σχετική υγρασία τουλάχιστον 95%) σύμφωνα με το EN196-1. Οι εργαστηριακές δοκιμές των σκληρυμένων δοκιμών περιλάμβαναν μέτρηση της αντοχής σε θλίψη (Cs) και κάμψη (Fs), σύμφωνα με το πρότυπο EN196-1, με μηχανή θλίψης και κάμψης, διπλής κλίμακα 500/15 kN (Matest) αλλά και μέτρηση πυκνότητας και υδατοπορρόφησης σύμφωνα με το EN99. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.5 : Αναλογίες ανάμειξης των παρασκευασθέντων δοκιμών (% κ.β.)

Μίγματα	CEMI 42.5N	RCF	RCF600	RCF800	Χαλαζιακή Άμμος	Νερό/Τσιμέντο	Νερό/Κονία*
PC-100 (πρότυπο)	25.0				75.0	0.50	0.50
PCRCF-90:10	22.5	2.5			75.0	0.55	0.50
PCRCF600-90:10	22.5		2.5		75.0	0.55	0.50
PCRCF800-90:10	22.5			2.5	75.0	0.55	0.50
PCRCF-80:20	20.0	5.0			75.0	0.62	0.50
PCRCF600-80:20	20.0		5.0		75.0	0.62	0.50
PCRCF800-80:20	20.0			5.0	75.0	0.62	0.50
PCRCF-70:30	17.5	7.5			75.0	0.71	0.50
PCRCF600-70:30	17.5		7.5		75.0	0.71	0.50
PCRCF800-70:30	17.5			7.5	75.0	0.71	0.50

*Κονία= Τσιμέντο + (RCF ή RCF600 ή RCF800)

Πίνακας 3.6 : Μετρήσεις ιδιοτήτων για τα παρασκευασμένα δοκίμια

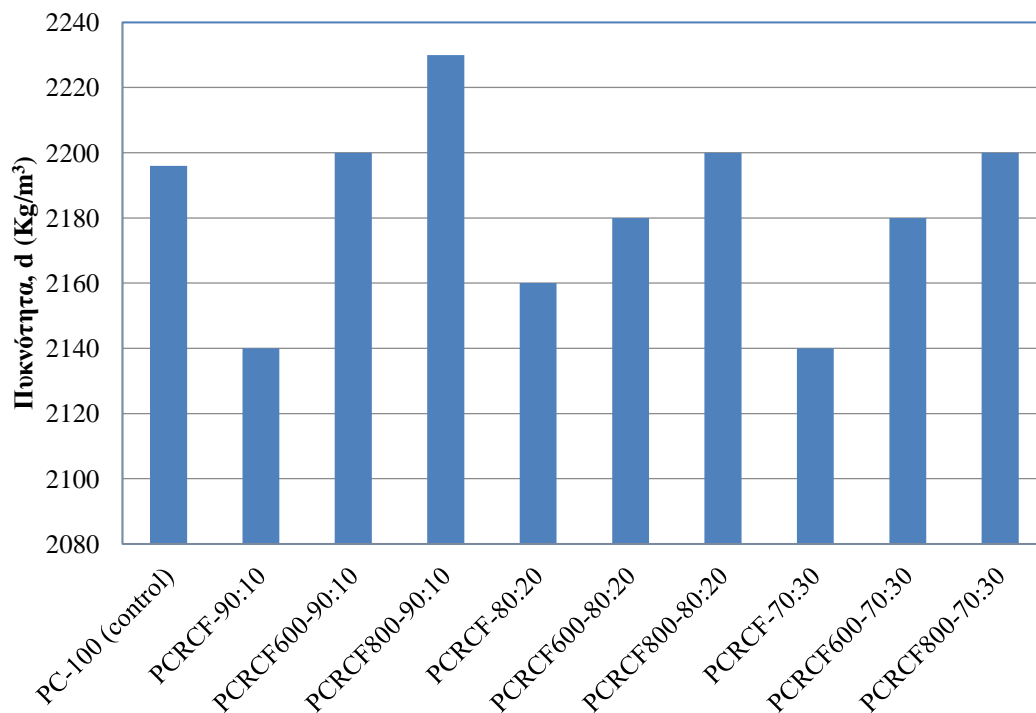
Μίγματα	Cs (MPa)	Fs (MPa)	d (Kg/m ³)	Wa (%)
PC-100 (πρότυπο)	49.4	5.4	2196	7.8
PCRCF-90:10	49.4	6.0	2140	7.5
PCRCF600-90:10	53.3	6.3	2200	7.2
PCRCF800-90:10	49.3	5.9	2230	7.1
PCRCF-80:20	44.0	5.3	2160	7.5
PCRCF600-80:20	47.9	5.8	2180	7.6
PCRCF800-80:20	40.9	5.4	2200	7.8
PCRCF-70:30	37.6	5.0	2140	8.2
PCRCF600-70:30	42.1	5.5	2180	8.0
PCRCF800-70:30	39.1	5.1	2200	7.6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

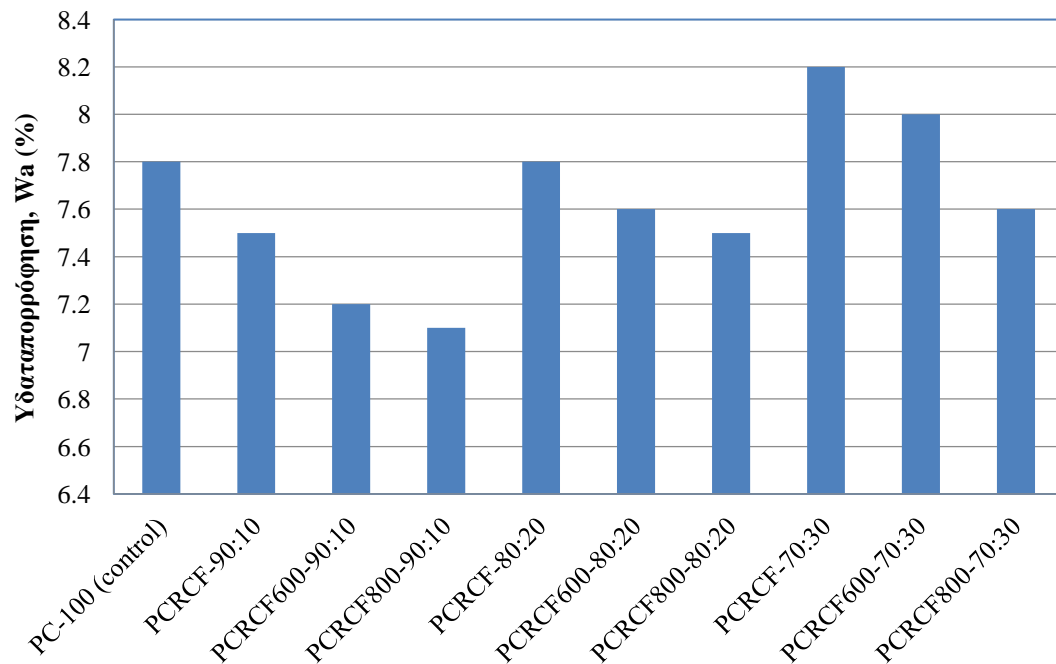
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Πυκνότητα και υδαταπορρόφηση των δοκιμίων

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πυκνότητας και υδαταπορρόφησης, έδειξαν ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δοκιμίων των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1 η πυκνότητα (d) κυμάνθηκε από 2140 Kg/m^3 έως 2230 Kg/m^3 , ενώ η υδαταπορρόφηση (W_a) κυμάνθηκε από 7.1 % έως 8.2 % (Σχήμα 4.2).

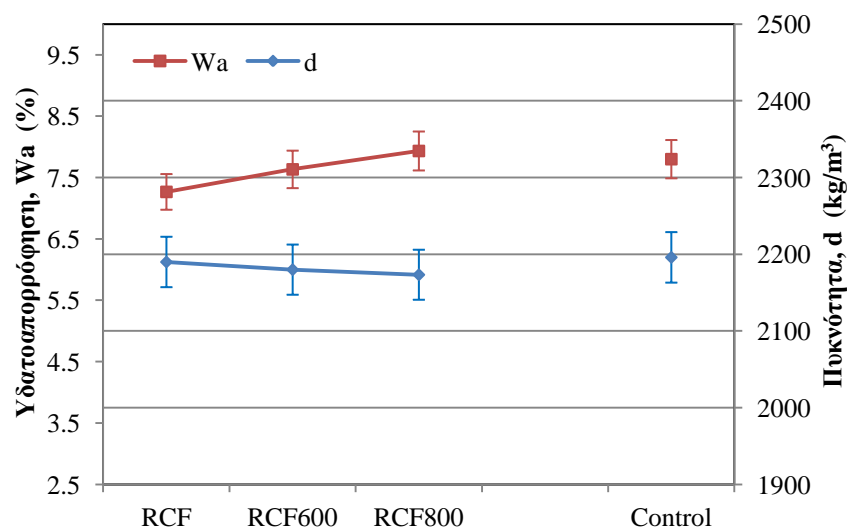


Σχήμα 4.1 : Μετρήσεις πυκνότητας για τα παρασκευασμένα δοκίμια



Σχήμα 4.2 : Μετρήσεις υδαταπορρόφησης για τα παρασκευασμένα δοκίμια

Παρατηρείται μια αυξητική τάση στις τιμές της πυκνότητας με την αύξηση των τιμών της θερμοκρασίας επεξεργασίας του υλικού, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται πτωτική τάση στις τιμές της υδαταπορρόφησης σε σχέση με τη θερμοκρασία επεξεργασίας. Επίσης, παρατηρείται αύξηση στις τιμές υδαταπορρόφησης με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης του τσιμέντου. Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η μέση τιμή της πυκνότητας και της υδαταπορρόφησης, για την κάθε θερμοκρασία για τα διάφορα ποσοστά υποκατάστασης τσιμέντου.



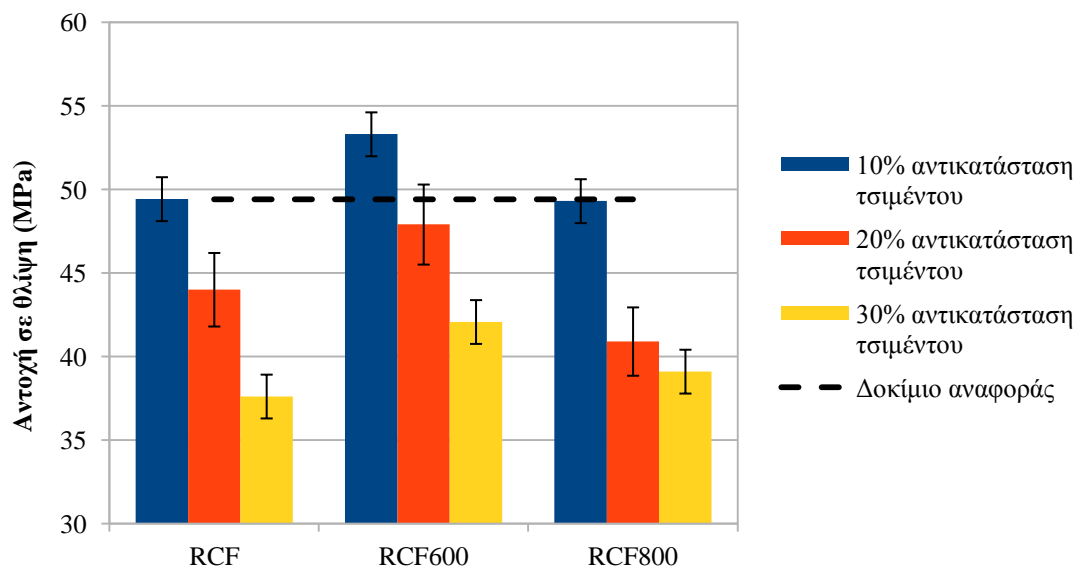
Σχήμα 4.3 : Συσχέτιση μέσων τιμών πυκνότητας και υδαταπορρόφησης των διαφόρων ποσοστών υποκατάστασης στις διάφορες θερμοκρασίες επεξεργασίας και σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες τιμές πυκνότητας και υδαταπορρόφησης για το δοκίμιο αναφοράς (control)

4.2 Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων

4.2.1 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Σε ότι αφορά την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, τα δοκίμια στα οποία έγινε 10% κ.β. υποκατάσταση του τσιμέντου με RCF600 έδειξαν την υψηλότερη θλιπτική αντοχή. Δοκίμια στα οποία έγινε 10% κ.β. υποκατάσταση του τσιμέντου με RCF (χωρίς θερμική επεξεργασία) και RCF800, έλαβαν τιμές θλιπτικής αντοχής παρόμοιες με την τιμή του δοκιμίου αναφοράς. Συνεπώς, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ανακυκλωμένο υλικό πυρωμένο στους 800 °C σε σύγκριση με τα δοκίμια με υλικό υποκατάστασης πυρωμένο στους 600 °C, είχαν χαμηλότερες τιμές αντοχής. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη (CaCO_3) στο λεπτομερές κλάσμα του ανακυκλωμένου σκυροδέματος και στην δημιουργία μεγάλης ποσότητας ελεύθερου CaO όπου αυξάνει σημαντικά τις απαιτήσεις νερού στα μίγματα και οδηγεί σε μείωση των αντοχών για χρόνους ωρίμανσης 28 ημερών. Διαπιστώθηκε επίσης ότι ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία επεξεργασίας, οι τιμές αντοχής μειώνονται με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης τσιμέντου.

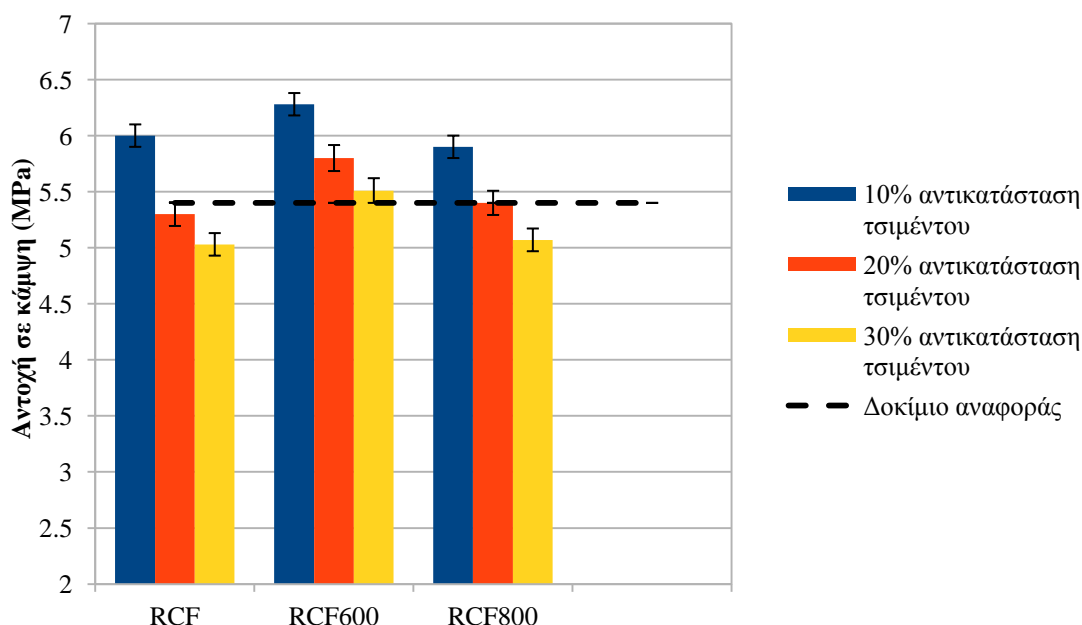
Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται για ποσοστό υποκατάστασης τσιμέντου 10%. Μάλιστα σε αυτό το ποσοστό το υλικό δύναται να χρησιμοποιηθεί ακόμα και χωρίς θερμική επεξεργασία αφού οι αναπτυσσόμενες τιμές αντοχής σε θλίψη είναι όμοιες με το δοκίμιο αναφοράς (Σχήμα 4.4). Από το Σχήμα 4.4 προκύπτει επίσης ότι με υποκατάσταση 20% και θερμοκρασία επεξεργασίας 600 °C προκύπτουν τιμές θλιπτικής αντοχής αντίστοιχες με το δοκίμιο αναφοράς.



Σχήμα 4.4 : Σύγκριση αντοχής σε θλίψη για τα διάφορα δοκίμια και το δοκίμιο αναφοράς (Σε κάθε στήλη δίνεται το εργαστηριακό σφάλμα μέτρησης της αντοχής σε θλίψη).

4.2.2 Αντοχή σε κάμψη τριών σημείων

Όσον αφορά τις μετρήσεις αντοχής σε κάμψη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, τα περισσότερα δείγματα που παρήχθησαν αντικαθιστώντας το τσιμέντου είτε με ακατέργαστο υλικό είτε με επεξεργασμένο θερμικά υλικό, είχαν παρόμοιες ή και βελτιωμένες τιμές αντοχής σε κάμψη σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Παρατηρείται ότι οι τιμές της αντοχής σε κάμψη ακολουθούν σε γενικές γραμμές εκείνες της αντοχής σε θλίψη και συμβαδίζουν μεταξύ τους. Όμως στην αντοχή σε κάμψη παρατηρούμε ευνοϊκότερα αποτελέσματα συγκριτικά με τη θλίψη. Έτσι προκύπτει ότι στην περίπτωση υποκατάστασης 10% τα αποτελέσματα είναι καλύτερα από ότι στο δοκίμιο αναφοράς, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία επεξεργασίας του υλικού. Επίσης, ανάλογα είναι τα αποτελέσματα και στην περίπτωση υποκατάστασης σε ποσοστό 20 % ή 30% και θερμική επεξεργασία στους 600 °C. Ακόμα λαμβάνοντας υπόψη το εργαστηριακό σφάλμα ισχύει ότι στη περίπτωση του υλικού χωρίς επεξεργασία οι τιμές αντοχής βρίσκονται ελάχιστα κάτω από τις πρότυπες τιμές.



Σχήμα 4.5 : Σύγκριση αντοχής σε κάμψη για τα διάφορα δοκίμια και το δοκίμιο αναφοράς (Σε κάθε στήλη δίνεται το εργαστηριακό σφάλμα μέτρησης της αντοχής σε κάμψη).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρήση θερμικά ενεργοποιημένων λεπτόκοκκων υλικών ανακυκλωμένου σκυροδέματος ως υλικό υποκατάστασης τσιμέντου σε τσιμεντοκονιάματα. Το ανακυκλωμένο υλικό θερμάνθηκε σε θερμοκρασίες 600 °C και 800 °C και χρησιμοποιήθηκε για να υποκαταστήσει 10%, 20% και 30% κατά βάρος το τσιμέντο σε μίγματα για παρασκευή δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων αποτελούμενων από τσιμέντο Portland CEM I 42.5N και πρότυπη χαλαζιακή άμμο.

Τα δοκίμια με υποκατάσταση 10% κ.β. τσιμέντου από υλικό που είχε θερμανθεί σε 600 °C έδειξαν τις υψηλότερες τιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη. Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τη χρήση υλικού που είχε θερμανθεί σε 800 °C είχαν χαμηλότερες τιμές αντοχής παρόμοιες με εκείνες των δοκιμών όπου το τσιμέντο είχε υποκατασταθεί με το αρχικό υλικό χωρίς θερμική επεξεργασία. Ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία πύρωσης, οι τιμές αντοχής μειώνονται με αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης τσιμέντου.

Η επίτευξη της μέγιστης αντοχής για θερμοκρασία πύρωσης του υλικού στους 600 °C και όχι στους 800 °C, που αναφέρουν άλλοι ερευνητές, σχετίζεται με τη σύσταση του αρχικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε είχε μεγάλη περιεκτικότητα σε σκόνη ασβεστολιθικών αδρανών (83.3 % CaCO_3) και δεν ήταν καθαρή ενυδατωμένη τσιμεντόπαστα που χρησιμοποίησαν οι προηγούμενοι ερευνητές. Στην Ελλάδα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σκυροδέματος κατά κύριο λόγο θραυστά ασβεστολιθικά αδρανή, τα οποία είναι πιο εύθρυπτα από τα χαλαζιακά ή άλλα πυριτικά που χρησιμοποιούνται σε άλλες χώρες. Κατά συνέπεια το λεπτομερές υλικό που παράγεται κατά τη θραύση του σκυροδέματος για παραγωγή ανακυκλωμένων αδρανών περιέχει εκτός της εύθρυπτης ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας και μεγάλη ποσότητα ασβεστολιθικής σκόνης. Συνεπώς κατά την πύρωση του υλικού στους 800 °C δημιουργείται μεγάλο ποσοστό ελεύθερου CaO με δυσμενείς επιπτώσεις στις τιμές αντοχών των 28 ημερών.

Όσον αφορά στη σύγκριση των επιτυγχανόμενων τιμών αντοχής σε σχέση με εκείνες του πρότυπου δοκιμίου, παρατηρούμε ότι οι τιμές αντοχής τόσο σε μονοαξονική θλίψη όσο και σε κάμψη τριών σημείων, για ποσοστό υποκατάστασης 10 % του τσιμέντου, όχι μόνο δε δημιουργεί κανένα πρόβλημα αλλά δίνει και καλύτερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα σε ότι αφορά την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη προκύπτει ότι σε αυτό το ποσοστό υποκατάστασης το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και χωρίς θερμική επεξεργασία με ανάλογα αποτελέσματα με το δοκίμιο αναφοράς, ενώ με θερμική επεξεργασία στους 600°C αυξάνει τις τιμές των αντοχών σε θλίψη. Για υποκατάσταση 20% και θερμοκρασία επεξεργασίας 600 °C προκύπτουν επίσης τιμές θλιπτικής αντοχής αντίστοιχες με το δοκίμιο αναφοράς.

Όσον αφορά την αντοχή σε κάμψη παρατηρούμε ευνοϊκότερα αποτελέσματα συγκριτικά με τη θλίψη. Για ποσοστό υποκατάστασης τσιμέντου 10% τα αποτελέσματα είναι καλύτερα απ' ό,τι στο δοκίμιο αναφοράς, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία επεξεργασίας του υλικού. Επίσης ανάλογα είναι τα αποτελέσματα και στην περίπτωση υποκατάστασης σε ποσοστό 20 % ή 30% και θερμική επεξεργασία στους 600°C. Για ποσοστό υποκατάστασης 20% με το αρχικό μη θερμικά ενεργοποιημένο υλικό η επιτυγχανόμενη αντοχή σε κάμψη είναι ελάχιστα χαμηλότερη (στα όρια του εργαστηριακού σφάλματος μέτρησης) από εκείνη του προτύπου δοκιμίου.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι αν το λεπτομερές υλικό του σκυροδέματος πρόκειται να υποκαταστήσει το τσιμέντο σε κονιάματα επιχρισμάτων, όπου κυρίως ενδιαφέρει η αντοχή σε κάμψη, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί το αρχικό λεπτομερές υλικό χωρίς καμία θερμική επεξεργασία για υποκατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό έως και 20%. Με θερμική επεξεργασία στους 600 °C το ποσοστό υποκατάστασης μπορεί να φτάσει στο 30%. Αν το υλικό χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων σκυροδέματος που λειτουργούν ως φέροντα δομικά στοιχεία, όπου το βασικό κριτήριο είναι η αντοχή σε θλίψη, τότε το ποσοστό υποκατάστασης ανέρχεται σε 10% για υλικό χωρίς καμία θερμική επεξεργασία και σε 20% με θερμική επεξεργασία στους 600 °C.

Για την πληρέστερη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης του λεπτομερούς αυτού υλικού για μερική υποκατάσταση του τσιμέντου για παραγωγή κονιαμάτων και προϊόντων σκυροδέματος απαιτείται να διερευνηθούν περαιτέρω πώς επηρεάζονται και άλλες ιδιότητες όπως:

- η εργασιμότητα και χρόνος πήξης των νωπών μιγμάτων
- ο συντελεστής συρρίκνωσης και η αντοχή για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα ωρίμανσης (3 και 6 μήνες)
- η αντοχή σε γήρανση (δοκιμές κλιματικού θαλάμου)

Οι παραπάνω δυνητικές χρήσεις του λεπτομερούς υλικού που προκύπτει ως παραπροϊόν από τη διαδικασία παραγωγής ανακυκλωμένων αδρανών υλικών από σκυρόδεμα κατεδαφίσεων το καθιστούν ένα χρήσιμο υλικό και μέσω της αξιοποίησης του μπορεί να συμβάλλει στην αντιμετώπιση του μεγάλου προβλήματος των ΑΕΚΚ, οδηγώντας στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος του κλάδου παραγωγής τσιμέντου-σκυροδέματος, στην εξοικονόμηση πόρων (αποφυγή εξάντλησης ορυκτών πρώτων υλών) και στην εξοικονόμηση ενέργειας από τη διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής

- Alonso C, Fernandez L (2004) Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *J Mater Sci* 39: 3015-3024.
- Florea MVA, Ning Z, Brouwers HJH (2014) Activation of liberated concrete fines and their application in mortars. *Constr Build Mater* 50:1-12.
- Galetakis M, Komnitsas K, Leventakis K, Vasiliou A, Piperidi C, Zaharaki D, Stavroulakis N Ginos M (2014) Assessment of construction and demolition wastes as raw material for the building industry. 4th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, Chania, Crete, Greece (2-5 September).
- Galetakis M, Piperidi C, Vasiliou A, Alevizos G, Steiakakis E, Komnitsas K, Soultana A (2016) Experimental investigation of the utilization of quarry dust for the production of microcement-based building elements by self-flowing molding casting. *Constr Build Mater* 107:247-254.
- Galetakis M, Soultana A (2016) A review on the utilisation of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. *Constr Build Mater* 102:769-781.
- Gastaldi D, Canonico F, Capelli L, Buzzi L, Boccaleri E, Irico S (2015) An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste. *Cem Concr Compos* 61:29-35.
- Horgnies M, Chen JJ, Bouillon C (2013) Overview about the use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to study cementitious materials. 6th International Conference on Computational Methods and Experiments in Materials Characterization VI. *WIT Transactions on Engineering Sciences* 77:251-262.
- Kwon E, Ahn J, Cho B, Park D (2015) A study on development of recycled cement made from waste cementitious powder. *Constr Build Mater* 83:174-180.
- Mtarfi NH, Rais Z, Taleb M (2017) Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties. *J Mater Environ Sci* 8(7):2541-2548.
- Serpell R, Lopez M (2013) Reactivated cementitious materials from hydrated cement paste wastes. *Cem Concr Compos* 39:104-114.
- Serpell R, Lopez M (2015) Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. *Cem Concr Compos* 64:16-26.
- Shui Z, Xuan D, Chen W, Yu R, Zhang R (2009) Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Constr Build Mater* 23:531-537.

Tam VWY, Soomro M, Evangelista ACJ (2018) A review of recycled aggregate in concrete applications (2000–2017). Constr Build Mater 172:272-292.

Vyšvaril M, Bayer P, Chromá M, Rovnaníková P (2014) Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes. Constr Build Mater 54:413-420.

Ylmén R, Jäglid U, Steenari BM, Panas I (2009) Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. Cem Concr Res 39:433-439.

Zaharaki D, Galetakis M, Komnitsas K (2016) Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. Constr Build Mater 121:686-693.

Ελληνική

Α. Γ. Κορωναίος, Γ. Ι. Πουλάκος (2006) Τεχνικά Υλικά, ΕΜΠ, Αθήνα

Α. Κορωναίος (2006) Τεχνικά Υλικά, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Κ. Τσακαλάκης (2009) Τεχνικοοικονομική διερεύνηση διεργασιών παραγωγής αδρανών υλικών, 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος Τ.Ε.Ε. & Ε.Τ.Ε.Κ., 21-23 Οκτωβρίου, Πάφος, Κύπρος

Κ. Τσακαλάκης (2010) Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου Και Σκυροδέματος ,Ε.Μ.Π., Αθήνα

Μοροπούλου, Λαμπρόπουλος (2010) Δομικά Υλικά, Τσιμέντο & Σκυρόδεμα-Σημειώσεις, Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Σ. Τσίμας (2006) Τεχνολογία Δομικών Υλικών, Σημειώσεις, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα

Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής (2010) Επιστήμη Και Τεχνολογία Τσιμέντου, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Διαδικτυακές πηγές

<http://www.orykta.gr> (προσπελάστηκε στις 8/1/2019)

<http://www.sika.gr/> (προσπελάστηκε στις 8/1/2019)