



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Αξιοποίηση φυσικών ποζολανών και βιομηχανικών παραπροϊόντων στην
ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δασκαλάκη Φιλώ

Επιβλέπουσα: Περράκη Μαρία

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Αξιοποίηση φυσικών ποζολανών και βιομηχανικών παραπροϊόντων στην
ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δασκαλάκη Φιλώ

Επιβλέπουσα: Περράκη Μαρία

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή στις 10/ 7/ 2019

Περράκη Μαρία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Τσακαλάκης Κωνσταντίνος, Καθηγητής

Τσακιρίδης Πέτρος, Δρ. ΕΔΙΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2019

Αφιερώνεται στον αδερφό μου, Γιάννη
και στους γονείς μου, Γιούλη και Γιώργο



Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την απόκτηση προπτυχιακού τίτλου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την κ. Περράκη Μαρία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, για την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας, τις συμβουλές και την καθοδήγησή της. Επιπλέον, ευχαριστώ πολύ τον κ. Τσακαλάκη Κωνσταντίνο, Καθηγητή, για τις συμβουλές του πάνω στο αντικείμενο της εργασίας μου και τον κ. Τσακίριδη Πέτρο, Δρ. ΕΔΙΠ, για την συμβολή του στην εργασία μου και τη βοήθειά του στην εκπόνηση εργαστηριακών αναλυτικών μεθόδων. Κατά τη διάρκεια συγγραφής της εργασίας δημοσιεύτηκαν δύο περιλήψεις έπειτα από κρίση στο συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας:

Vasilios Skliros, Panagiotis Papazotos, Filio Daskalaki, Petros Tsakiridis and Maria Perraki, 2019, “Precipitation of $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ from aqueous solutions: the role of $Mg^{2+}:CO_3^{2-}$ concentration ratio, pH and temperature”, 15th International Congress of the Geological Society of Greece, Harokopio University

Vasilios Skliros, Filio Daskalaki, Petros Tsakiridis and Maria Perraki, 2019, “Carbon Mineralization into Nesquehonite-Based Building Materials”, 15th International Congress of the Geological Society of Greece, Harokopio University

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Σκληρό Βασίλη, Υποψήφιο Διδάκτορα, για την παρακίνησή του να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την επίβλεψη και την βοήθεια την οποία μου προσέφερε στο εργαστήριο, στις αναλυτικές μεθόδους και σε επίπεδο θεωρίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου η οποία με στήριξε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και στην οποία είμαι ευγνώμων για όσα μου έχει προσφέρει έως σήμερα.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση ενός νέου δομικού υλικού (τσιμέντου) το οποίο να είναι περιβαλλοντικά φιλικότερο από το τσιμέντο Πόρτλαντ, κυρίως όσον αφορά τις εκλύσεις διοξειδίου του άνθρακα. Γι'αυτό το λόγο συντέθηκαν στο εργαστήριο «πράσινα» τσιμέντα τα οποία βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας, και στα οποία προστέθηκε νεσκεχονίτης. Ο νεσκεχονίτης είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου και συντέθηκε εργαστηριακά, καθώς η πειραματική διάταξη σύνθεσής του είναι απλή και απαιτεί συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, στα «πράσινα» τσιμέντα προστέθηκαν φυσική ποζολάνη καθώς και ιπτάμενες τέφρες Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας, με σκοπό τη μείωση του κόστους παραγωγής των εν λόγω τσιμέντων. Οι πρώτες ύλες εξετάστηκαν με αναλυτικές μεθόδους.

Με χρήση των παραπάνω «πράσινων» τσιμέντων συντέθηκαν κονιάματα τα οποία περιείχαν καυστική μαγνησία, νεσκεχονίτη, φυσική ποζολάνη ή ιπτάμενη τέφρα (Μεγαλόπολης ή Πτολεμαΐδας). Τα κονιάματα τοποθετήθηκαν σε καλούπια και αφέθηκαν να ενυδατωθούν. Μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική θλίψη και έπειτα εξετάστηκαν με αναλυτικές μεθόδους με σκοπό τον χαρακτηρισμό τους. Οι αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν XRD, XRF, TG, Οπτική Μικροσκοπία, SEM, Raman και FT-IR.

Η μελέτη των αποτελεσμάτων των αναλυτικών μεθόδων για το συνθετικό νεσκεχονίτη οδηγεί στο συμπέρασμα πως η σύνθεσή του αποτελεί ασφαλή και βιώσιμο τρόπο αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων και των δοκιμών της μονοαξονικής θλίψης υποδεικνύουν πως η πλειονότητα των «πράσινων» τσιμέντων που συντέθηκαν μπορούν να αναπτύξουν ικανοποιητικές αντοχές ώστε να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά. Η δυνητική παραγωγή των παραπάνω προϊόντων σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να αποτελέσει μέρος των δράσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης με στόχο τη κυκλική οικονομία. Στο τέλος της εργασίας προτείνεται μια εφαρμογή των «πράσινων» τσιμέντων στην τοιχοποιία.

Abstract

This thesis investigates the synthesis of a new building material (cement) that is environmentally friendlier than Portland Cement, especially concerning CO₂ emissions. Eco-cements based on hydration of reactive magnesia were synthesized in the laboratory, in which nesquehonite was subsequently added. Nesquehonite is the thermodynamically stable hydrated carbonate of magnesium synthesized in the laboratory, under ambient conditions. In addition, natural pozzolan and fly ashes from Megalopolis and Ptolemais Power Plants were added to eco-cements, in order to reduce the production cost. Raw materials and products were thoroughly characterized by analytical methods.

Eco-cements were used for the synthesis of mortars containing reactive magnesia, nesquehonite, natural pozzolan and fly ash (from Megalopolis or Ptolemais). The mortars were placed in molds and allowed to hydrate. After 28 days of hydration, the specimens were subjected to uniaxial compression and then tested by analytical methods to characterize them. The analytical methods used were XRD, XRF, TG, Optical Microscopy, SEM, Raman and FT-IR.

The study of the results of the analytical methods for synthetic nesquehonite leads to the conclusion that its composition is a safe and sustainable way of carbon dioxide storage. In addition, the results of analytical methods and uniaxial stress tests indicate that the majority of eco-cements synthesized can develop sufficient strength to be used as building materials. Potential production of these products on a large scale could be part of the European Union's actions aimed towards circular economy. At the end of the thesis an application of eco-cements in the masonry is proposed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
1 Εισαγωγή.....	13
1.1 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα άνθρακα	13
1.2 Τσιμέντο Πόρτλαντ	14
1.3 Δέσμευση και αποθήκευση CO ₂ (Carbon Capture and Storage, CCS)	19
1.4 Ένυδρα ανθρακικά ορυκτά μαγνησίου – Νεσκεχονίτης	21
1.5 «Πράσινα» τσιμέντα.....	23
1.6 Έρευνα και συγγραφή εργασίας	26
2 Αναλυτικές Μέθοδοι	29
2.1 Οπτική Μικροσκοπία.....	29
2.2 X-Ray Diffraction, XRD	30
2.3 X-Ray Fluorescence, XRF.....	31
2.4 Θερμική ανάλυση TG	31
2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM	32
2.6 Raman Spectroscopy	33
2.7 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR.....	34
2.8 Μονοαξονική Θλίψη	34
3 Νεσκεχονίτης.....	35
3.1 Σχηματισμός στη φύση.....	35
3.2 Αντιδράσεις σύνθεσης νεσκεχονίτη.....	36
3.3 Πλεονεκτήματα σύνθεσης νεσκεχονίτη	38
4 Πρώτες Ύλες.....	39
4.1 Καυστική Μαγνησία.....	39
4.2 Φυσικές Ποζολάνες.....	41
4.3 Ιπτάμενη Τέφρα	44
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	46
5 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	46
5.1 Χαρακτηρισμός Μαγνησίτη	46
5.2 Χαρακτηρισμός Καυστικής Μαγνησίας.....	47
5.3 Χαρακτηρισμός Φυσικής Ποζολάνης.....	49
5.4 Χαρακτηρισμός Ιπτάμενων Τεφρών.....	50
5.5 Εργαστηριακή σύνθεση νεσκεχονίτη.....	54

5.6	Χαρακτηρισμός συνθετικού νεσκεχονίτη	59
5.7	Συνθέσεις «Πράσινων» Τσιμέντων	65
5.8	Συνθέσεις Κονιαμάτων	66
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		71
6	Αντιδράσεις ενυδάτωσης	71
6.1	Αντιδράσεις ενυδάτωσης καυστικής μαγνησίας	71
6.2	Αντιδράσεις του συστήματος $MgO - SiO_2 - H_2O$	73
7	Αποτελέσματα αναλυτικών μεθόδων	74
7.1	Μονοαξονική Θλίψη	74
7.2	Χαρακτηρισμός κονιαμάτων Ποζολάνης.....	78
7.3	Χαρακτηρισμός κονιαμάτων Ιπτάμενης Τέφρας	81
7.3.1	Κονιάματα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης	81
7.3.2	Κονιάματα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.....	84
8	Συζήτηση Αποτελεσμάτων	87
9	Συμπεράσματα	92
9.1	Νεσκεχονίτης, μέσο αποθήκευσης CO_2	92
9.2	«Πράσινα» τσιμέντα ως δομικά υλικά.....	95
10	Επίλογος	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		101
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		109
Εικόνες Οπτικού Μικροσκοπίου		109
	Κονίαμα Ποζολάνης	109
	Κονίαμα Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης	115
Εικόνες SEM.....		120
	Κονίαμα Ποζολάνης	120
	Κονίαμα Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης	128

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. 1: Κύριες διεργασίες και είδος εισερχόμενων ρευμάτων ενέργειας στην παραγωγική διαδικασία κοινών τσιμέντων	16
Πίνακας 1. 2: Κατανάλωση ενέργειας για ξηρή και υγρή μέθοδο (EC, 2000).....	18
Πίνακας 1. 3: Ποσοστιαία περιεκτικότητα ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου σε MgO, CO ₂ και H ₂ O.....	23
Πίνακας 3. 1: Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε στοιχεία.....	35
Πίνακας 3. 2: Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε ενώσεις.....	35
Πίνακας 5. 1: Ανάλυση XRF της καυστικής μαγνησίας.....	48
Πίνακας 5. 2: Ανάλυση XRF της φυσικής ποζολάνης.....	50
Πίνακας 5. 3: Ανάλυση XRF της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	51
Πίνακας 5. 4: Ανάλυση XRF της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.....	53
Πίνακας 5. 5: Σύσταση των «πράσινων» τσιμέντων (binder) ανάλογα με τη προστιθέμενη πρώτη ύλη.....	65
Πίνακας 5. 6: Ποσοστιαία σύσταση «πράσινων» τσιμέντων.....	70
Πίνακας 5. 7: Ποσοστιαία σύσταση κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων.....	70
Πίνακας 7. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας μέγιστων αντοχών δοκιμίων.....	74
Πίνακας 8. 1: Λόγος CaO/SiO ₂ για κάθε τύπο κονιάματος.....	88
Πίνακας 8. 2: Συγκριτικός πίνακας ποσοστών μάζας των κονιαμάτων που εξατμίζεται κατά τη θερμική ανάλυση.....	89
Πίνακας 8. 3: Συγκριτικός πίνακας κυματαρίθμων των φασμάτων FT-IR κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων.....	91
Πίνακας 9. 1: Περιεκτικότητα επι τοις εκατό νεσκεχονίτη σε οξείδια.....	94
Πίνακας 9. 2: Αναλογία κατ'όγκον υλικών κονιαμάτων κατά DIN 1053.....	96
Πίνακας 9. 3: Αναλογία κατ'όγκον υλικών κονιαμάτων κατά EN 998-2.....	96
Πίνακας 9. 4: Αναλογία κατ'όγκον υλικών κονιαμάτων κατά ASTM C-270.....	97
Πίνακας 9. 5: Αντοχές μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων που συντέθηκαν εργαστηριακά.....	97

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 5. 1: Διάγραμμα θερμικής διάσπασης του μαγνησίτη.....	46
Εικόνα 5. 2: Φάσμα FT-IR του μαγνησίτη.....	47
Εικόνα 5. 3: Ακτινοδιάγραμμα XRD της καυστικής μαγνησίας.....	48
Εικόνα 5. 4: Ακτινοδιάγραμμα XRD της φυσικής ποζολάνης.....	49
Εικόνα 5. 5: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	51
Εικόνα 5. 6: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.....	52
Εικόνα 5. 7 και Εικόνα 5. 8: Συσκευασίες των πρώτων υλών για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Αριστερά: χλωριούχο μαγνήσιο $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Δεξιά: ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3	54
Εικόνα 5. 9 και Εικόνα 5. 10: Αριστερά: μαγνητικός αναδευτήρας. Δεξιά περισταλτική αντλία.....	55
Εικόνα 5. 11: Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη.....	56
Εικόνα 5. 12: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης έπειτα από 24 ώρες καθίζησης.....	56
Εικόνα 5. 13: Διάταξη διήθησης υδατικού διαλύματος.....	57
Εικόνα 5. 14: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης αμέσως μετά τη διήθηση.....	58
Εικόνα 5. 15: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης μετά τη ξήρανσή του.....	58
Εικόνα 5. 16: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης όπως φαίνεται στο στερεοσκόπιο.....	59
Εικόνα 5. 17: Ακτινοδιάγραμμα XRD με τις χαρακτηριστικές κορυφές του νεσκεχονίτη.....	59
Εικόνα 5. 18: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	60
Εικόνα 5. 19: Θερμική ανάλυση του συνθετικού νεσκεχονίτη.....	62
Εικόνα 5. 20: Φάσμα FT-IR του συνθετικού νεσκεχονίτη.....	63
Εικόνα 5. 21: Ανάλυση Raman του συνθετικού νεσκεχονίτη.....	64
Εικόνα 5. 22: Ο αναδευτήρας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.....	67
Εικόνα 5. 23: Πάστα «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας.....	68
Εικόνα 5. 24: Κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων στα καλούπια.....	69
Εικόνα 5. 25: Δοκίμιο κονιάματος ποζολάνης.....	69
Εικόνα 5. 26: Δοκίμιο κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	69
Εικόνα 7. 1: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου FAC_M1 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	74
Εικόνα 7. 2: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου FAC_M2 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	75
Εικόνα 7. 3: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου FAC_P έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	75
Εικόνα 7. 4: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem1 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	76
Εικόνα 7. 5: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem2 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	76
Εικόνα 7. 6: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem3 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	77
Εικόνα 7. 7: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem4 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών.....	77
Εικόνα 7. 8: Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιάματος «πράσινου» τσιμέντου φυσικής ποζολάνης.....	78
Εικόνα 7. 9: Θερμική ανάλυση κονιάματος φυσικής ποζολάνης.....	79
Εικόνα 7. 10: Φάσμα FT-IR κονιάματος ποζολάνης.....	80
Εικόνα 7. 11: Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιάματος «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	81
Εικόνα 7. 12: Θερμική ανάλυση κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	82
Εικόνα 7. 13: Φάσμα FT-IR κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	83
Εικόνα 7. 14: Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιάματος «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.....	84

Εικόνα 7. 15: Θερμική ανάλυση κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.....	85
Εικόνα 7. 16: Φάσμα FT-IR κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.....	86

Εικόνα 9. 1: Ραβδόγραμμα μέγιστων αντοχών δοκιμίων και χαρακτηριστικές αντοχές (MPa) κατά EN 998-2 και ASTM C-270.	98
---	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εικόνα 1: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	109
Εικόνα 2: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	110
Εικόνα 3: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	111
Εικόνα 4: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	112
Εικόνα 5: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	113
Εικόνα 6: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	114
Εικόνα 7: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	115
Εικόνα 8: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	116
Εικόνα 9: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	117
Εικόνα 10: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	118
Εικόνα 11: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής	119
Εικόνα12 a: Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM.....	120
Εικόνα12 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη.....	121
Εικόνα12 c: Χημική ανάλυση του αστρίου.....	121
Εικόνα13 a: Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM.....	122
Εικόνα13 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη.....	123
Εικόνα13 c: Χημική ανάλυση του άμορφου υλικού.....	123
Εικόνα13 d: Χημική ανάλυση του αστρίου.....	123
Εικόνα14 a: Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM.....	124
Εικόνα14 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη.....	125
Εικόνα14 c: Χημική ανάλυση του άμορφου υλικού.....	125
Εικόνα14 d: Χημική ανάλυση του αστρίου.....	125

Εικόνα 15 a :Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM.....	126
Εικόνα 15 b: Χημική ανάλυση αδρανούς.....	127
Εικόνα 15 c: Χημική ανάλυση βρουσίτη	127
Εικόνα 15 d: Χημική ανάλυση του άμορφου υλικού	127
Εικόνα16 a: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM	128
Εικόνα16 b: Χημική ανάλυση του αδρανούς υλικού.	128
Εικόνα17 a: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM	129
Εικόνα17 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη.....	130
Εικόνα18 a: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM	131
Εικόνα18 b: Χημική ανάλυση του υλικού ιπτάμενης τέφρας	132
Εικόνα18 c: Χημική ανάλυση του αστρίου	132
Εικόνα18 d: Χημική ανάλυση του βρουσίτη.....	132
Εικόνα19 a: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM	133
Εικόνα19 b: Χημική ανάλυση του υλικού ιπτάμενης τέφρας	134
Εικόνα19 c: Χημική ανάλυση του βρουσίτη.....	134

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1. 1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του Τσιμέντου Πόρτλαντ	15
Σχήμα 1. 2: Τα ορυκτά του συστήματος MgO – CO ₂ – H ₂ O (Hopkinson, 2012).....	22
Σχήμα 3. 1: Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων: (H ₂ CO ₃ (aq)), (HCO ₃ ²⁻) και (CO ₃ ²⁻) σε υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH του διαλύματος στο σύστημα CO ₂ -H ₂ O.....	38
Σχήμα 4. 1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας της καυστικής μαγνησίας.	40
Σχήμα 4. 2: Κατηγοριοποίηση ποζολανών (Hewlett, 2003, p.472).....	43

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Εισαγωγή

1.1 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα άνθρακα

Ο άνθρωπος για να δημιουργήσει και να συντηρήσει τις κοινωνίες όπως τις γνωρίζουμε σήμερα έχει βασισθεί στην λογική της εκμετάλλευσης των φυσικών πόρων. Σε συνδυασμό με τη βιομηχανική επανάσταση, έγινε εφικτή η δημιουργία καθετοποιημένων βιομηχανικών μονάδων για την παραγωγή προϊόντων και υποδομών τα οποία βελτίωσαν το βιωτικό επίπεδο των κοινωνιών (κατοικίες, κατασκευές, μέσα μεταφοράς, παροχή ενέργειας κ.ά.). Ωστόσο, η ανθρωπογενής δραστηριότητα επιφέρει – αναπόφευκτα – περιβαλλοντικά ζητήματα των οποίων οι συνέπειες πρέπει να μειώνονται στο ελάχιστο.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα της Γης. Η ύπαρξή του στην ατμόσφαιρα είναι υψίστης σημασίας, καθώς ανακλά μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας - η οποία είναι επιβλαβής για τον άνθρωπο - ενώ παράλληλα δεν αφήνει τη θερμότητα να φύγει γρήγορα από τη γήινη ατμόσφαιρα. Αυτό έχει ως συνέπεια τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στην Γη. Το CO_2 συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα και μέσω των φυσικών διεργασιών του κύκλου του άνθρακα διασπάται. Ο χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα ποικίλει, οπότε όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητά του στην ατμόσφαιρα τόσο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής απαιτείται. Αν δεν υπήρχαν στην ατμόσφαιρα η υγρασία και αέρια όπως το CO_2 , το CH_4 , το όζον και τα οξείδια του αζώτου ο πλανήτης θα ήταν πολύ κρύος και το ανθρώπινο είδος δεν θα μπορούσε να επιβιώσει.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το κύριο αέριο στο οποίο οφείλεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η μεγάλη περιεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα η θερμότητα η οποία προέρχεται από την ηλιακή ακτινοβολία να «εγκλωβίζεται» σε αυτή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από όσο θα έπρεπε. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει σε υπερθέρμανση του πλανήτη η οποία επηρεάζει τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν ανά περιοχή.

Επιπλέον, η αυξημένη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα επιφέρει προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό.

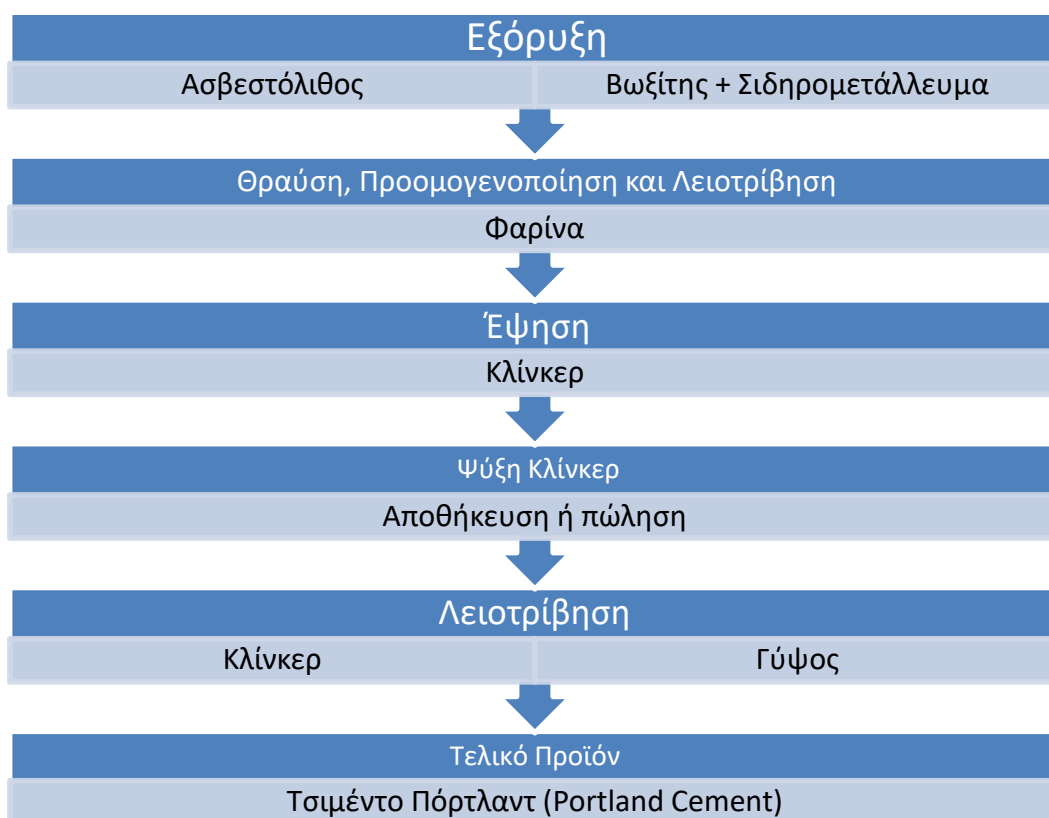
Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του διοξειδίου του άνθρακα είναι ένα από τα μείζονα προβλήματα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα. Πηγές έκλυσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων (Morrison et al., 2016), οι βιομηχανίες και η ανθρώπινη δραστηριότητα (μεταφορές, ηλεκτρισμός, θέρμανση κ.ά.). Ο αυξανόμενος πληθυσμός της γης και οι ενεργειακές ανάγκες των σύγχρονων κοινωνιών καθιστούν την μείωση των επιπέδων του διοξειδίου του άνθρακα δύσκολη (Morrison et al., 2016, Ferrini, et al., 2009). Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητη η εύρεση λύσης ώστε να μην διογκωθεί το πρόβλημα της υπερθέρμανσης του πλανήτη και να διασφαλισθεί πως ο ατμοσφαιρικός αέρας δεν θα επηρεάσει περαιτέρω την υγεία των ανθρώπων παγκοσμίως (Frost & Palmer, 2011).

Οι δραστηριότητες που περιγράφησαν παραπάνω έχουν ως συνέπεια η περιεκτικότητα του CO₂ στον ατμοσφαιρικό αέρα να αυξάνεται ραγδαία. Η τσιμεντοβιομηχανία είναι ένας από τους κλάδους που παράγουν το 5 – 7% του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα από την ανθρωπογενή δραστηριότητα (Benhelal et al., 2010). Η μελέτη για βελτίωση των τεχνικών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του Τσιμέντου Πόρτλαντ είναι σε εξέλιξη. Σε αρκετές περιπτώσεις η εφαρμογή νέων τεχνολογιών καθιστούν περιβαλλοντικά φιλικότερη την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου, όμως υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω μείωση των εκπομπών του CO₂ από τον συγκεκριμένο κλάδο.

1.2 Τσιμέντο Πόρτλαντ

Το τσιμέντο χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη των δομικών υλικών που έχουν εφαρμογή σε ποικίλες κατασκευές (κατοικίες, κτήρια, υποδομές, γέφυρες, σήραγγες κ.ά.) (Τσίμας και Τσιβιλής, 2010). Τσιμέντο ονομάζεται η υδραυλική κονία η οποία όταν αναμειχθεί με νερό σχηματίζει πάστα η οποία πήζει και σκληρύνεται (Τσακαλάκης, 2010). Το πιο ευρέως διαδεδομένο τσιμέντο είναι το τσιμέντο Πόρτλαντ (Portland Cement), ενώ υπάρχουν παραλλαγές αυτού με προσθήκη ποικίλων συστατικών, με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του.

Το τσιμέντο είναι λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο αποτελείται από κλίνκερ και σε μικρό ποσοστό από αδρανή υλικά (γύψος, ποζολάνη κ.ά.). Κλίνκερ (clinker) ονομάζεται το προϊόν της έψησης πρώτων υλών σε περιστροφική κάμινο. Αποτελείται από γκριζοπράσινα συσσωματώματα μεγέθους περίπου έως 20 mm. Στο Σχήμα 1.1 φαίνονται τα κύρια στάδια της παραγωγικής διαδικασίας του Τσιμέντου Πόρτλαντ.



Σχήμα 1. 1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του Τσιμέντου Πόρτλαντ

Η παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ είναι από τις σημαντικότερες στις σύγχρονες τσιμεντοβιομηχανίες, καθώς στα κοινά τσιμέντα το ποσοστό συμμετοχής του κλίνκερ μπορεί να υπερβεί το 90%. Ωστόσο, η παραγωγή του κλίνκερ έχει ποικίλα μειονεκτήματα όπως :

- 1) Η ενέργεια που απαιτείται (Madlool et al., 2011)
- 2) Το κόστος παραγωγής
- 3) Οι αέριες εκπομπές όπως σκόνη, αιωρούμενα σωματίδια, CO₂, SO₂, NO_x κ.ά. (Chatterjee, 2011)

Στον Πίνακα 1.1 συγκεντρώνονται τα εισερχόμενα ρεύματα ενέργειας και πρώτων υλών για κάθε στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου. Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του κλίνκερ είναι είτε ηλεκτρική ή προέρχεται από κάποια πηγή θερμότητας. Η θερμότητα αξιοποιείται κυρίως στην πυρομεταλλουργική διεργασία και ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται - ξηρή ή υγρή - η κατανάλωση της διαφοροποιείται (Πίνακας 1.2). Η ηλεκτρική ενέργεια καταναλώνεται στην θραύση και τη λειοτρίβηση των πρώτων υλών και στη λειτουργία άλλων μηχανημάτων και διατάξεων (Madloul et al., 2011).

Πίνακας 1. 1: Κύριες διεργασίες και είδος εισερχόμενων ρευμάτων ενέργειας στην παραγωγική διαδικασία κοινών τσιμέντων

Διεργασία	Είδος εισερχόμενου ρεύματος ενέργειας
Εξόρυξη ασβεστολίθου	Πετρέλαιο για μηχανήματα εκσκαφής, διατρητικά
Μεταφορά	Πετρέλαιο για φορτωτές, χωματουργικά αυτοκίνητα
Θραύση	Ηλεκτρικό ρεύμα για τη λειτουργία θραυστήρων
Λειοτρίβηση	Ηλεκτρικό ρεύμα για τη λειτουργία μύλων λειοτρίβησης (Προσθήκη βωξιτών, σιδηρομεταλλευμάτων κ.ά.)
Προθέρμανση / Προ - πύρωση	Θερμική ενέργεια από τα απαέρια της καμίνου Θερμική ενέργεια από καύσιμα
Έψηση πρώτων υλών (πυρομεταλλουργική διεργασία)	Ηλεκτρικό ρεύμα για περιστροφή και ψύξη καμίνου Θερμική ενέργεια από στερεά καύσιμα / αναγωγικά μέσα
Ψύξη κλίνκερ	Ηλεκτρικό ρεύμα για εμφύσηση αέρα
Λειοτρίβηση κλίνκερ	Ηλεκτρικό ρεύμα για τη λειτουργία μύλων λειοτρίβησης (Προσθήκη γύψου, ποζολάνης κ.ά. σε ποσοστό 0-5%)
Λειοτρίβηση στερεών καυσίμων	Ηλεκτρική ενέργεια για τη λειτουργία μύλων λειοτρίβησης Θερμική ενέργεια από καύσιμα και απαέρια καμίνου

Η κύρια πρώτη ύλη που απαιτείται για τη δημιουργία του κλίνκερ είναι ο ασβεστόλιθος. Για την παραγωγή του κλίνκερ απαιτείται εκμετάλλευση κοιτασμάτων ασβεστολίθου, μεταφορά αυτού και θραύση του σε κατάλληλη κοκκομετρία. Για τις παραπάνω διαδικασίες χρησιμοποιούνται υγρά καύσιμα και ηλεκτρική ενέργεια. Ο ασβεστόλιθος αναμειγνύεται με άλλες πρώτες ύλες κατά τη διαδικασία της προμογενοποίησης και το μείγμα λειοτριβείται σε μύλους, με αποτέλεσμα την παραγωγή φαρίνας. Για τη δημιουργία του κλίνκερ απαιτείται πυρομεταλλουργική διεργασία. Η πιο αποτελεσματική διεργασία είναι η ξηρή μέθοδος με προθέρμανση των πρώτων υλών και χρήση περιστροφικής καμίνου. Ωστόσο, η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από την υγρασία των πρώτων υλών, δηλαδή της φαρίνας.

Ο πύργος προθέρμανσης αποτελείται από κυκλώνες μέσα στους οποίους η φαρίνα και θερμά αέρια κινούνται κατ' αντιστροφή. Στο τελευταίο σκέλος του μπορεί να υπάρχει διάταξη προ – πύρωσης (προ – ασβεστοποιητής). Η φαρίνα αφού εξέλθει από τον πύργο προθέρμανσης/προ-πύρωσης εισάγεται στην περιστροφική κάμινο. Η κάμινο αποτελείται από εξωτερικό χαλύβδινο περίβλημα το οποίο στο εσωτερικό του έχει πυρίμαχη επένδυση. Στην έξοδο της περιστροφικής καμίνου υπάρχει μπεκ το οποίο τροφοδοτείται με λειοτριβημένα στερεά καύσιμα και δημιουργεί τη φλόγα (Madloul et al., 2011).

Λόγω των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην περιστροφική κάμινο και των αερίων που εισέρχονται σε αυτή συμβαίνουν ποικίλες χημικές αντιδράσεις, με τελικό προϊόν το κλίνκερ. Στην έξοδο της περιστροφικής καμίνου υπάρχει εγκατάσταση ψύξης του κλίνκερ, ώστε μετά να αποθηκευτεί ή να πωληθεί. Η ψύξη του κλίνκερ επιτυγχάνεται με εμφύσηση αέρα σε εσχάρες στις οποίες ρίχνεται το κλίνκερ μετά την έψήσή του.

Η λειτουργία της περιστροφικής καμίνου απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας ανά τόνο κλίνκερ για την πυρομεταλλουργική διεργασία που λαμβάνει χώρα μέσα σε αυτή (πύρωση, χημικές αντιδράσεις κ.ά.) και για την περιστροφή και την ψύξη της. Η απαιτούμενη ενέργεια προέρχεται από στερεά καύσιμα και ηλεκτρικό ρεύμα, για τη δημιουργία φλόγας και για την περιστροφή και ψύξη της καμίνου αντίστοιχα (Madloul et al., 2011).

Πίνακας 1. 2: Κατανάλωση ενέργειας για ξηρή και υγρή μέθοδο (EC, 2000)

Απαιτούμενη θερμότητα	Ξηρή Μέθοδος (GJ/ τόνο κλίνκερ)	Υγρή Μέθοδος (GJ/ τόνο κλίνκερ)
Χημικές αντιδράσεις	1,76	1,76
Εξάτμιση νερού	0	2,4
Απώλεια πύρωσης	1,4	1,7
Σύνολο	3,2	5,8

Σημαντικό μειονέκτημα της παραγωγής του κλίνκερ είναι οι αέριες εκπομπές. Όλες οι απαραίτητες διαδικασίες για την παραγωγή του κλίνκερ έχουν αξιοσημείωτες εκπομπές οργανικών και ανόργανων ουσιών, σκόνης και αερίων που δυσχεραίνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τέτοιες είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO₂, τα οξείδια του θείου SO₂ και SO₃, τα οξείδια του αζώτου NO_x και η σκόνη.

Διοξείδιο του άνθρακα εκλύουν τα χωματουργικά αυτοκίνητα τα οποία χρησιμοποιούνται για την μεταφορά των πρώτων υλών στην μονάδα παραγωγής κλίνκερ. Περίπου το 40% των εκπομπών CO₂ των τσιμεντοβιομηχανιών προέρχεται από την καύση στερεών καυσίμων για την λειτουργία της περιστροφικής καμίνου. (Benhelal et al., 2010) Ακόμη, σχεδόν το 50% του CO₂ εκλύεται κατά την πύρωση του ασβεστολίθου στους 1450 °C σύμφωνα με την αντίδραση (Benhelal et al., 2010):



Τα οξείδια του θείου προέρχονται από δύο πηγές. Αν οι πρώτες ύλες περιέχουν ορυκτά όπως σιδηροπυρίτη ή μαρκασίτη (FeS₂), το περιεχόμενο θείο οξειδώνεται σε SO₃ σε θερμοκρασίες 370°C - 420°C μέσα στην περιστροφική κάμινο. Διοξείδιο του θείου εκλύεται από την καύση των στερεών καυσίμων, τα οποία πιθανόν να περιέχουν ποσότητες θείου.

Τα οξείδια του αζώτου NO και NO₂ παράγονται όταν η θερμοκρασία μέσα στην περιστροφική κάμινο ξεπεράσει τους 1850° C. Επιπροσθέτως, μεγάλο πρόβλημα αποτελεί η εκλυόμενη σκόνη από τις διαδικασίες θραύσης και λειοτρίβησης των πρώτων υλών για την παραγωγή φαρίνας.

1.3 Δέσμευση και αποθήκευση CO₂ (Carbon Capture and Storage, CCS)

Τα παραπάνω στοιχεία είναι ενδεικτικά για το πως η βιομηχανία τσιμέντου συμβάλλει στην έκλυση διοξειδίου του άνθρακα, τόσο άμεσα (χημικές αντιδράσεις, χρήση καυσίμων) όσο και έμμεσα (χρήση μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας). Για τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, πέραν από την καλύτερη διαχείριση των δραστηριοτήτων οι οποίες εκλύουν μεγάλες ποσότητες CO₂ κατά την παραγωγή τσιμέντου, είναι αναγκαίο να δεσμευτεί το ήδη εκλυθέν διοξείδιο του άνθρακα.

Οι μέθοδοι δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂ πρέπει να διατηρούν αδιατάρακτο το οικοσύστημα και να εγγυώνται την ασφαλή και μακροπρόθεσμη αποθήκευση του CO₂ (Ballirano et al., 2010). Επιπροσθέτως, θα πρέπει να έχουν χαμηλό ενεργειακό κόστος και να μπορούν να εφαρμοστούν σε πολλές περιοχές του πλανήτη. Η οικονομικότητα εκάστοτε μεθόδου είναι ένας σημαντικός παράγων για την εφαρμογή της.

Μία από τις εξεταζόμενες λύσεις είναι η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ (Carbon Capture & Storage, CCS) σε γεωλογικούς ταμιευτήρες (Morrison et al., 2016), βαθείς υδροφόρους ορίζοντες ή εξαντλημένους ταμιευτήρες πετρελαίου ή φυσικού αερίου, μετά τον διαχωρισμό του από άλλες αέριες ενώσεις. Τα τεχνολογικά μέσα για την εφαρμογή της διαδικασίας CCS σε γεωλογικούς ταμιευτήρες είναι διαθέσιμα και μπορεί να υπάρξει ευρεία εφαρμογή αυτής παγκοσμίως, ωστόσο υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα (Morrison et al., 2016):

- 1) Το κόστος δέσμευσης και αποθήκευσης ανά τόνο διοξειδίου του άνθρακα είναι μεγάλο (Mazzoti et al., 2005)
- 2) Απαιτεί μεγάλες επενδύσεις από πολλά κράτη για την μεταφορά του (Morrison et al., 2016)
- 3) Οι ενεργειακές απαιτήσεις για τη δέσμευση και μεταφορά του διοξειδίου είναι μεγάλες, καθώς το CO₂ απαιτείται να είναι σε υπερκρίσιμη κατάσταση (Herzog & Golomb, 2004)
- 4) Η σταθερότητα του αποθηκευμένου CO₂ σε εξαντλημένους γεωλογικούς ταμιευτήρες είναι ακόμη υπό έρευνα (Morrison et al., 2016)

- 5) Η συμπεριφορά του διοξειδίου σε πορώδεις και περατούς γεωλογικούς σχηματισμούς και οι πιθανές φυσικοχημικές αλλαγές που μπορεί να προκληθούν από αυτό είναι απρόβλεπτες (Holloway et al., 2007, Soong et al., 2006)
- 6) Η διαδικασία της αποθήκευσης σε γεωλογικούς ταμιευτήρες είναι αργή και η προσβασιμότητα σε αυτούς είναι περιορισμένη (Shukla et al., 2010)
- 7) Υπάρχει περίπτωση διαρροής του διοξειδίου από μη προβλέψιμους παράγοντες, π.χ. λόγω τεκτονικής (Shukla et al., 2010)

Άλλος τρόπος ασφαλούς και μόνιμης δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η ορυκτοποίηση αυτού (Ferrini et al., 2009). Στην φύση αυτό γίνεται με δύο τρόπους:

- Αντίδραση αερίου CO₂ με ασβεστίτικα ή μαγνησιούχα πετρώματα
- Αντίδραση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν σε μεγάλες περιεκτικότητες μεταλλικά ιόντα με υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες (Lackner, 2002).

Η έρευνα εστιάζεται περισσότερο στη δημιουργία μαγνησιούχων ανθρακικών ορυκτών, καθώς περιέχουν μεγαλύτερη αναλογία βάρους CO₂ σε σχέση με τα ασβεστίτικα ανθρακικά ορυκτά (Ferrini et al., 2009). Για την ορυκτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα απαιτούνται μια πηγή πλούσια σε κατιόντα μαγνησίου και αέριο CO₂ ή διαλύματα ανθρακικών ή δισανθρακικών ριζών (Morrison et al., 2016, Ferrini, et al., 2009).

Ως πηγές μαγνησίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν υδροφόροι ορίζοντες οι οποίοι περιέχουν σε μεγάλη περιεκτικότητα κατιόντα μαγνησίου (Ferrini et al., 2009), αλατούχα απόβλητα προερχόμενα από τη διαδικασία της αφαλάτωσης, κοιλότητες με διαλύματα αλάτων υψηλής περιεκτικότητας (Morrison et al., 2016), αλατούχα υδατικά απόβλητα τα οποία αποτελούν παραπροϊόντα της παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου (Kanagy et al., 2008, Veil et al., 2005) ή ακόμη και θαλασσινό νερό.

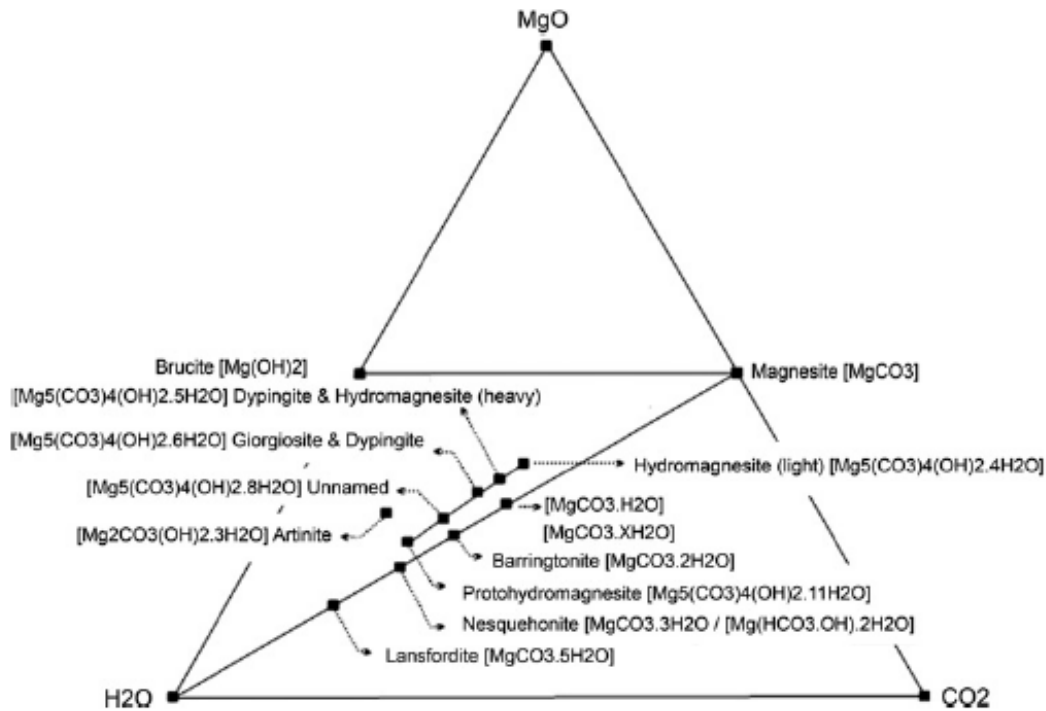
Είναι έκδηλο πως η ορυκτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της αποθήκευσης αυτού σε γεωλογικούς ταμιευτήρες ως αέριο. Η ορυκτοποίηση του CO₂ στη φύση είναι πολύ σημαντική (Ballirano et al., 2010)

αλλά απαιτεί γεωλογικό χρόνο, γεγονός το οποίο καθιστά την *in situ* ορυκτοποίηση μη αποδοτική μέθοδο δέσμευσης και αποθήκευσης, έστω και αν υπάρχει συνεχής παροχή CO₂ στα μαγνησιούχα πετρώματα. Η εργαστηριακή σύνθεση μαγνησιούχων ορυκτών στα οποία είναι δυνατό να αποθηκευτεί (μέσω δέσμευσης στο πλέγμα τους) ασφαλώς το CO₂ είναι σήμερα το νέο πεδίο έρευνας. Ωστόσο, οι ποσότητες των ορυκτών τα οποία θα συντεθούν εργαστηριακά πρέπει να μπορούν να αξιοποιηθούν από τη βιομηχανία ώστε να δημιουργήσουν χρήσιμα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

1.4 Ένυδρα ανθρακικά ορυκτά μαγνησίου – Νεσκεχονίτης

Τα ένυδρα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου προέρχονται από την εξαλλοίωση υπερβασικών πετρωμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο, από υδροθερμικά ρευστά πλούσια σε CO₂ ή ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες (Frost and Palmer, 2011). Έχουν γενικό χημικό τύπο $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ και περιέχουν 40-50% περίκλαστο (Unluer & Al-Tabbaa, 2014). Χρησιμοποιούνται ευρέως στη φαρμακοβιομηχανία, τη βιομηχανία καλλυντικών και τη βιομηχανία παραγωγής καουτσούκ, κυρίως ως φορείς, σταθεροποιητικά και ενισχυτικά μέσα (Unluer & Al-Tabbaa, 2014).

Η δημιουργία των ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου στη φύση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, διότι συντελούν στην ορυκτοποίηση διάφορων αερίων του θερμοκηπίου και κυρίως του CO₂, γεγονός το οποίο ευνοεί την μείωση αυτού στην ατμόσφαιρα (Frost & Palmer, 2011). Τα ένυδρα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου τα οποία απαντώνται στη φύση είναι ο υδρομαγνησίτης $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ο νεσκεχονίτης $\text{Mg}(\text{HCO}_3)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ο λανσφορντίτης $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ο διπινγκίτης $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και ο βαρυγκτονίτης $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το προσφερόμενο νερό και τη συγκέντρωση του CO₂, παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το σύστημα MgO – CO₂ – H₂O (Unluer & Al-Tabbaa, 2014). Στο Σχήμα 1.2 φαίνονται τα ορυκτά του τριγωνικού διαγράμματος MgO – CO₂ – H₂O (Hopkinson, 2012).



Σχήμα 1. 2: Τα ορυκτά του συστήματος MgO – CO₂ – H₂O (Hopkinson, 2012).

Η εργαστηριακή σύνθεση ένυδρων ανθρακικών μαγνησιούχων ορυκτών απαιτεί μια πηγή μαγνησίου, πηγή ανθρακικών ή δισανθρακικών ριζών και συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για εκάστοτε ορυκτό. Πηγή μαγνησίου αποτελούν ο μπισοφίτης (bischofite) MgCl₂·6H₂O, αλατούχα διαλύματα πλούσια σε μαγνήσιο και δυναμικά ο σερπεντίνης Mg₃Si₂O₅(OH)₄, ο δολομίτης (Ca,Mg)(CO₃)₂ και ο μαγνησίτης MgCO₃. Οι ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες προέρχονται από υδατικά διαλύματα ανθρακικού νατρίου Na₂CO₃, όξινου ανθρακικού νατρίου NaHCO₃ είτε απευθείας από αέριο CO₂.

Στον Πίνακα 1.3 φαίνεται η περιεκτικότητα των ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου σε οξείδιο του μαγνησίου, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η περιεκτικότητα σε CO₂ του διπινγκίτη, του βαρυγκτονίτη και του υδρομαγνησίτη υπερβαίνει το 35%, συνεπώς η ορυκτοποίηση του CO₂ είναι αποδοτική, καθώς δεσμεύεται και αποθηκεύεται ικανοποιητική ποσότητα CO₂. Παρ'όλα αυτά, τα παραπάνω ορυκτά δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερά σε συνθήκες περιβάλλοντος και η εργαστηριακή σύνθεσή τους απαιτεί συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 1. 3: Ποσοστιαία περιεκτικότητα ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου σε MgO, CO₂ και H₂O

Ορυκτό	Χημικός Τύπος	MgO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)
Υδρομαγνησίτης	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	43,09	37,64	19,26
Νεσκεχονίτης	Mg(HCO ₃)OH·2H ₂ O	29,13	31,81	39,06
Λανσφορίτης	MgCO ₃ ·5H ₂ O	23,11	25,24	51,65
Διπιγκνίτης	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·5H ₂ O	41,50	36,25	22,26
Βαρυγκτονίτης	MgCO ₃ ·2H ₂ O	33,49	36,57	29,94

Το μοναδικό θερμοδυναμικά σταθερό, σε συνθήκες περιβάλλοντος, ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου είναι ο νεσκεχονίτης. Η περιεκτικότητά του σε CO₂ είναι ικανοποιητική και δεν απαιτείται πολύπλοκη πειραματική διαδικασία για τη σύνθεσή του. Το επιπλέον πλεονέκτημα του νεσκεχονίτη είναι πως μετά την κρυστάλλωσή του αποκτά υδραυλικές ιδιότητες, οπότε καθίσταται ιδανικός για προσθήκη σε εναλλακτικά «κλίνκερ». Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σύνθεση του νεσκεχονίτη στο εργαστήριο με σκοπό την ανάμειξή του με καυστική μαγνησία και εν συνεχεία σύνθεση «πράσινων» τσιμέντων και κονιάματων.

1.5 «Πράσινα» τσιμέντα

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, η ενεργειακή κατανάλωση και οι εκλύσεις αερίων (ειδικά του CO₂) είναι τα κύρια μειονεκτήματα της παραγωγής του κοινού τσιμέντου. Είναι προφανές πως πρέπει να βρεθεί μια περιβαλλοντικά φιλικότερη και οικονομικότερη λύση για την παραγωγή συνδετικού υλικού το οποίο χρησιμοποιείται στον κατασκευαστικό τομέα, ικανοποιώντας τις ίδιες ποιοτικές απαιτήσεις με τα κοινά τσιμέντα, κυρίως το Τσιμέντο Πόρτλαντ. Τα «πράσινα» τσιμέντα που βασίζονται στην καυστική μαγνησία είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση για συγκεκριμένες δομικές εφαρμογές.

Για τη δημιουργία περιβαλλοντικά φιλικότερων δομικών υλικών απαιτείται η εύρεση νέων εναλλακτικών «κλίνκερ» (alternative cement clinker). Εναλλακτικό «κλίνκερ» θεωρείται το συνθετικό, ανόργανο υλικό το οποίο όταν λειοτριβηθεί – σε κοκκομετρία φαρίνας – είναι ικανό να αντιδράσει γρήγορα με το νερό ή το CO₂ έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα κονίαμα το οποίο πήζει και σκληρύνεται γρήγορα και είναι

δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό (Gartner et al., 2018). Οι πιο πρόσφατες μελέτες εξετάζουν την δυνατότητα παραγωγής ποικίλων εναλλακτικών «κλίνκερ» ένα εκ των οποίων είναι η καυστική μαγνησία.

Τα «πράσινα» τσιμέντα που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας (Reactive MgO Cements, RMCs) είναι εναλλακτικά υλικά τσιμεντοποιίας με μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα άνθρακα. Η παραγωγή των «πράσινων» τσιμέντων απαιτούν κυρίως την εξόρυξη της ορυκτής πρώτης ύλης και την έψηση αυτής προς παραγωγή καυστικής μαγνησίας. Η παραγωγική διαδικασία των «πράσινων» τσιμέντων διαφέρει από την αντίστοιχη του Τσιμέντου Πόρτλαντ όσον αφορά τον αριθμό των ορυκτών πρώτων υλών που απαιτούνται, τη μεταφορά και τη διαχείριση αυτών. Η κύρια διαφορά των γραμμών παραγωγής εντοπίζεται στο στάδιο της έψησης των πρώτων υλών. Η παραγωγή του κλίνκερ απαιτεί προθερμαντή, περιστροφική κάμινο και εγκατάσταση ψύξης αυτού ενώ η παραγωγή καυστικής μαγνησίας μόνο φρεατώδη κάμινο.

Κατά την ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας σε συνθήκες περιβάλλοντος το νερό αντιδρά πολύ γρήγορα με την επιφάνεια των κόκκων της καυστικής μαγνησίας, οπότε δημιουργείται ένα φιλμ $Mg(OH)_2$ γύρω από κάθε κόκο, πιθανόν όμως να μην έχει την ίδια κρυσταλλική δομή με τον βρουσίτη (Kuenzel et al., 2018). Η ενυδατωμένη φάση της καυστικής μαγνησίας προσφέρεται για αντιδράσεις δέσμευσης του CO_2 (carbonation), διαδικασία η οποία προσδίδει αντοχές στο κονίαμα. Ωστόσο, η δημιουργία του $Mg(OH)_2$ στην επιφάνεια των κόκκων καθιστά πολύ αργή την ενυδάτωση του υπόλοιπου οξειδίου του μαγνησίου και τη δέσμευση του CO_2 (Dung & Unluer, 2017). Ως αποτέλεσμα, το κονίαμα που περιέχει μόνο καυστική μαγνησία και αναμειγνύεται με νερό δεν μπορεί να αποκτήσει γρήγορα τις απαιτούμενες αντοχές ώστε να χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό. Τέτοια κονιάματα γίνονται αποδοτικά μόνο όταν προστεθούν σε αυτά χλωριούχα, θειικά ή φωσφορικά ανιόντα (Kuenzel et al., 2018), με πιο γνωστά τα τσιμέντα Sorel.

Την τελευταία δεκαετία οι μελέτες έχουν δείξει πως η προσθήκη ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου στα κονιάματα καυστικής μαγνησίας αλλάζουν τον μηχανισμό ενυδάτωσης αυτής και προσδίδουν νέες φυσικές ιδιότητες (Kuenzel et al., 2018, Flatt et al., 2012). Η κρυσταλλική δομή των ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς η ινώδης / βελονοειδής ανάπτυξη των κρυστάλλων τους είναι βοηθητική ως προς την επίδοση του τελικού προϊόντος (Ruan & Unluer, 2017). Τα κονιάματα αυτά πήζουν πιο γρήγορα και αποκτούν μεγαλύτερες

αντοχές. Έτσι, δημιουργείται ένα νέο εναλλακτικό «κλίνκερ» (alternative cement clinker) το οποίο περιέχει καυστική μαγνησία και νεσκεχονίτη και είναι η πρώτη ύλη για την δημιουργία των «πράσινων» τσιμέντων και κονιαμάτων που συντέθηκαν και παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Η ορυκτοποίηση του CO₂ σε θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις, όπως ο νεσκεχονίτης, οδηγεί στην δέσμευση των ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα που εκλύθηκαν κατά τα στάδια παραγωγής του «πράσινου» τσιμέντου. Με αυτόν τον τρόπο, η δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα είναι ασφαλής και ταυτοχρόνως βιώσιμη. Η προσθήκη του νεσκεχονίτη σε «πράσινα» τσιμέντα καυστικής μαγνησίας οφελεί με δύο τρόπους. Αρχικά, η παραγωγή των «πράσινων» τσιμέντων καυστικής μαγνησίας και νεσκεχονίτη έχει μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα άνθρακα σε σύγκριση με την παραγωγή του κοινού κλίνκερ (Morrison et al., 2016). Δεύτερον, όταν οι συνθήκες σκλήρυνσης είναι κατάλληλες, τα «πράσινα» τσιμέντα καυστικής μαγνησίας και νεσκεχονίτη αποκτούν καλύτερα μηχανικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τα Τσιμέντα Πόρτλαντ (Liska & Al-Tabbaa, 2009), οπότε καθίσταται δυνατή η χρήση τους σε κατασκευές.

Τα πλεονεκτήματα των «πράσινων» τσιμέντων που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας δεν αφορούν μόνο τις μηχανικές αντοχές αυτών αλλά και τη δυνατότητα ενσωμάτωσης σε αυτά ποζολανών και βιομηχανικών παραπροϊόντων (Unluer & Al-Tabbaa, 2013). Η προσθήκη τέτοιων υλικών σε χρήσιμα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας συμβάλλει πολλαπλώς στην παραγωγή αυτών. Οι φυσικές ποζολάνες είναι υλικά τα οποία ήδη χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία (Ποζολανικά Τσιμέντα), καθώς έχουν αρκετά καλές υδραυλικές ιδιότητες όταν αναμειχθούν με νερό. Η προσθήκη ποζολανών στο τσιμέντο μειώνει τις απαιτούμενες πρώτες ύλες για την παραγωγή του κλίνκερ, το κόστος παραγωγής του τσιμέντου και προσδίδει στο προϊόν καλύτερα μηχανικά χαρακτηριστικά.

Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα είναι υλικά τα οποία, κατά κανόνα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την εξαγωγή μετάλλων ή άλλων ουσιών από τον παραγωγό, καθώς το υλικό δεν χρησιμεύει πλέον σε αυτόν και θεωρείται απόρριμμα. Ωστόσο, ανάλογα με τα φυσικά, χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά και το κόστος διαχείρισης του παραπροϊόντος είναι δυνατή η προσθήκη του σε νέα προϊόντα. Η τσιμεντοβιομηχανία είναι ένας κλάδος στον οποίο μη τοξικά και μη ραδιενεργά βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η ιπτάμενη τέφρα,

μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη. Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή τσιμέντων μειώνει το κόστος της διαχείρισής της ως παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη, τον απαιτούμενο χώρο απόθεσης αυτής και το περιβαλλοντικό αποτύπωμά της. Επιπροσθέτως, μειώνει τις απαιτούμενες ορυκτές πρώτες ύλες και το κόστος παραγωγής του τσιμέντου, συμβάλλοντας έτσι στην μείωση της εκμετάλλευσης των ορυκτών πόρων.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ως στόχο την επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης για τα κράτη - μέλη της. Για την υλοποίηση αυτού του στόχου η Ένωση προωθεί τη λογική της κυκλικής οικονομίας. Στη κυκλική οικονομία, μεταξύ άλλων, οι πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται με περισσότερη σύνεση, γίνεται ανακύκλωση των πρώτων υλών οι οποίες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και ορίζονται κανόνες για την εκ νέου χρήση συγκεκριμένων αποβλήτων σε καινούρια προϊόντα. Τα «πράσινα» τσιμέντα που συντέθηκαν για την παρούσα εργασία αξιοποιούν υλικά και παραπροϊόντα τα οποία υπό άλλες συνθήκες δεν θα χρησιμοποιούνταν ή θα έπρεπε να αποθεθούν. Επιπλέον, όταν ο κύκλος ζωής ενός «πράσινου» τσιμέντου περατωθεί, τότε το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να αποτελέσει πηγή οξειδίου του μαγνησίου (Unluer & Al-Tabbaa, 2013), κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με το Τσιμέντο Πόρτλαντ, καθώς μετά το πέρας της ζωής του δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διαφορετικό τρόπο και αποτίθεται ως απόρριμμα. Ακόμη, η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη, σε μεγάλη κλίμακα, μπορεί να αξιοποιήσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα βιομηχανικών μονάδων. Έτσι, το εκλυόμενο CO₂ στην ατμόσφαιρα μειώνεται και δεν απαιτείται λήψη και διαχείριση αυτού ως απόρριμμα, ενώ ταυτοχρόνως έχει δημιουργηθεί ένα ορυκτό το οποίο ενσωματώνεται σε προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας («πράσινο» τσιμέντο).

1.6 Έρευνα και συγγραφή εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σύνθεση «πράσινων» τσιμέντων βασισμένα στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας (RMCs) και κονιαμάτων (mortars). Για το σκοπό αυτό οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι καυστική μαγνησία και συνθετικός νεσκεχονίτης. Επιπλέον, για να μειωθεί το κόστος παραγωγής των «πράσινων» τσιμέντων έγινε αντικατάσταση μέρους της καυστικής μαγνησίας με φυσική ποζολάνη και ιπτάμενες τέφρες.

Αρχικά έγινε εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη. Η αντίδραση σύνθεσης του νεσκεχονίτη έγινε με υδατικά διαλύματα σε κωνικές φιάλες. Από κάθε κωνική φιάλη προκύπτουν περίπου 27,6g νεσκεχονίτη. Για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη απαιτούνται δύο ημέρες και για κάθε «πράσινο» τσιμέντο απαιτούνται 20g νεσκεχονίτη.

Έπειτα έγινε η σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων και κονιαμάτων. Αρχικά, υπολογίστηκαν και ζυγίστηκαν οι πρώτες ύλες, οι οποίες αναμείχθηκαν μεταξύ τους με αερανάμειξη. Εν συνεχεία, κάθε «πράσινο» τσιμέντο αναμείχθηκε με πρότυπη άμμο, το απαιτούμενο νερό και τέθηκε σε ανάμειξη σε μίξερ. Τα κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων μπήκαν σε καλούπια και αφέθηκαν να ενυδατωθούν για 28 ημέρες σε προστατευμένο περιβάλλον.

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής έγιναν τέσσερις (4) συνθέσεις «πράσινων» τσιμέντων και κονιαμάτων (13/11/2018, 17/12/2018, 18/12/2018, 18/2/2019). Κάθε φορά συντέθηκαν τουλάχιστον τρία (3) κονιάματα από τα οποία προήλθαν διπλάσια δοκίμια. 28 ημέρες μετά από κάθε σύνθεση κονιαμάτων τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική θλίψη. Έπειτα, τα κονιάματα μελετήθηκαν με μεθόδους φασματοσκοπίας, θερμικής ανάλυσης και με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία. Βάσει των αποτελεσμάτων επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν επτά (7) κονιάματα τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως προς τις αντοχές τους και τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

Παράλληλα με τις συνθέσεις των κονιαμάτων ξεκίνησε η συγγραφή της εργασίας. Στο πλαίσιο της έρευνας έγινε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των «πράσινων» τσιμέντων, τόσο για σύνθεσή τους όσο και για τη χρήση αυτών στην αγορά. Επιπλέον, συλλέχθηκαν στοιχεία για τις πρώτες ύλες (καυστική μαγνησία, φυσική ποζολάνη, ιπτάμενες τέφρες) και για τις αναλυτικές μεθόδους οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων. Μετά τις μονοαξονικές δοκιμές των τελευταίων δοκιμίων που συντέθηκαν ξεκίνησαν οι αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων. Ταυτοχρόνως, είχε ξεκινήσει η συγγραφή των κεφαλαίων που αφορούσαν το πειραματικό μέρος.

Τους τελευταίους μήνες συλλέχθηκαν τα αποτελέσματα των αναλύσεων και ξεκίνησε η συγγραφή τους και η ανάλυσή τους. Τέλος, από τη μελέτη των αναλύσεων εξήχθησαν συμπεράσματα για τις ιδιότητες των κονιαμάτων. Στο τέλος της εργασίας προτείνεται μια χρήση των «πράσινων» τσιμέντων σε κατασκευές (τοιχοποιία).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των κονιαμάτων ποζολάνης και ιπτάμενων τεφρών συγκρίθηκαν με κονίαμα «πράσινου» τσιμέντου το οποίο περιέχει καυστική μαγνησία και νεσκεχονίτη. Το δοκίμιο αυτό θεωρήθηκε δοκίμιο αναφοράς και ονομάστηκε Reference Sample. Πλήρης χαρακτηρισμός του δοκιμίου αυτού δίνεται στην περίληψη “Carbon Mineralization into Nesquehonite-Based Building Materials” (Skliros et al., 2019).

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρονται οι αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες διενεργήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών και των κονιαμάτων. Το 3^ο και το 4^ο Κεφάλαιο αναφέρονται στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, με μεγαλύτερη έμφαση στο νεσκεχονίτη. Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη, των «πράσινων» τσιμέντων και των κονιαμάτων, ενώ περιλαμβάνει και τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών. Στο Κεφάλαιο 6 περιγράφονται οι αντιδράσεις ενυδάτωσης που έχουν λάβει χώρα. Στο Κεφάλαιο 7 γίνεται χαρακτηρισμός των κονιαμάτων που συντέθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Τέλος, στο Κεφάλαιο 8 γίνεται εκτενής σχολιασμός των αποτελεσμάτων και στο Κεφάλαιο 9 περιγράφεται η χρησιμότητα των προϊόντων και προτείνεται μια εφαρμογή των «πράσινων» τσιμέντων στον κατασκευαστικό τομέα.

2 Αναλυτικές Μέθοδοι

Για την επιλογή και την καταλληλότητα των πρώτων υλών απαιτήθηκε ο πλήρης χαρακτηρισμός τους. Γι' αυτό το λόγο διενεργήθηκαν αναλύσεις φασματοσκοπίας, θερμικής ανάλυσης και μικροσκοπίας, οι οποίες έδωσαν πληροφορίες σχετικά με τη χημική και την ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών, την κρυσταλλική δομή τους και χαρακτηριστικές ιδιότητές τους. Επιπροσθέτως, κάποιες από αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των κονιαμάτων τα οποία συντέθηκαν εργαστηριακά. Στη συνέχεια, θα αναλυθούν οι βασικές αρχές των κάτωθι αναλυτικών μεθόδων:

- Οπτική μικροσκοπία
- X-Ray Diffraction, XRD
- X-Ray Fluorescence, XRF
- Θερμική Ανάλυση, TG
- Scanning Electron Microscopy, SEM
- Raman Spectroscopy
- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR
- Μονοαξονική Θλίψη

2.1 Οπτική Μικροσκοπία

Η Οπτική Μικροσκοπία είναι μέθοδος παρατήρησης αντικειμένων υπό μεγέθυνση με τη βοήθεια του ορατού φάσματος του φωτός, περίπου 400 – 700 nm. Το οπτικό μικροσκόπιο αποτελείται από μια πηγή ορατού λευκού φωτός και ένα αριθμό φακών πάνω και κάτω από την τράπεζα του μικροσκοπίου στην οποία τοποθετείται το δείγμα.

Για την παρατήρηση των δειγμάτων στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός πραγματοποιείται προετοιμασία των δειγμάτων σε λεπτές τομές με πάχος 30 μm , ώστε να διέρχεται το φως μέσα από το δείγμα. Προσδιορίζονται τα ιστολογικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος, η ορυκτολογική σύστασή του και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατό να παρατηρηθούν οι αντιδράσεις που

έχουν λάβει χώρα μέσα στο δείγμα. Το οπτικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Leica MZ8.

2.2 X-Ray Diffraction, XRD

Η περιθλασιμετρία με ακτίνες X (X-Ray Diffraction) είναι μέθοδος ανάλυσης η οποία δίνει πληροφορίες για την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος και την κρυσταλλική δομή των ορυκτών. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των αποστάσεων των ατόμων ενός κρυστάλλου και ο προσδιορισμός του προσανατολισμού των κρυστάλλων του υλικού.

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους των υλικών. Η ακτίνα X που προσπίπτει στο δείγμα περιθλάται με διαφορετικό τρόπο από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του δείγματος. Η ανάλυση βασίζεται στον τύπο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των ατόμων (άγνωστο) και θ η γωνία περίθλασης. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ένα διάγραμμα με κορυφές. Κάθε κορυφή δίνει πληροφορίες για τις υπάρχουσες φάσεις στο δείγμα, τη συγκέντρωση αυτών, το μέγεθος των κρυστάλλων και η ποσότητα της άμορφης φάσης.

Η ανάλυση XRD είναι ιδιαίτερος χρήσιμη, καθώς είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν περισσότερα από ένα ορυκτά σε κάθε δείγμα. Σε συνδυασμό με την χημική ανάλυση, η ανάλυση XRD δίνει ασφαλή αποτελέσματα – ποιοτικά και (ήμι)ποσοτικά - ως προς τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων ενός υλικού. Το περιθλασίμετρο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Brucker D8 Focus. Για την επεξεργασία των ακτινογραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό EVA.

2.3 X-Ray Fluorescence, XRF

Η φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες X (X-Ray Fluorescence) είναι μια επιπλέον μέθοδος ανάλυσης η οποία προσδιορίζει ποιοτικά και ποσοτικά τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το προς εξέταση υλικό.

Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην εκπομπή δέσμης ακτίνων X η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα οπότε προκαλείται εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων του δείγματος. Ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου ιονίζονται και η κενή θέση της εσωτερικής στοιβάδας πληρώνεται από ηλεκτρόνιο άλλης στοιβάδας. Η ποσότητα της ενέργειας η οποία εκλύεται κατά την μετακίνηση του ηλεκτρονίου από την στοιβάδα στην οποία ανήκει στην κενή θέση είναι μοναδική για κάθε χημικό στοιχείο, συνεπώς η καταγραφή της οδηγεί στην ταυτοποίηση του στοιχείου. Όπως στην περιθλασμετρία με ακτίνες X, έτσι και στην φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες X χρησιμοποιείται ο τύπος του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (άγνωστο), d η απόσταση μεταξύ των ατόμων και θ η γωνία περίθλασης. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης φασματοσκοπίας φθορισμού είναι η ακριβής χημική σύσταση του προς ανάλυση δείγματος. Από την ανάλυση αυτή εξάγονται πληροφορίες για τα χημικά στοιχεία του δείγματος, οπότε δίδεται μια γρήγορη και σαφής χημική ανάλυση. Το αναλυτικό όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου XEPOS. Για την επεξεργασία των ακτινογραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό X-LabPro.

2.4 Θερμική ανάλυση TG

Η θερμική ανάλυση είναι μέθοδος ανάλυσης η οποία χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης υλικών (Ορφανουδάκη & Περράκη, 2005), για τη μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ουσιών και τον χαρακτηρισμό ουσιών και φάσεων. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της καθαρότητας του δείγματος. Η μέθοδος καταγράφει διάφορες παραμέτρους κατά την έψηση ενός υλικού. Η θερμική ανάλυση πληροφορεί για το είδος της αντίδρασης (αλλαγή κρυσταλλικής δομής, διάσπαση ορυκτής φάσης,

δημιουργία νέων φάσεων κ.ά.), την ταχύτητα αυτής και το αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Κατά την έψηση του δείγματος το αναλυτικό όργανο έχει τη δυνατότητα να ζυγίζει συνεχώς το δείγμα, συνεπώς μετράται η απώλεια βάρους του υλικού (TGA) και υπολογίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης (DTG). Για τον χαρακτηρισμό της αντίδρασης ως ενδόθερμη ή εξώθερμη η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός πως κατά την διάρκεια χημικών αντιδράσεων ή μεταβολών φάσεων καθαρών ουσιών εκλύεται ή απορροφάται κάποιο ποσό θερμότητας. Για τον προσδιορισμό αυτού του ποσού θερμότητας μετράται διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος κι ενός αδρανούς υλικού αναφοράς όταν και τα δύο υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Το υλικό αναφοράς μπορεί να είναι μικρά γυάλινα σφαιρίδια, οξείδιο του αργιλίου ή καρβίδιο του πυριτίου.

Το αποτέλεσμα των παραπάνω αναλύσεων είναι ένα γράφημα με 3 καμπύλες: την καμπύλη της μεταβολής του βάρους (TGA), την καμπύλη ταχύτητας μεταβολής του βάρους (DTG) και την καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Η τρίτη καμπύλη δείχνει τη διαφορά $\Delta T = T_s - T_r$ μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος (T_s) και της θερμοκρασίας του αδρανούς υλικού (T_r) για κάθε θερμοκρασία του πειράματος (Τζαμτζής-Πιλάλης, 2009). Ο θερμοζυγός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου METTLER-TOLEDO TGA/SDTA 851.

2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM

Η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) είναι μέθοδος η οποία παρέχει εικόνες υψηλής ανάλυσης, με σκοπό την συλλογή πληροφοριών για τη σύσταση και τη μορφολογία των εξεταζόμενων στερεών υλικών.

Το δείγμα εισάγεται στο SEM και η επιφάνειά του βομβαρδίζεται και σαρώνεται παλινδρομικά από μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τη σάρωση πέφτουν στην φθορίζουσα οθόνη του μηχανήματος (ανιχνευτής). Όσα περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια πέσουν στο ίδιο σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο

φωτίζεται το σημείο. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος, η οποία αποτελεί άθροισμα των σημείων των παραγόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM τύπου JEOL JSM-6380LV.

2.6 Raman Spectroscopy

Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) είναι αναλυτική μέθοδος η οποία παρέχει πληροφορίες σχετικά για τις μοριακές αλληλεπιδράσεις (δονήσεις δεσμών) ενός υλικού και κατ'επέκταση για την χημική σύστασή του. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδος στη μελέτη πολυμόρφων (ορυκτά με ίδια χημική σύσταση και διαφορετικό σύστημα κρυστάλλωσης).

Η ανάλυση βασίζεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με τους χημικούς δεσμούς των υλικών. Όταν μία ακτίνα λέιζερ προσπίπτει στο δείγμα αυτή σκεδάζεται με το ίδιο μήκος κύματος. Ωστόσο, ένα πολύ μικρό μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις σε διαφορετικά μήκη κύματος, γεγονός το οποίο υποδεικνύει το είδος μορίων μέσα στο δείγμα. Κάθε μοριακός δεσμός έχει ένα μοναδικό αποτύπωμα (footprint), συνεπώς είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός του δείγματος ως προς τη χημική του σύσταση.

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ένα φάσμα (διάγραμμα) Raman το οποίο χαρακτηρίζεται από μια σειρά κορυφών, που δείχνουν τη θέση έντασης και μήκους κύματος του διάσπαρτου φωτός Raman. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη δόνηση μοριακού δεσμού, συμπεριλαμβανομένων μεμονωμένων δεσμών όπως C-C, C=C, N-O, C-H κ.ά.. Το αναλυτικό όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Renishaw inVia-micro-RAMAN.

2.7 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό οργανικών και ανόργανων υλικών, της ορυκτολογικής τους σύστασης και για την εύρεση των χαρακτηριστικών δεσμών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (Ορφανουδάκη & Περράκη, 2005).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με τους χημικούς δεσμούς ποικίλων ενώσεων. Το προς εξέταση υλικό προετοιμάζεται κατάλληλα και εισάγεται στο μηχάνημα. Το δείγμα διεγείρεται από υπέρυθρη ακτινοβολία και κάθε μοριακός δεσμός απορροφά διαφορετικό μήκος κύματος ακτινοβολίας, προκαλώντας την «δόνηση» του δεσμού. Ως αποτέλεσμα προκύπτει ένα διάγραμμα κορυφών στο οποίο κάθε κορυφή αντιστοιχεί στον κραδασμό ενός μοριακού δεσμού. Για κάθε δεσμό, το μήκος κύματος το οποίο απορροφά είναι μοναδικό, συνεπώς από την μελέτη του διαγράμματος που προκύπτει είναι δυνατή η ταυτοποίηση του χημικού δεσμού. Το αναλυτικό όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Perkin Elmer Spectrum GX.

2.8 Μονοαξονική Θλίψη

Η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης είναι μια εξαιρετικά σημαντική δοκιμή, καθώς η μελέτη αντοχής του σκυροδέματος σε θλίψη είναι η πιο βασική παράμετρος για την καταλληλότητα αυτού σε κατασκευαστικά έργα.

Η μέθοδος είναι απλή στην διεξαγωγή της. Το δοκίμιο, αφού προετοιμαστεί κατάλληλα, τοποθετείται στη μηχανή θλίψης και συμπιέζεται από τις δύο χαλύβδινες πλάκες. Με αυτόν τον τρόπο, φορτίο εξασκείται συνεχώς στο δοκίμιο και αυξάνεται με σταθερό ρυθμό μέχρις ότου το δοκίμιο να αστοχήσει. Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

όπου P το μέγιστο φορτίο το οποίο ασκήθηκε στο δοκίμιο και A η διατομή του δοκιμίου. Χρησιμοποιήθηκε η Μηχανή Κόπωσης Instron 8800.

3 Νεσκεχονίτης

3.1 Σχηματισμός στη φύση

Ο νεσκεχονίτης είναι το σταθερότερο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου. Ο χημικός του τύπος μπορεί να γραφεί ως $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ή $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$ και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης. Στη φύση σχηματίζεται από υδροθερμική εξαλλοίωση των πλούσιων σε μαγνήσιο πετρωμάτων. Τα υδροθερμικά ρευστά απαιτείται να έχουν αλκαλικό pH με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακική/δισανθρακική ρίζα. Ο σχηματισμός του συμβαίνει σε χαμηλές θερμοδυναμικές συνθήκες (μέχρι τους 40°C σε πίεση 1 atm) και συναντάται σε αλκαλικά εδάφη, σε έγκοιλα και ως εξαλλοιώσεις υπερβασικών πετρωμάτων (Ferrini et al., 2009). Η περιεκτικότητα του νεσκεχονίτη σε στοιχεία και οξείδια φαίνονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2.

Το όνομα του ορυκτού προέρχεται από την περιοχή Nesquehoning της Πενσυλβάνια των Η.Π.Α., καθώς εκεί εντοπίστηκε για πρώτη φορά το 1888 σε ένα ορυχείο άνθρακα (Frost and Palmer, 2010, Kloprogge et al., 2003, Giester et al., 2000). Μετά την κρυστάλλωσή του αποκτά υδραυλικές ιδιότητες, γεγονός που τον καθιστά ιδανικό για την δημιουργία δομικών υλικών. Στην Ελλάδα έχει εντοπιστεί στα μεταλλεία Λαυρίου (Giester et al., 2000).

Πίνακας 3. 1: Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε στοιχεία.

Στοιχεία	Ποσοστό (%)
Mg	17,57
H	4,37
C	8,68
O	69,38

Πίνακας 3. 2: Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε ενώσεις.

Ενώσεις	Ποσοστό (%)
MgO	29,13
CO ₂	31,81
H ₂ O	39,06

3.2 Αντιδράσεις σύνθεσης νεσκεχονίτη

Ο νεσκεχονίτης μπορεί να συντεθεί εργαστηριακά με αντιδράσεις υδατικών διαλυμάτων τα οποία να έχουν κατιόντα μαγνησίου και ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες. Ακόμη, υπάρχει η περίπτωση αντίδρασης υδατικού διαλύματος με αέριο CO₂. Κριτήριο για την επιλογή των αντιδρώντων είναι το κόστος και η διαθεσιμότητα αυτών.

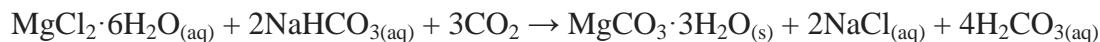
Στη διεθνή βιβλιογραφία προτιμάται η χρήση του χλωριούχου μαγνησίου (MgCl₂) ως πηγή κατιόντων μαγνησίου. Κατά περιπτώσεις ως πηγή μαγνησίου χρησιμοποιείται το MgSO₄·7H₂O (Gao et al., 2014). Το MgCl₂ είναι ένα ευδιάλυτο άλας το οποίο στη φύση βρίσκεται υπό τη μορφή του μπισοφίτη (MgCl₂·6H₂O) και απαντάται συνήθως σε θαλάσσια εβαποριτικά πετρώματα. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης και αποτελείται από ινωειδής κρυστάλλους.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες MgCl₂ λαμβάνονται από κοιλότητες με διαλύματα αλάτων ή από λίμνες απόθεσης αποβλήτων, καθώς προκύπτει ως παραπροϊόν της βιομηχανίας λιπασμάτων. Υπολογίζεται πως περίπου 20 εκατομμύρια τόνοι MgCl₂ παράγονται ανά έτος ως παραπροϊόν της βιομηχανίας καλιούχων λιπασμάτων στην περιοχή Qinghai της Κίνας (Wang et al., 2008). Η απόθεση των ποσοτήτων αυτών σε τεχνητές λίμνες ως απόρριμμα απαιτεί μεγάλες εκτάσεις και διαχειριστικά έξοδα, ενώ ταυτοχρόνως αποτελεί σπατάλη πηγών μαγνησίου (Dong et al., 2008). Το MgCl₂ μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή οξειδίου του μαγνησίου MgO, υδροξειδίου του μαγνησίου Mg(OH)₂ και μεταλλικό μαγνήσιο Mg (Dong et al., 2008).

Ως πηγή ανθρακικής ή δισανθρακικής ρίζας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υδατικά διαλύματα ή αέριο CO₂. Τα υδατικά διαλύματα ποικίλουν ανάλογα με το pH στο οποίο είναι επιθυμητό να γίνει η αντίδραση και το επιθυμητό τελικό υδατικό προϊόν το οποίο θα περιέχει κάποιο χλωριούχο άλας. Τα υδατικά διαλύματα που προτιμώνται για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι το ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃), το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) και το ανθρακικό άλας του αμμωνίου (NH₄)₂CO₃. Η αντίδραση αερίου CO₂ με υδατικό διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου μπορεί να γίνει απευθείας, με ταυτόχρονη παραγωγή υδροχλωρίου, ή σε 2 στάδια παρουσία υδροξειδίου του αμμωνίου NH₄OH, με

παραγωγή διττανθρακικού αμμωνίου και χλωριούχου αμμωνίου. Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις σύνθεσης νεσκεχονίτη που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα:

- Με NaHCO_3 και CO_2 (Ferrini et al., 2009) :



- Με Na_2CO_3 (Kloprogge et al., 2003) :



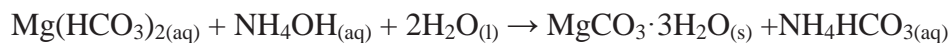
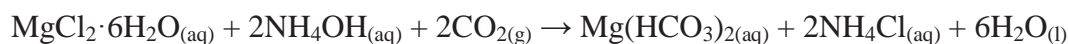
- Με $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Wang et al., 2008) :



- Με $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και NH_4HCO_3 (Gao et al., 2014) :



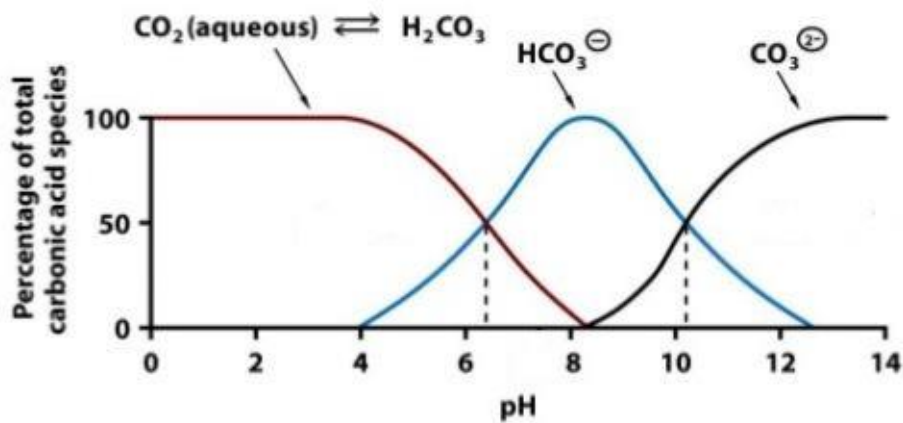
- Με NH_4OH και αέριο CO_2 σε δύο στάδια (Hao et al., 2014) :



- Απευθείας με αέριο CO_2 (Ferrini et al., 2009) :



Σε όλες τις περιπτώσεις οι συνθήκες σύνθεσης του νεσκεχονίτη είναι οι ίδιες, ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος (Ferrini et al., 2009, Kloprogge et al., 2003). Επιπλέον, για να κρυσταλλωθεί ο νεσκεχονίτης, το pH της αντίδρασης πρέπει να είναι βασικό, ώστε να υπάρχουν διαλελυμένες οι ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες. Μελετώντας το Σχήμα 3.1 παρατηρείται πως η βέλτιστη περιοχή pH είναι μεταξύ 8,5 έως 10,5.



Σχήμα 3. 1: Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων: (H_2CO_3 (aq)), (HCO_3^{2-}) και (CO_3^{2-}) σε υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH του διαλύματος στο σύστημα CO_2 - H_2O .

3.3 Πλεονεκτήματα σύνθεσης νεσκεχονίτη

Λαμβάνοντας υπ'όψιν τα παραπάνω η σύνθεση του νεσκεχονίτη έχει τα κάτωθι πλεονεκτήματα :

- ✓ Η εργαστηριακή σύνθεσή του είναι οικονομική διότι απαιτεί ένα διάλυμα πλούσιο σε Mg^{+2} και ένα διάλυμα πλούσιο σε HCO_3^- (Morrison et al., 2016, Ferrini, et al., 2009).
- ✓ Η σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι εύκολη, με ανάμειξη των δύο παραπάνω διαλυμάτων.
- ✓ Σε χαμηλές θερμοδυναμικές συνθήκες η χημική αντίδραση των δύο διαλυμάτων είναι αυθόρμητη ($\Delta G^\circ < 0$).
- ✓ Είναι θερμοδυναμικά σταθερός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για προϊόν ορυκτοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα (Ferrini et al., 2009, Kloprogge et al., 2003).
- ✓ Λόγω των υδραυλικών του ιδιοτήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σύνθετο χημικό πρόσθετο στην παραγωγή δομικών υλικών.

4 Πρώτες Ύλες

Σε αυτό το κεφάλαιο δίνονται πληροφορίες για τις πρώτες ύλες των «πράσινων» τσιμέντων τα οποία συντέθηκαν για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Χρησιμοποιήθηκαν καυστική μαγνησία, φυσική ποζολάνη και ιπτάμενες τέφρες Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας.

4.1 Καυστική Μαγνησία

Η πρώτη ύλη που απαιτείται σε μεγάλο ποσοστό για την παραγωγή «πράσινων» τσιμέντων είναι η καυστική μαγνησία (caustic or reactive magnesium oxide, MgO). Το οξείδιο του μαγνησίου προέρχεται από την πύρωση μαγνησιούχων ορυκτών όπως ο μαγνησίτης $MgCO_3$ και ο δολομίτης $(Ca,Mg)CO_3$ ή συνθετικά από άλμες ή θαλασσινό νερό (Ruan & Unluer, 2017). Δευτερεύουσες πηγές μαγνησίου είναι οι εγκαταλελειμμένες ποσότητες αλάτων πλούσιες σε μαγνήσιο (Canterford, 1985, Ruan & Unluer, 2017). Ως υλικό, η καυστική μαγνησία έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλη ενεργότητα, ιδιότητες χρήσιμες για τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την χρήση του τσιμέντου (Unluer & Al-Tabbaa, 2014).

Για την παραγωγή της καυστικής μαγνησίας γίνεται εξόρυξη, θραύση και λειοτρίβηση του μαγνησίτη/δολομίτη ή των εγκαταλελειμμένων ποσοτήτων αλάτων πλούσιων σε μαγνήσιο. Έπειτα ακολουθεί το στάδιο της έψησης των ορυκτών πρώτων υλών. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη θερμική συσκευή είναι η φρεατώδης καμίνος, στην οποία γίνονται αρχικά η προθέρμανση των πρώτων υλών, έπειτα η έψηση και τέλος η ψύξη των προϊόντων (BREF, 2010). Η πύρωση του μαγνησίτη προς παραγωγή καυστικής μαγνησίας λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μικρότερες των $800^{\circ}C$ (Vandepierre & Al-Tabbaa, 2007) σύμφωνα με την παρακάτω (ενδόθερμη) αντίδραση:



Τέλος, το προϊόν της έψησης λειοτριβείται με αποτέλεσμα την παραγωγή λεπτόκοκκης καυστικής μαγνησίας. Κατά την παραγωγή της καυστικής μαγνησίας οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου και του θείου είναι ελάχιστες ή δεν υπάρχουν καθόλου. Αυτό οφείλεται στην μη ύπαρξη προσμίξεων στον μαγνησίτη/δολομίτη ή στις άλμες/θαλασσινό νερό (Ruan & Unluer, 2017).



Σχήμα 4. 1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας της καυστικής μαγνησίας.

Το θερμοκρασιακό εύρος της πύρωσης του μαγνησίτη προς καυστική μαγνησία είναι 600 - 900°C. Η καυστική μαγνησία αποτελείται από μικρούς κρυστάλλους και χαρακτηρίζεται από (ανοιχτό) πορώδες, ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από αυτή του μαγνησίτη και μέτρια έως υψηλή ενεργότητα (Birchal et al., 2000, Liu et al., 2007; Canterford, 1985).

Οι συνθήκες πύρωσης (χρόνος παραμονής στη φρεατώδη κάμινο, θερμοκρασία) είναι αυτές που καθορίζουν την καθαρότητα του προϊόντος και ιδιότητες όπως την ειδική επιφάνεια, την ενεργότητα και την κατανομή μεγέθους των κόκκων (Canterford, 1985; Merwe et al., 2004). Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις παραπάνω ιδιότητες είναι το είδος της πηγής από την οποία παράγεται το οξείδιο του μαγνησίου και οι – πιθανές – ακαθαρσίες της πρώτης ύλης (Liu et al., 2007).

Το πορώδες της καυστικής μαγνησίας οφείλεται στην πύρωση του μαγνησίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες δεν επαρκούν για την πυροσυσσωμάτωση των κρυστάλλων του MgO. Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται δημιουργούνται κενά στην μάζα του υλικού, ενώ το κρυσταλλικό πλέγμα του μαγνησίτη καταρρέει και σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του περικλαστου, οι οποίοι έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς του μαγνησίτη (Birchal et al., 2000).

Η ειδική επιφάνεια της καυστικής μαγνησίας είναι μεγαλύτερη των $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ (Canterford, 1985). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ειδική επιφάνεια της καυστικής μαγνησίας επηρεάζεται από τις συνθήκες παραγωγής της. Καθοριστικός παράγων είναι η θερμοκρασία, ενώ ο χρόνος παραμονής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την ειδική επιφάνεια (Birchal et al., 2000). Όσο η θερμοκρασία πύρωσης του μαγνησίτη αυξάνεται τόσο μειώνεται η ειδική επιφάνεια του παραγόμενου προϊόντος (Birchal et al., 2000, Canterford, 1985).

Ως ενεργότητα νοείται το πόσο γρήγορα αντιδρά ένα στερεό υλικό, δηλαδή πόσα είναι τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα της επιφάνειάς του και πόσο γρήγορα αυτά καταλαμβάνονται από αντιδρών. Ο παραπάνω ορισμός υποδεικνύει την άμεση σύνδεση της ενεργότητας με την ειδική επιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του στερεού (δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού πάνω στην οποία μπορούν να γίνουν αντιδράσεις) τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργότητά του (Birchal et al., 2000). Αυτό συνεπάγεται πως χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης του μαγνησίτη οδηγούν σε προϊόν με μεγαλύτερη ενεργότητα (Liu et al., 2007).

Άμεσος τρόπος υπολογισμού της ενεργότητας είναι η μέτρηση του χρόνου αντίδρασης εξουδετέρωσης ενός οξέως (συνήθως κιτρικού ή οξικού οξέως) με καυστική μαγνησία (Canterford, 1985, Chau and Li, 2008, Merwe et al., 2004). Η καυστική μαγνησία η οποία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ενεργότητα έχει τιμές ενεργότητας μικρότερες από 60s, ενώ η μέτρια ενεργότητα καυστικής μαγνησίας κυμαίνεται σε τιμές 180 – 300s (Merwe et al., 2004).

4.2 Φυσικές Ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες είναι πυριτικά ή/και αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία σε πολύ μικρή κοκκομετρία και παρουσία υγρασίας (νερού) αντιδρούν με υδράσβεστο (Ca(OH)_2) και δημιουργούν υδραυλικές πάστες. Το όνομα προέρχεται από το ιταλικό χωριό στο οποίο εξορύχθηκε για πρώτη φορά, το Ποζουόλι στην περιοχή του Βεζούβιου. Οι ποζολάνες χρησιμοποιήθηκαν τους προηγούμενους αιώνες για την δημιουργία πρώιμων δομικών υλικών, καθώς είχε βρεθεί πως η ανάμειξή τους με νερό και άλλα υλικά δημιουργεί μια πάστα η οποία με το πέρασμα του χρόνου πήζει και σκληρύνεται, όπως το σημερινό τσιμέντο.

Στις φυσικές ποζολάνες συγκαταλέγονται ποικίλες ηφαιστειακές γαίες όπως η θηραϊκή γη, η ιταλική pozzolana, η γερμανική trass (τόφος), οι ζεόλιθοι και διατομίτες (Φραγκούλης, 2016). Πέραν αυτών υπάρχουν και τεχνητές ποζολάνες, οι οποίες παράγονται κυρίως με πύρωση αργίλων και σχιστολίθων. Ακόμη, υπάρχουν υλικά τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ποζολανικά αν πληρούν τις προϋποθέσεις του αμερικανικού προτύπου ASTM C618 ή του ευρωπαϊκού προτύπου EN-450, όπως η ιπτάμενη τέφρα, οι σκωρίες της μεταλλουργίας, η πυριτική παιπάλη ή οι πυριτικοί ατμοί (silica fumes) κ.ά.. Γενικά, ποζολανικά υλικά μπορούν να θεωρηθούν τα υλικά τα οποία έχουν πάνω από 25% ενεργό πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό και αποτελούνται από λεπτομερή τεμάχια κοκκομετρίας κάτω των 35μm (Τσακαλάκης).

Ως ενεργό πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό θεωρείται η ποσότητα του SiO_2 το οποίο αντιδρά με την υδράσβεστο και σχηματίζει ενυδατωμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις υψηλής αντοχής. Το δραστικό SiO_2 είναι το κύριο ενεργό συστατικό των ποζολανών και διαχωρίζεται από το κρυσταλλικό πυρίτιο που απαντάται στη φύση ως χαλαζίας ή πολύμορφα αυτού ή το πυρίτιο του κρυσταλλικού πλέγματος των αστρίων (Φραγκούλης, 2016). Κατά καιρούς έχουν προταθεί ποικίλες τεχνικές για την ενίσχυση της δραστικότητας των ποζολανών, όπως η απομάκρυνση των μη ενεργών στοιχείων μέσω πύρωσης, παρατεταμένης άλεσης ή αντίδρασης με οξέα (Habert et al., 2008).

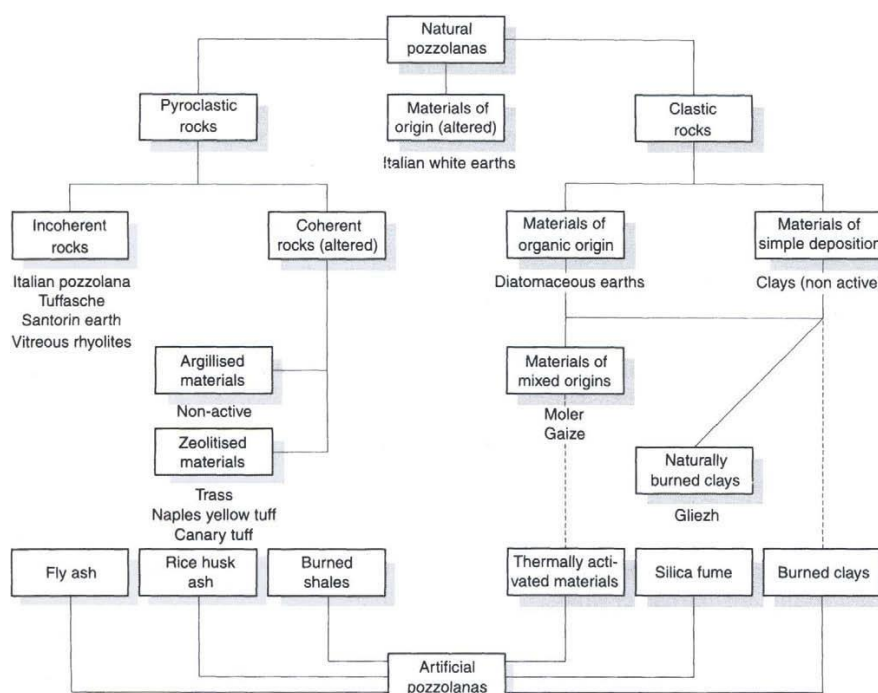
Η ειδική επιφάνεια των ποζολανών είναι καθοριστικός παράγων για το εύρος και την ταχύτητα της ποζολανικής αντιδράσης, ενώ οι ιδιότητες του κονιάματος μεταγενέστερα επηρεάζονται από την χημική και ορυκτολογική σύσταση των ποζολανών. Επιπλέον ιδιότητες της ποζολάνης που καθορίζουν την τελική επίδοση του προϊόντος είναι το ειδικό βάρος, η κοκκομετρία, το σχήμα των κόκκων και η λεπτότητά της (Φραγκούλης, 2016).

Στην τσιμεντοβιομηχανία οι ποζολάνες (φυσικές και τεχνητές) χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο υλικό, αντικαθιστώντας μέρος του κλίνκερ. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται η ποσότητα του κλίνκερ που απαιτείται για τη δημιουργία του τσιμέντου, συνεπώς μειώνονται οι εκλύσεις του CO_2 και το κόστος παραγωγής του κλίνκερ (Sabir et al., 2001, Shi, 2001). Οι αργλικές και οι πυριτικές φάσεις της ποζολάνης κατά την ενυδάτωση των φάσεων του τσιμέντου αντιδρούν με την

ελεύθερη άσβεστο (CaO) ή/και την υδράσβεστο, δίνοντας ασβεστοπυριτικές και ασβεστο-αργιλοπυριτικές φάσεις, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ισχυρού συνδετικού υλικού (Τσακαλάκης, 2015). Η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από την ποιότητα της ποζολάνης, δηλαδή την προσφερόμενη ποσότητα αργιλοπυριτικών φάσεων, την κοκκομετρία της και την ενεργότητά (ποζολανικότητά) της (Shannag & Yeginobali 1994).

Τα πλεονεκτήματα που έχει η προσθήκη ποζολανών στο τσιμέντο αφορούν τη συμπεριφορά αυτού μετά τη σκλήρυνσή του, καθώς του προσδίδει μειωμένη διαπερατότητα, μειωμένο πορώδες, αυξημένη αντίσταση στην προσβολή από χημικούς παράγοντες, ελεγχόμενη διόγκωση τυχόν ενώσεων αλκαλίων που υπάρχουν μέσα στο τσιμέντο και μείωση των ρωγματώσεων μετά την πήξη του, καθώς η αντίδραση των ποζολανών με την υδράσβεστο εκλύει λιγότερη θερμότητα (Τσακαλάκης, 2015, Shi, 2001). Ωστόσο, η προσθήκη ποζολανών μειώνει την ταχύτητα των αντιδράσεων ενυδάτωσης (Τσακαλάκης, 2015, Shi, 2001) ενώ το τσιμέντο έχει μειωμένες πρώιμες αντοχές (Shi, 2001).

Η προσθήκη φυσικών ή τεχνητών ποζολανών στα τσιμέντα μειώνει το κόστος παραγωγής τους, μειώνει τις ποσότητες των πρώτων υλών που απαιτούνται και το τελικό προϊόν έχει εν γένει καλύτερες επίδοσεις.



Σχήμα 4. 2: Κατηγοριοποίηση ποζολανών (Hewlett, 2003, p.472)

4.3 Ιπτάμενη Τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα (Fly Ash) είναι στερεό, κονιώδες υλικό το οποίο αποτελεί παραπροϊόν της κάυσης στερεών καυσίμων (λιγνίτης, λιθάνθρακες, τύρφη). Συμπαράσύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και συλλέγεται στα ηλεκτρόφιλτρα (Στιβανάκης 2003). Για την αξιοποίηση των ιπτάμενων τεφρών σε άλλες εφαρμογές είναι απαραίτητη η εξέταση αυτών ως προς τη χημική και ορυκτολογική σύστασή τους και τις ιδιότητές τους. Οι έως σήμερα αναλύσεις της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας, η οποία προκύπτει ως παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη, έχουν δείξει πως έχει ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες, γεγονός που την καθιστά πιθανό αξιοποιήσιμο παραπροϊόν (Ftikos & Tsimas, 1985).

Στην Ελλάδα η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τη δραστηριότητα της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η.). Περιλαμβάνει την εξόρυξη λιγνίτη από τα λιγνιτωρυχεία που ανήκουν στη Δ.Ε.Η., την καύση αυτού στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) και τη διαχείριση των παραπροϊόντων της καύσης. Τα παραπροϊόντα της καύσης είναι αέριες εκπομπές (CO_2 και SO_3), η τέφρα πυθμένα και η ιπτάμενη τέφρα.

Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση των γαιωδών προσμίξεων (στείρα) που εξορύσσονται μαζί με τον λιγνίτη και το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται για την καύση του λιγνίτη. Οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται με βάση τη χημική τους σύσταση σε 2 κατηγορίες. Η κατάταξη γίνεται με υπολογισμό του λόγου $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ως εξής (Στιβανάκης 2003):

- Βασικές τέφρες ή υψηλής ασβέστου (Calcareous fly ashes), όταν $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \geq 1$
- Όξιμες τέφρες ή χαμηλής ασβέστου (Siliceous fly ashes), όταν $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \leq 0,3$

Η μελέτη για την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε προϊόντα και κατασκευές είναι σε εξέλιξη, καθώς η χρήση αυτής σε άλλες εφαρμογές έχει ποικίλα πλεονεκτήματα όπως:

- 1) Την προστασία του περιβάλλοντος, καθώς μέρος της παραχθείσας ιπτάμενης τέφρας δεν θα αποθεθεί
- 2) Το οικονομικό όφελος για την Δ.Ε.Η. από την πώληση της ιπτάμενης τέφρας

- 3) Την εξοικονόμηση ορυκτών πρώτων υλών, λόγω της αντικατάστασης μέρους αυτών από την ιπτάμενη τέφρα και
- 4) Τη μείωση του κόστους παραγωγής δομικών υλικών (Στιβανάκης, 2003)

Στην Ελλάδα, ένα μικρό ποσοστό – έως 10% – της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας αξιοποιείται, κυρίως στην τσιμεντοβιομηχανία. Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην οδοποιία (ως υλικό επίστρωσης), στη δημιουργία κονιαμάτων, σε επιχωματώσεις και σε επεξεργασία αποβλήτων (Skodras, 2006).

Γενικά, οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες χαρακτηρίζονται από υψηλό ποσοστό υαλώδους φάσης (20 - 40 %), στην οποία οφείλονται οι ποζολανικές ιδιότητες των τεφρών, και υψηλό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (CaO), στο οποίο οφείλονται οι υδραυλικές τους ιδιότητες (Skodras, 2006).

Η χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου είναι επιθυμητή. Ωστόσο η χημική και ορυκτολογική σύσταση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών δεν είναι σταθερή, ενώ υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η περιεκτικότητα της τέφρας σε SO₃ είναι μεγάλη. Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του λιγνίτη, τον βαθμό κονιοποίησης, την θερμοκρασία στον κλίβανο κατά την καύση και τη μέθοδο συλλογής της τέφρας. Επιπλέον, οι ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας είναι εμφανείς μόνο μετά από λειοτρίβηση, γεγονός το οποίο αυξάνει το κόστος αξιοποίησης αυτής (Skodras, 2006).

Η καταλληλότητα των ιπτάμενων τεφρών για χρήση τους στη τσιμεντοβιομηχανία έγκειται σε ποικίλα χαρακτηριστικά αυτών, όπως:

- Η απώλεια πύρωσης
- Η περιεκτικότητα σε SO₃
- Η ποσότητα υαλώδους φάσης (άμορφων συστατικών) που εμπεριέχεται στην τέφρα
- Η ειδική επιφάνεια και η κοκκομετρική σύσταση
- Η σταθερότητα της χημικής και της ορυκτολογικής σύστασης

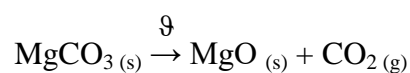
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

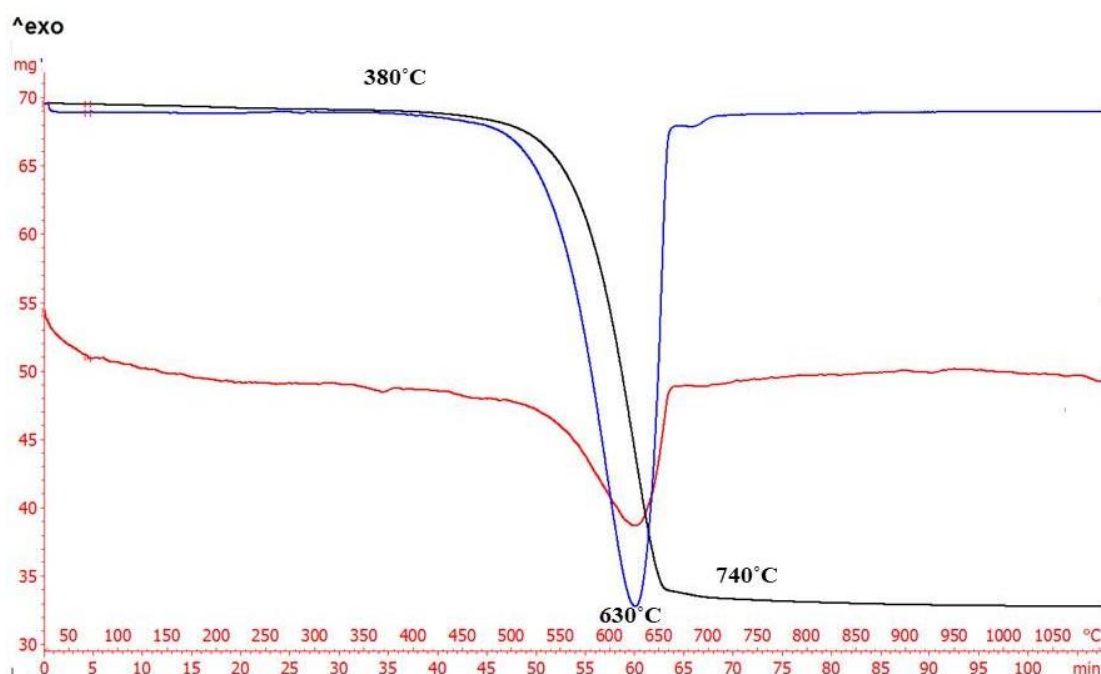
5.1 Χαρακτηρισμός Μαγνησίτη

Η καυστική μαγνησία η οποία χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των τσιμέντων και των κονιαμάτων προήλθε από μαγνησίτη. Ο μαγνησίτης χαρακτηρίστηκε με τις μεθόδους TG/DTG/DTA και FT-IR.

Η θερμική διάσπαση του μαγνησίτη είναι μια έντονα ενδόθερμη αντίδραση πύρωσης:



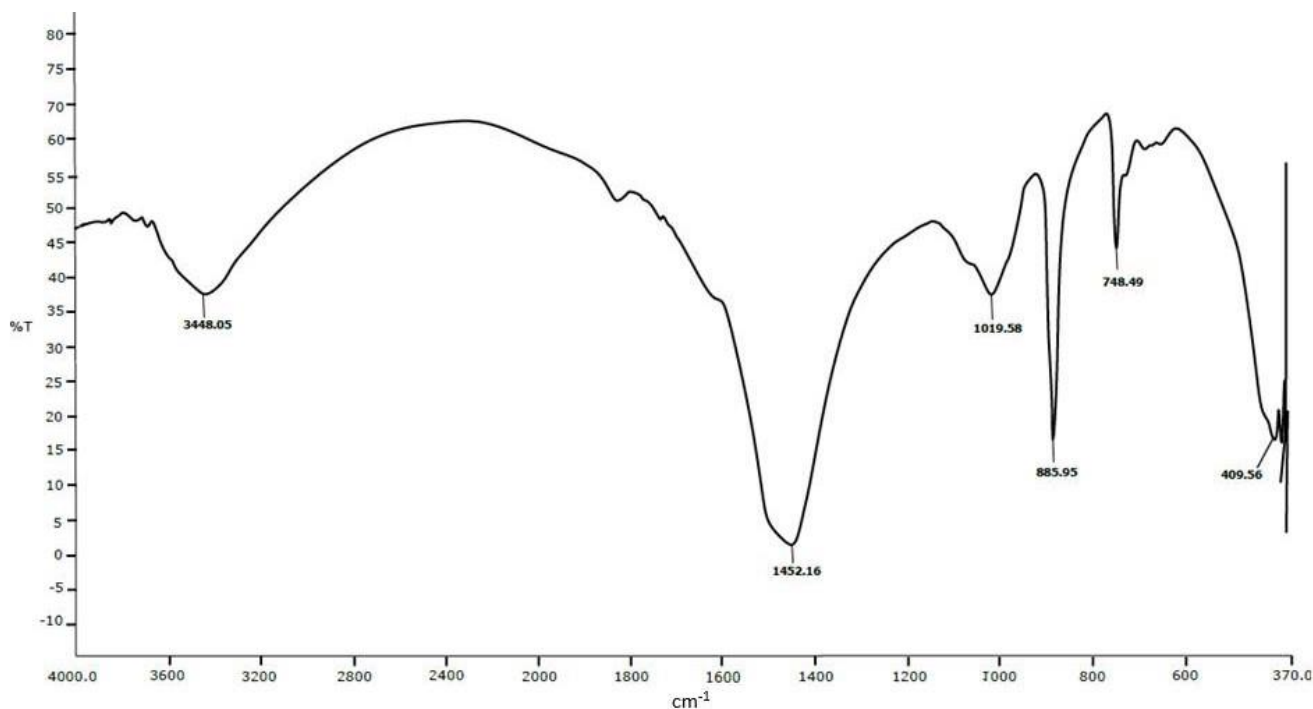
Η διάσπαση ξεκίνησε στους 380°C και η παραπάνω αντίδραση έλαβε χώρα στους 630°C. Μέχρι τους 740°C η διάσπαση έχει ολοκληρωθεί και το βάρος του εναπομείναντος υλικού (περίκλαστο) σταθεροποιήθηκε. Η απώλεια πύρωσης ήταν 52,9%, όση είναι η περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε CO₂.



Εικόνα 5. 1: Διάγραμμα θερμικής διάσπασης του μαγνησίτη

TG: μαύρη καμπύλη, DTG: μπλέ καμπύλη, DTA: κόκκινη καμπύλη

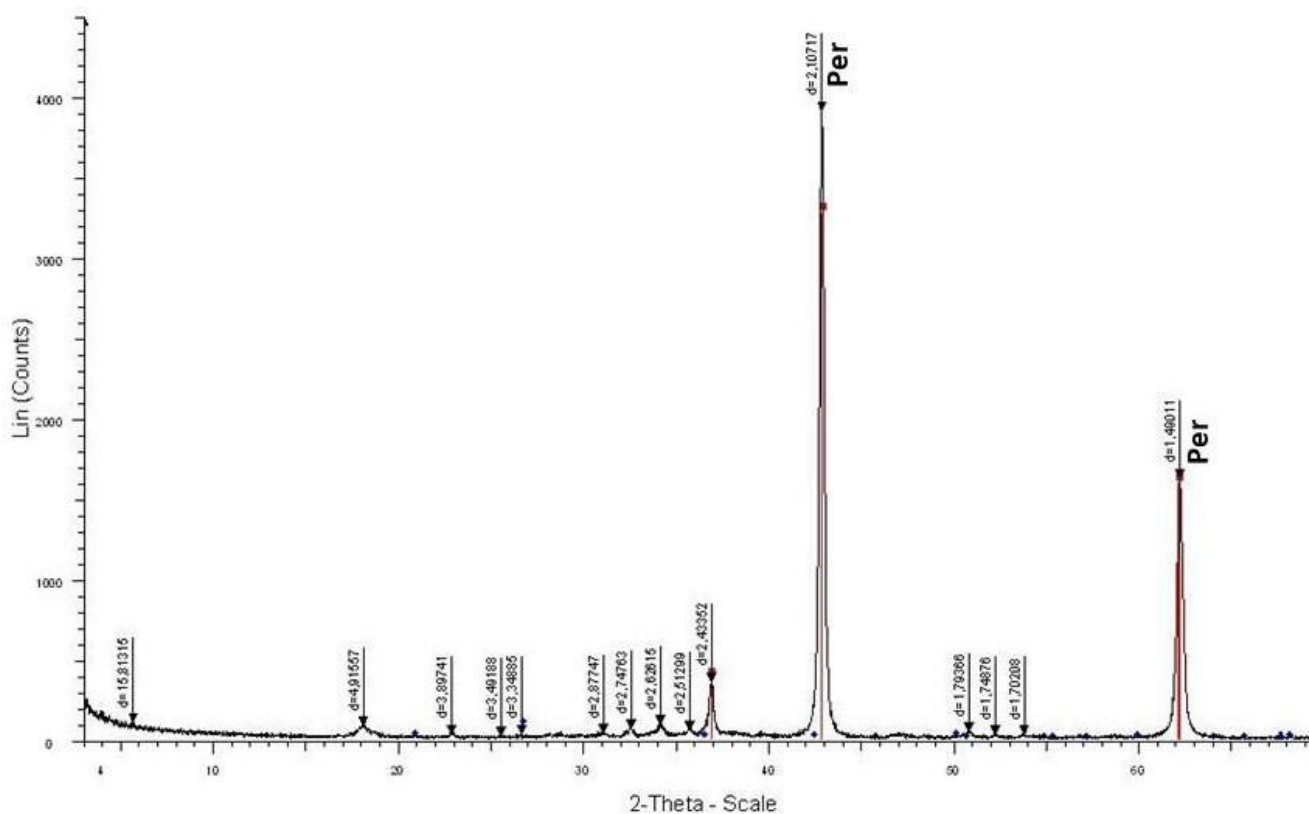
Η ανάλυση FT-IR έδειξε τους κύριους μοριακούς δεσμούς του μαγνησίτη. Η κορυφή $1452,16\text{ cm}^{-1}$ και η κορυφή $885,95\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στον αντισυμμετρικό εφελκυσμό δόνησης (ν_3) και στο συμμετρικό εφελκυσμό κάμψης (ν_2) της ανθρακικής ρίζας CO_3^{2-} αντιστοίχως. Οι κορυφές που εμφανίζονται στο εύρος $900 - 370\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στον συμμετρικό εφελκυσμό κάμψης των δεσμών $\text{Mg} - \text{O}$.



Εικόνα 5. 2: Φάσμα FT-IR του μαγνησίτη

5.2 Χαρακτηρισμός Καυστικής Μαγνησίας

Η καυστική μαγνησία που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων εξετάστηκε με τις μεθόδους XRD και XRF. Η ανάλυση XRD έδειξε πως η καυστική μαγνησία περιέχει κυρίως περικόλαστο (MgO).



Εικόνα 5. 3: Ακτινοδιάγραμμα XRD της καυστικής μαγνησίας.

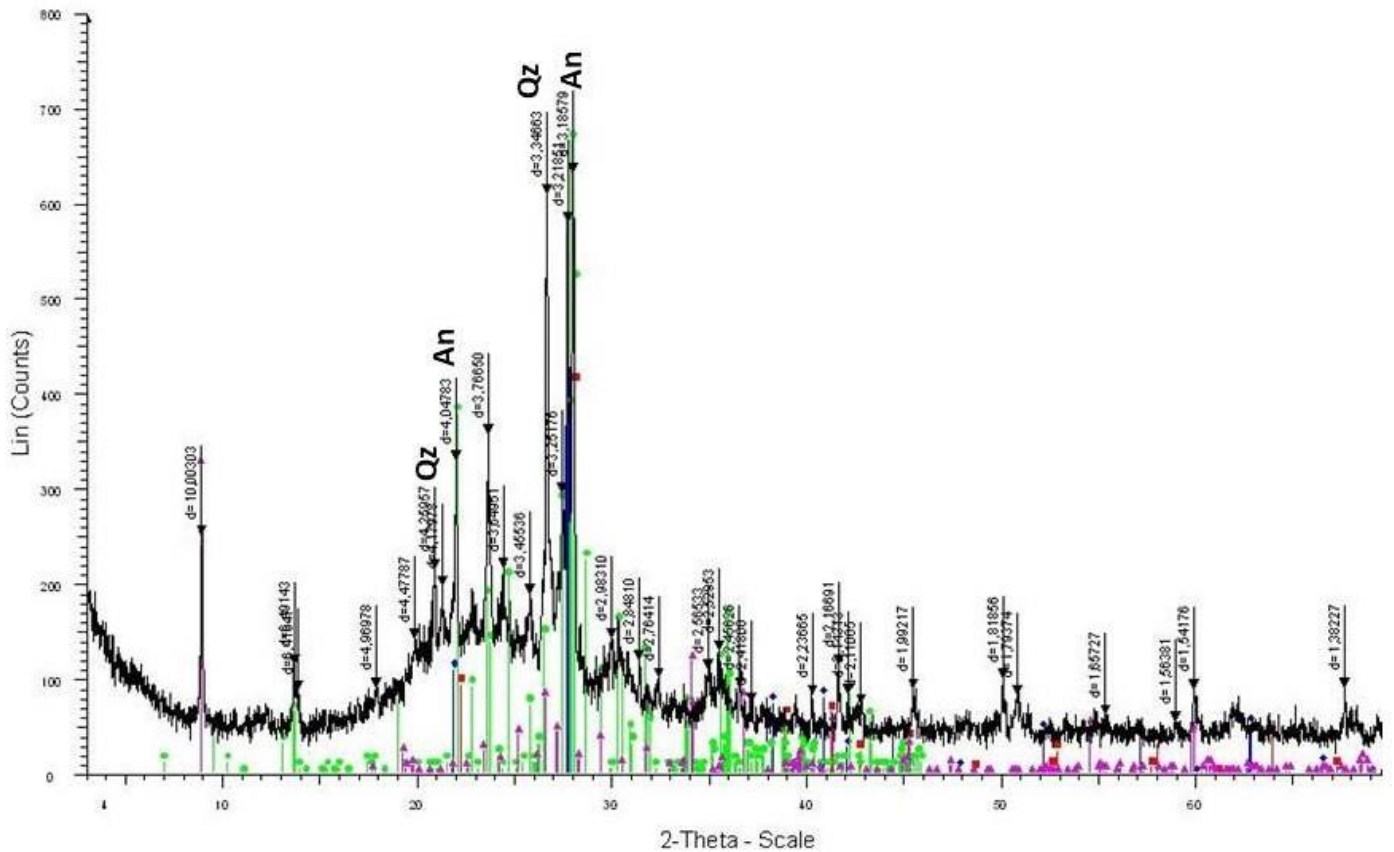
Στη χημική ανάλυση με XRF της καυστικής μαγνησίας (Πίνακας 5.1) δίνεται η περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (υπό τη μορφή οξειδίων).

Πίνακας 5. 1: Ανάλυση XRF της καυστικής μαγνησίας.

Καυστική Μαγνησία MgO (%)	
SiO ₂	4,37
Al ₂ O ₃	ND
CaO	2,91
MgO	91,28
K ₂ O	ND
Na ₂ O	0,95
Fe ₂ O ₃	0,47
MnO	0,02
P ₂ O ₅	ND
TiO ₂	ND
SO ₃	ND
ΣΥΝΟΛΟ	100,00

5.3 Χαρακτηρισμός Φυσικής Ποζολάνης

Η φυσική ποζολάνη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων εξετάστηκε με τις μεθόδους XRD και XRF. Η ανάλυση XRD έδειξε πως η ποζολάνη περιέχει κυρίως χαλαζία (SiO_2), αστρίους και ιλλίτη/μοσχοβίτη. Παρατηρείται, μία αναθόλωση στην περιοχή $20\text{-}30^\circ$ η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη άμορφου υλικού (υέλου) στη φυσική ποζολάνη.



Εικόνα 5. 4: Ακτινοδιάγραμμα XRD της φυσικής ποζολάνης.

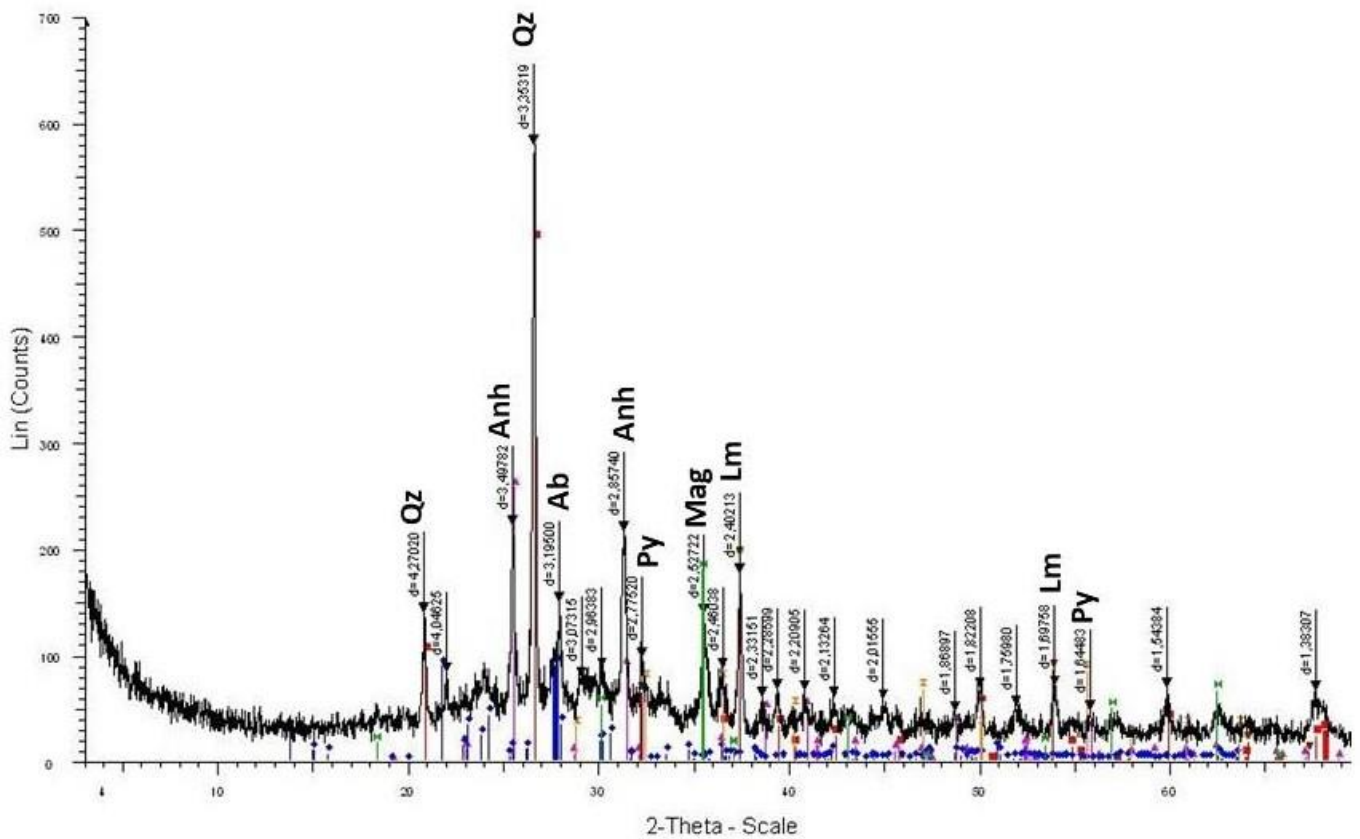
Στη χημική ανάλυση με XRF της φυσικής ποζολάνης (Πίνακας 5.2) δίνεται η περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (υπό τη μορφή οξειδίων).

Πίνακας 5. 2: Ανάλυση XRF της φυσικής ποζολάνης.

Pozzolan (%)	
SiO ₂	68,38
Al ₂ O ₃	13,35
CaO	1,20
MgO	0,97
K ₂ O	4,52
Na ₂ O	3,31
Fe ₂ O ₃	2,16
MnO	0,06
P ₂ O ₅	0,08
TiO ₂	0,24
SO ₃	0,03
ΣΥΝΟΛΟ	94,29

5.4 Χαρακτηρισμός Ιπτάμενων Τεφρών

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων εξετάστηκε με τις μεθόδους XRD και XRF. Η ανάλυση XRD έδειξε πως η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης περιέχει κυρίως χαλαζία (SiO₂), οξείδιο του ασβεστίου (CaO), ανυδρίτη (CaSO₄), αλβίτη (NaAlSi₃O₈), σιδηροπυρίτη (FeS₂) και μαγνητίτη (Fe₃O₄). Παρατηρείται, μία αναθόλωση στην περιοχή 20-30° η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη άμορφου υλικού (υέλου) στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης.



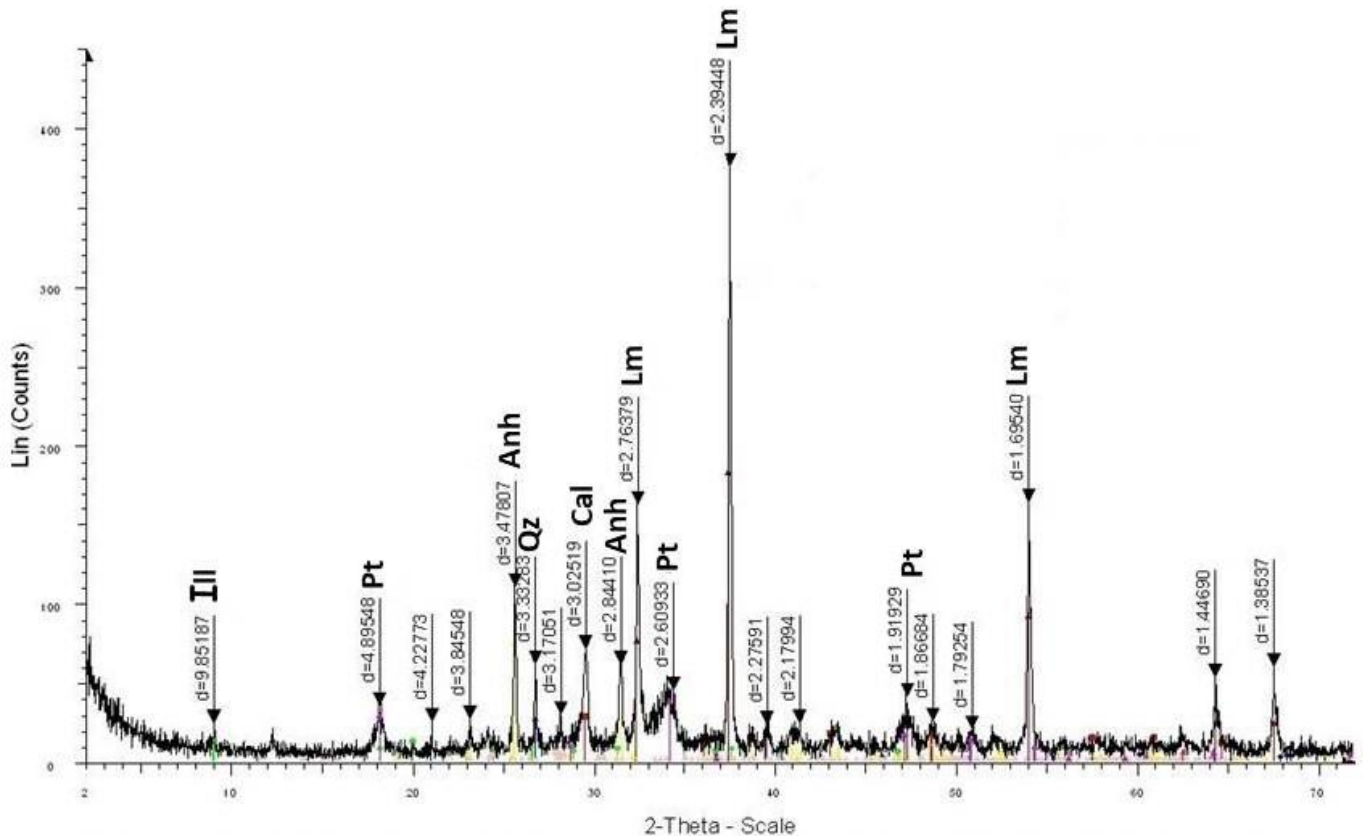
Εικόνα 5. 5: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

Στη χημική ανάλυση με XRF της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (Πίνακας 5.3) δίνεται η περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (υπό τη μορφή οξειδίων).

Πίνακας 5. 3: Ανάλυση XRF της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

FA_M (%)	
SiO ₂	34,91
Al ₂ O ₃	12,07
CaO	23,02
MgO	3,25
K ₂ O	1,52
Na ₂ O	2,69
Fe ₂ O ₃	8,83
MnO	0,11
P ₂ O ₅	0,30
TiO ₂	0,62
SO ₃	6,88
ΣΥΝΟΛΟ	94,19

Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων εξετάστηκε με τις μεθόδους XRD και XRF. Η ανάλυση XRD έδειξε πως η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας περιέχει κυρίως ασβεσίτη (CaCO_3), χαλαζία (SiO_2), οξείδιο του ασβεστίου (CaO), ανυδρίτη (CaSO_4), πορτλανδίτη (Ca(OH)_2), ιλλίτη ($(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) και αστρίους.



Εικόνα 5. 6: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.

Στη χημική ανάλυση με XRF της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (Πίνακας 5.4) δίνεται η περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (υπό τη μορφή οξειδίων).

Πίνακας 5. 4: Ανάλυση XRF της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.

FA_P (%)	
SiO₂	9,75
Al₂O₃	4,19
CaO	60,06
MgO	2,96
K₂O	0,57
Na₂O	1,85
Fe₂O₃	4,36
MnO	0,07
P₂O₅	0,16
TiO₂	0,28
SO₃	3,39
ΣΥΝΟΛΟ	87,64

5.5 Εργαστηριακή σύνθεση νεσκεχονίτη

Στην παρούσα εργασία η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη έγινε με υδατικά διαλύματα χλωριούχου μαγνησίου ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) (Εικόνες 5.7 και 5.8). Τα αντιδραστήρια επιλέχθηκαν λόγω του χαμηλού τους κόστους και της διαθεσιμότητάς τους στο εργαστήριο. Επιπλέον, η πειραματική διάταξη για την σύνθεση του μικροκρυσταλλικού νεσκεχονίτη είναι απλή και αποδοτική.



Εικόνα 5. 7 και Εικόνα 5. 8: Συσκευασίες των πρώτων υλών για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Αριστερά: χλωριούχο μαγνήσιο $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Δεξιά: ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 .

Αρχικά παρασκευάζονται τα δύο υδατικά διαλύματα. Για το σκοπό αυτό ζυγίζονται 40,6g MgCl_2 τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως. Σε αυτό προστίθενται 400ml απιονισμένο νερό. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα (Εικόνα 5.9) έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Ακόμη, ζυγίζονται 21,2g Na_2CO_3 τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως και στο οποίο προστίθενται 400ml νερό. Το διάλυμα του Na_2CO_3 υποβάλλεται σε ανάδευση, όπως και το διάλυμα του MgCl_2 , μέχρι να γίνει διαυγές.

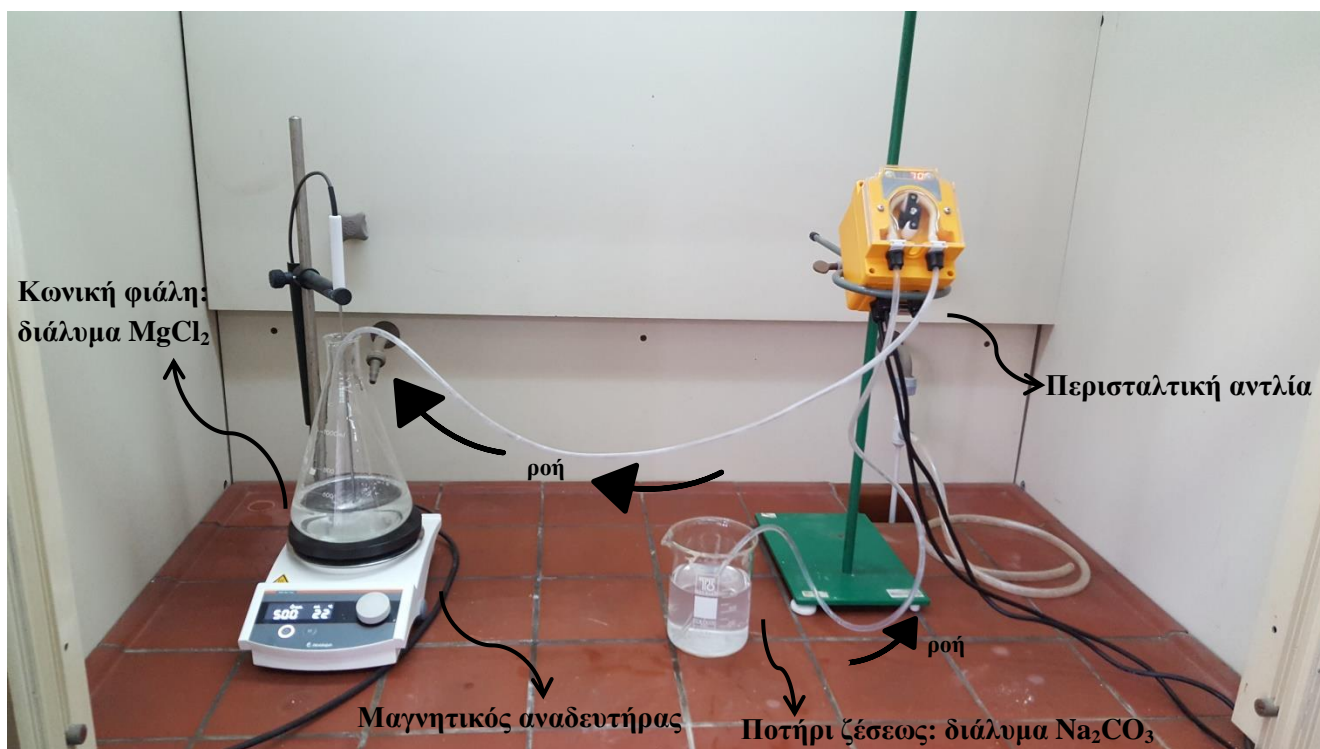


Εικόνα 5. 9 και Εικόνα 5. 10: Αριστερά: μαγνητικός αναδευτήρας. Δεξιά περισταλτική αντλία.

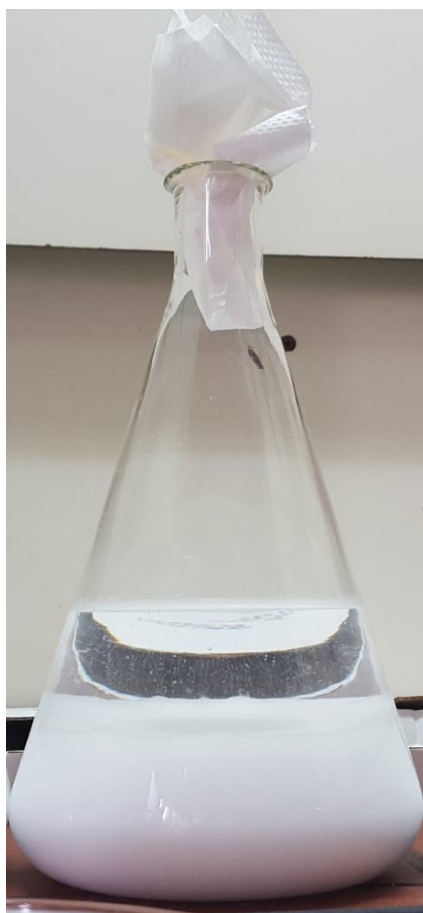
Στη συνέχεια, το διάλυμα του $MgCl_2$ μεταφέρεται σε κωνική φιάλη η οποία τοποθετείται στο μαγνητικό αναδευτήρα. Για την ανάμειξη των δύο υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία (Εικόνα 5.10), μέσω της οποίας διοχετεύεται με ρυθμό 10 ml/min το διάλυμα του Na_2CO_3 στο διάλυμα του $MgCl_2$ το οποίο βρίσκεται σε συνεχή ανάδευση, οπότε τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται (Εικόνα 5.11). Η χημική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Κατά την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων συντίθεται ο νεσκεχονίτης, ο οποίος είναι λευκός και καθιζάνει στον πυθμένα της κωνικής φιάλης. Σε κάθε κωνική φιάλη καθιζάνουν περίπου 27,6g $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Μετά την ανάμειξη των δύο υδατικών διαλυμάτων η κωνική φιάλη αφήνεται σε ηρεμία για τουλάχιστον 24 ώρες (Εικόνα 5.11).



Εικόνα 5. 11: Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη.



Εικόνα 5. 12: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης έπειτα από 24 ώρες καθίζησης

Για τον διαχωρισμό του στερεού προϊόντος της αντίδρασης (νεσκεχονίτης) από το υδατικό διάλυμα του χλωριούχου νατρίου (NaCl) χρησιμοποιείται μια διάταξη διήθησης με αντλία κενού (Εικόνα 5.13). Στο στόμιο κωνικής φιάλης προσαρμόζεται ένα φίλτρο στο οποίο τοποθετείται διηθητικό χαρτί. Το διάλυμα του νεσκεχονίτη ρίχνεται τμηματικά στο φίλτρο και σε τακτά χρονικά διαστήματα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Ο νεσκεχονίτης κρατείται στο φίλτρο ενώ το υδατικό διάλυμα περνά στην κωνική φιάλη. Τέλος, ο νεσκεχονίτης συλλέγεται (Εικόνα 5.14) και αφήνεται για τουλάχιστον 24 ώρες σε φούρνο στους 40°C για να ξηραθεί (Εικόνα 5.15)



Εικόνα 5. 13: Διάταξη διήθησης υδατικού διαλύματος



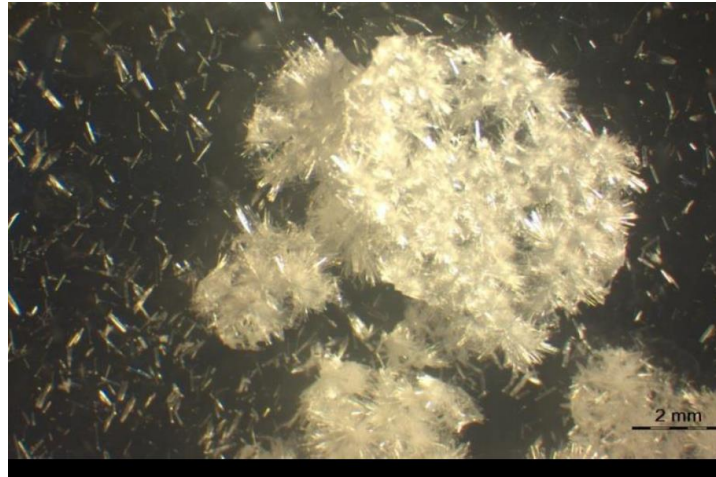
Εικόνα 5. 14: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης αμέσως μετά τη διήθηση.



Εικόνα 5. 15: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης μετά τη ξήρανσή του.

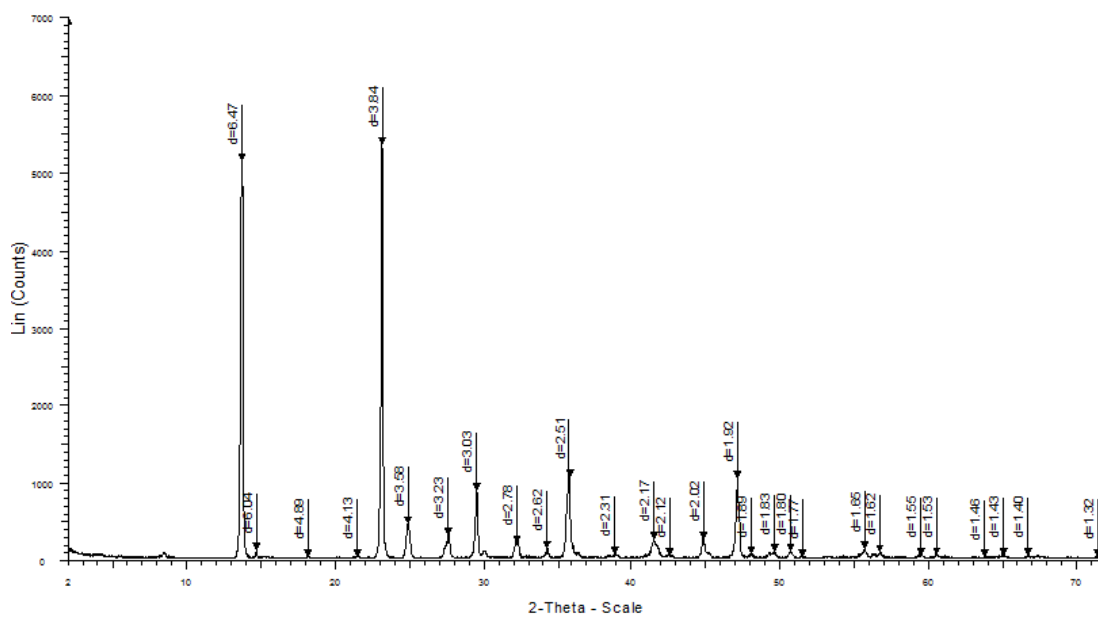
5.6 Χαρακτηρισμός συνθετικού νεσκεχονίτη

Αρχικά ο νεσκεχονίτης εξετάστηκε με οπτικό μικροσκόπιο. Στην Εικόνα 5.16 φαίνεται πως είναι λευκός και χαρακτηρίζεται από διαφάνεια και υαλώδη λάμψη.



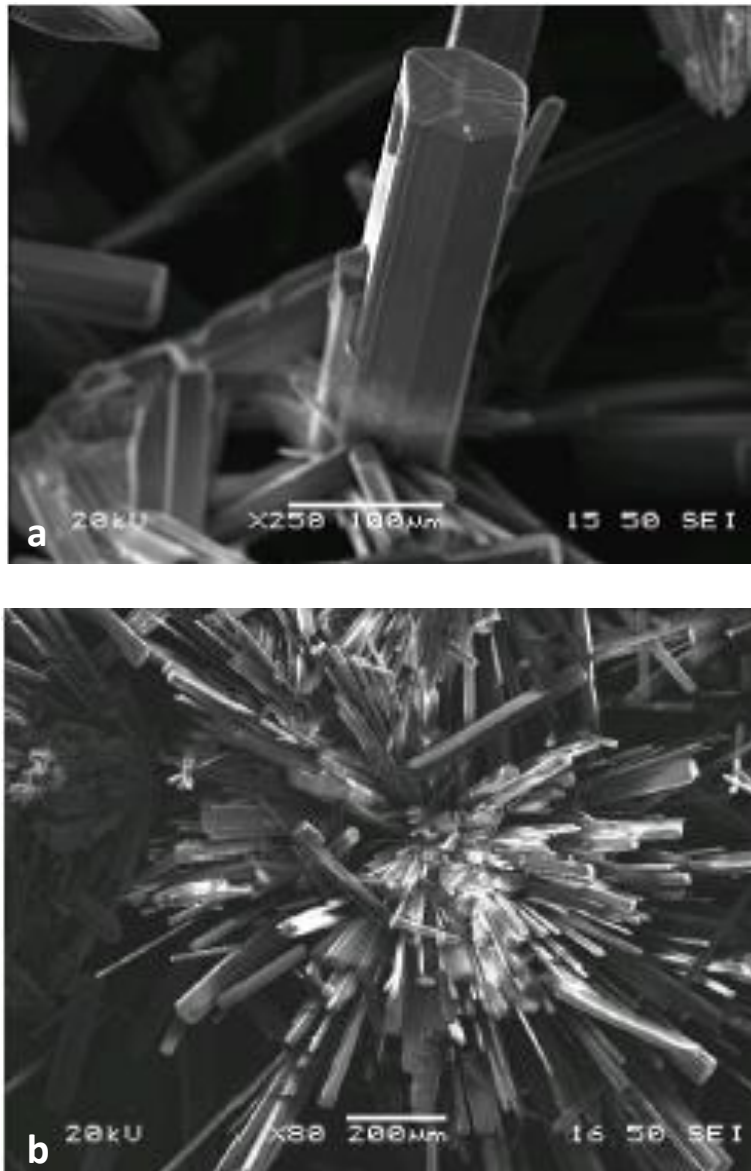
Εικόνα 5. 16: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης όπως φαίνεται στο στερεοσκόπιο

Εν συνεχεία, ο νεσκεχονίτης εξετάστηκε με τη μέθοδο XRD (Εικόνα 5.17). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής έδειξαν πως ο συνθετικός νεσκεχονίτης είναι καθαρός, με χαρακτηριστικές κορυφές τις $d = 6.47, 3.84, 3.03, 2.51$ και 1.92 \AA .



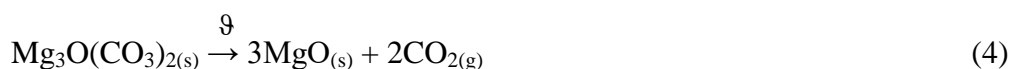
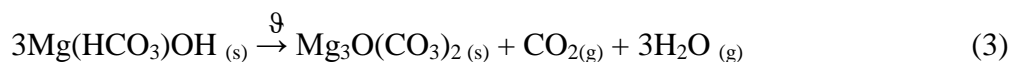
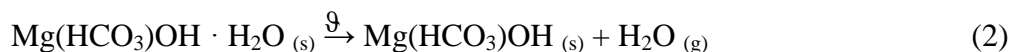
Εικόνα 5. 17: Ακτινοδιάγραμμα XRD με τις χαρακτηριστικές κορυφές του νεσκεχονίτη

Η μελέτη του νεσκεχονίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Εικόνα 18a και 18b) έδειξε πως ο νεσκεχονίτης δημιουργεί επιμήκεις, πρισματικούς κρύσταλλους οι οποίοι διαμορφώνουν ροζέτες. Οι ροζέτες δημιουργούνται όταν οι κρύσταλλοι ξεκινούν να αναπτύσσονται από ένα κοινό σημείο προς όλες τις κατευθύνσεις, δημιουργώντας μια δομή η οποία θυμίζει ρόδο.



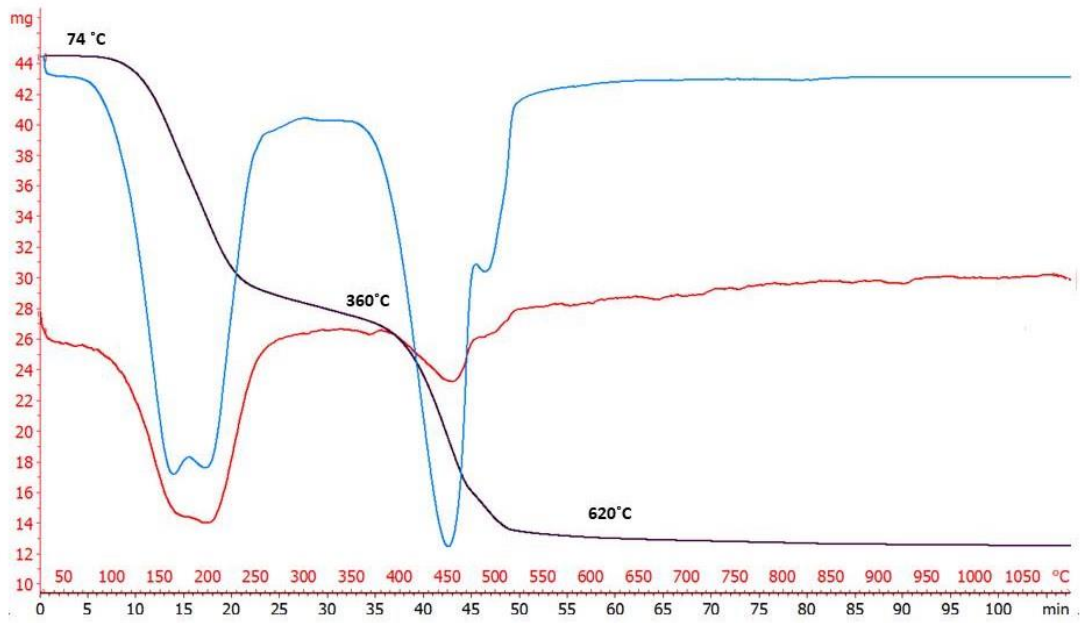
Εικόνα 5. 18: Ο συνθετικός νεσκεχονίτης όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο
(a) πρισματικός κρύσταλλος (b) ροζέτα

Ο νεσκεχονίτης σχηματίζεται και είναι σταθερός σε θερμοκρασίες έως 40°C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο, κρίθηκε χρήσιμο να εξεταστεί η θερμική του διάσπαση με σκοπό να συλλεχθούν επιπλέον δεδομένα για τη δομή του. Η θερμική διάσπαση του νεσκεχονίτη γίνεται σε 4 στάδια:



Στην Εικόνα 5.19 φαίνεται η απώλεια μάζας του νεσκεχονίτη κατά την θέρμανσή του σε θερμοζυγό. Η θερμική διάσπαση του νεσκεχονίτη ξεκίνησε στους 74°C. Όπως φαίνεται στις αντιδράσεις (1), (2) και (3), η απώλεια μάζας οφείλεται στην απώλεια των μορίων του νερού από το κρυσταλλικό πλέγμα του νεσκεχονίτη, διαδικασία η οποία τελείωσε περίπου στους 360°C. Έως εκεί το δείγμα έχει χάσει το 39,07% του αρχικού του βάρους, όσο σχεδόν είναι το ποσοστό του H₂O στο πλέγμα του νεσκεχονίτη (39,06%).

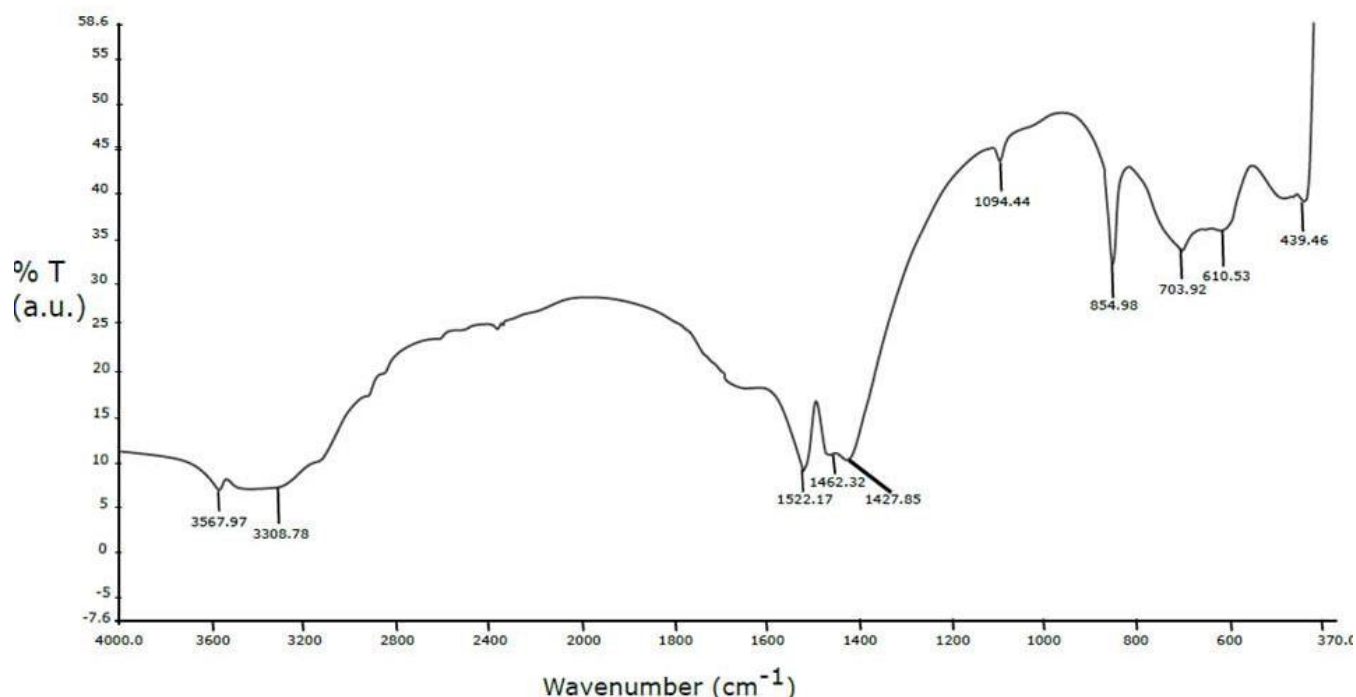
Εν συνεχεία έλαβε χώρα η αντίδραση (4), δηλαδή η αντίδραση πύρωσης του εναπομείναντος υλικού, η οποία σταματά στους 620°C. Σε αυτό το στάδιο χάθηκε το 31,95% επί του αρχικού βάρους, ποσοστό λίγο μεγαλύτερο από την περιεκτικότητα του νεσκεχονίτη σε CO₂ (31,81%). Συνολικά το δείγμα έχασε το 71,02% του αρχικού του βάρους. Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι ενδόθερμες, γεγονός το οποίο φαίνεται και από την καμπύλη DTA.



Εικόνα 5. 19: Θερμική ανάλυση του συνθετικού νεσκεχονίτη.

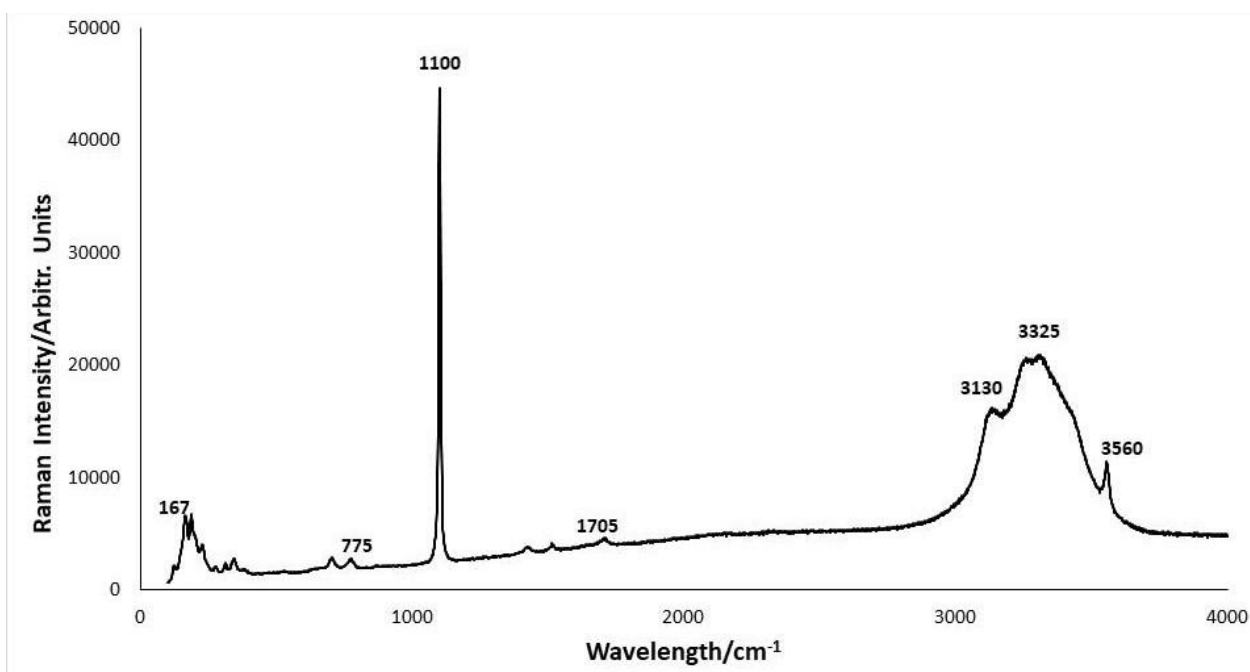
TG: μαύρη καμπύλη, DTG: μπλέ καμπύλη, DTA: κόκκινη καμπύλη

Η ανάλυση FT-IR έδωσε πρόσθετα στοιχεία για τη χημική σύσταση του νεσκεχονίτη (Εικόνα 5.20). Ο συμμετρικός εφελκυσμός των δεσμών του υδροξυλίου O-H και του νερού H-O-H που βρίσκονται στην κρυσταλλική δομή του νεσκεχονίτη εμφανίζονται μεταξύ των κυματαρίθμων $2500-4000\text{ cm}^{-1}$ (Ferrini et al., 2009, Kloprogge et al., 2003). Εν προκειμένω, εμφανίζονται στις κορυφές 3567 cm^{-1} και 3308 cm^{-1} (Hopkinson et al., 2012, Hopkinson et al., 2008). Ο συμμετρικός εφελκυσμός δόνησης (ν_1) και κάμψης (ν_2) της ανθρακικής ρίζας CO_3^{2-} εμφανίζονται στις κορυφές 1094 cm^{-1} και 854 cm^{-1} αντιστοίχως. Ακόμη, εμφανίζονται οι κορυφές 1522 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} και 1427 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στον αντισυμμετρικό εφελκυσμό δόνησης (ν_3) της ανθρακικής ρίζας CO_3^{2-} (Kloprogge et al., 2003; Coleyshaw et al., 2003; Morgan et al., 2015). Τέλος, οι κορυφές 703 cm^{-1} , 610 cm^{-1} και 439 cm^{-1} αντιστοιχούν στον συμμετρικό εφελκυσμό κάμψης των δεσμών Mg – O.



Εικόνα 5. 20: Φάσμα FT-IR του συνθετικού νεσκεχονίτη

Η τελευταία ανάλυση που διενεργήθηκε για τον χαρακτηρισμό του συνθετικού νεσκεχονίτη ήταν η φασματοσκοπία Raman (Εικόνα 5.21). Η ανάλυση έδωσε την κύρια κορυφή 1100 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στον αντισυμμετρικό εφελκυσμό δόνησης (ν_1) του CO_3^{2-} (Hales et al., 2008). Ακόμη, εμφανίζεται η κορυφή 775 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στον αντισυμμετρικό εφελκυσμό δόνησης (ν_4) του CO_3^{2-} . Η κορυφή 3130 cm^{-1} και η κορυφή 3560 cm^{-1} αντιστοιχούν στον εφελκυστικό κραδασμό των δεσμών των νερών του νεσκεχονίτη. Τέλος, η κορυφή 1705 cm^{-1} αντιστοιχεί στον εφελκυστικό κραδασμό του δεσμού $\text{C} = \text{O}$.



Εικόνα 5. 21: Ανάλυση Raman του συνθετικού νεσκεχονίτη

5.7 Συνθέσεις «Πράσινων» Τσιμέντων

Η σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων έγινε με βάση τις πατέντες που έχουν δημοσιευθεί, των Devaraj et al. (2012) και Vlasopoulos (2013). Σε αυτές περιγράφονται οι ποσότητες και κάποιες από τις ιδιότητες των πρώτων υλών. Στην παρούσα διπλωματική συντέθηκαν 3 «πράσινα» τσιμέντα (binder), με βασικές πρώτες ύλες την καυστική μαγνησία και τον νεσκεχονίτη. Ως πρόσθετες πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν φυσική ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης και ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από τους ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Οι πρώτες ύλες ζυγίστηκαν και η μίξη τους έγινε με αερανάμειξη. Η ακριβής σύσταση των «πράσινων» τσιμέντων φαίνεται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5. 5: Σύσταση των «πράσινων» τσιμέντων (binder) ανάλογα με τη προστιθέμενη πρώτη ύλη.

Ιπτάμενης Τέφρας	Ποζολάνης
Καυστική Μαγνησία: 80g	Καυστική Μαγνησία: 80g
Νεσκεχονίτης: 20g	Νεσκεχονίτης: 20g
Ιπτάμενη Τέφρα: 100g	Ποζολάνη: 100g

5.8 Συνθέσεις Κονιαμάτων

Τα παραπάνω «πράσινα» τσιμέντα χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων. Από τις τέσσερις (4) διαδικασίες σύνθεσης που διενεργήθηκαν επιλέχθηκαν επτά (7) κονιάματα τα οποία θα παρουσιαστούν παρακάτω. Ανάλογα με τις πρώτες ύλες τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν ονομάστηκαν ως εξής:

- FAC_M (Fly – Ash Cement Megalopolis): Κονιάματα «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης
- FAC_P (Fly – Ash Cement Ptolemais): Κονίαμα «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας
- Poz_Cem (Pozzolanic Cement): Κονιάματα «πράσινου» τσιμέντου φυσικής ποζολάνης

Στις πατέντες των Devaraj et al. (2012) και Vlasopoulos (2013) δίνονται οδηγίες για την σύνθεση των κονιαμάτων (mortars). Τα κονιάματα συντέθηκαν με χρήση των «πράσινων» τσιμέντων (binder), νερού, και πρότυπης άμμου (afnar) (Πίνακες 5.6 και 5.7). Η πρότυπη άμμος είναι άμμος διαβαθμισμένης κοκκομετρίας η οποία χρησιμοποιείται για την σύνθεση εργαστηριακών κονιαμάτων. Τα κοκκομετρικά κλάσματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε ίσες ποσότητες είναι -0,3 mm, -0,8 + 0,2 mm και -1,2 + 0,8 mm.

Η σύνθεση των κονιαμάτων έγινε με τη χρήση του αναδευτήρα (μίξερ) του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών. Στον αναδευτήρα (Εικόνα 5.22) προστίθενται το εκάστοτε «πράσινο» τσιμέντο, το απαιτούμενο νερό και η υπολογισθείσα πρότυπη άμμος. Το μείγμα αφήνεται για 10 λεπτά σε ανάδευση μέχρι να δημιουργηθεί μια ημίρευστη πάστα (Εικόνα 5.23). Στα κονιάματα ιπτάμενων τεφρών για να δημιουργηθεί η πάστα απαιτήθηκε προσθήκη επιπλέον νερού (Πίνακας 5.7).



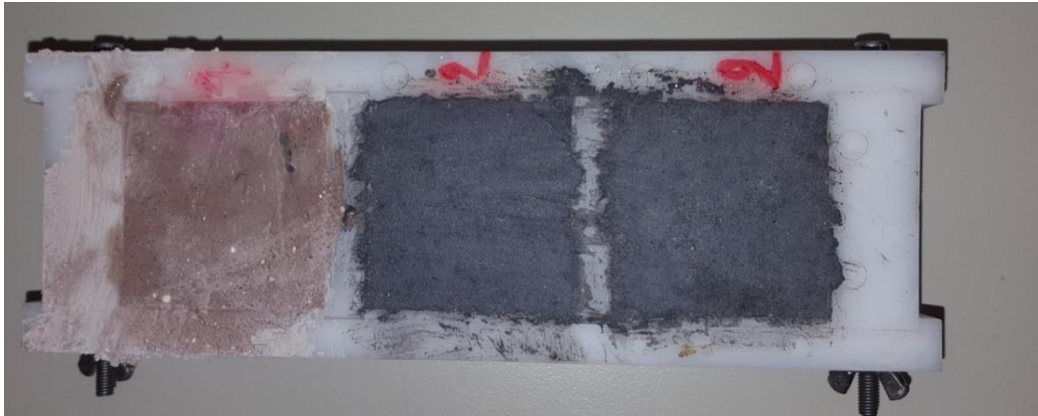
Εικόνα 5. 22: Ο αναδευτήρας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.



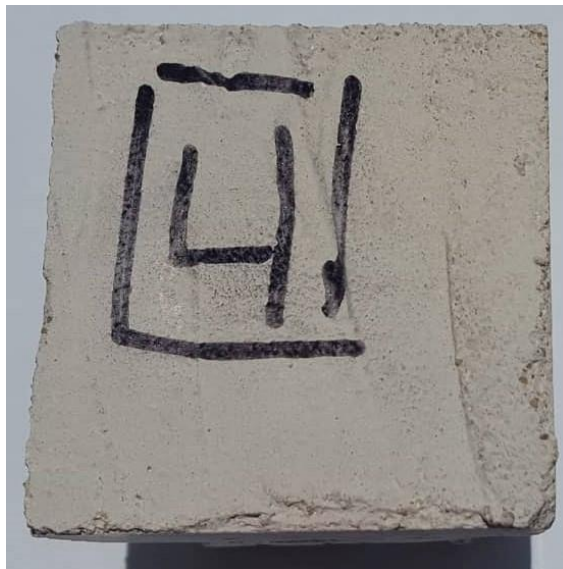
Εικόνα 5. 23: Πάστα «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας

Η εκάστοτε πάστα ρίχνεται σε καλούπι διαστάσεων 5x5x5 κι έπειτα οδηγείται σε τράπεζα δόνησης. Τα δοκίμια μένουν εκεί για λίγα δευτερόλεπτα ώστε η πάστα να καταλάβει όλο τον όγκο του καλουπιού. Εν συνεχεία τα δοκίμια (Εικόνα 5.24) τοποθετούνται σε κλειστό, προστατευμένο χώρο μαζί με μία ποσότητα νερού μέσα σε δοχείο για 28 ημέρες. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη για να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις ενυδάτωσης, για την πήξη και τη σκλήρυνση των δοκιμίων.

Μετά από 28 μέρες τα δοκίμια (Εικόνες 5.25 και 5.26) αφαιρούνται από τα καλούπια και ακολουθεί η μονοαξονική θλίψη αυτών. Εν συνεχεία διενεργούνται αναλύσεις με τις μεθόδους που περιγράφησαν στο Κεφάλαιο 2, με σκοπό τον χαρακτηρισμό των φάσεων που έχουν δημιουργηθεί σε εκάστοτε δοκίμιο.



Εικόνα 5. 24: Κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων στα καλούπια.



Εικόνα 5. 25: Δοκίμιο κονιάματος ποζολάνης



Εικόνα 5. 26: Δοκίμιο κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

Πίνακας 5. 6: Ποσοστιαία σύσταση «πράσινων» τσιμέντων.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	FAC_M1 (%)	FAC_M2 (%)	FAC_P (%)	Poz_Cem1 (%)	Poz_Cem2 (%)	Poz_Cem3 (%)	Poz_Cem4 (%)
MgO	40	40	40	40	40	40	40
Mg(HCO ₃)OH · 2H ₂ O	10	10	10	10	10	10	10
FLY ASH	50	50	50	0	0	0	0
POZZOLAN	0	0	0	50	50	50	50
BINDER	100	100	100	100	100	100	100

Πίνακας 5. 7: Ποσοστιαία σύσταση κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	FAC_M1 (%)	FAC_M2 (%)	FAC_P (%)	Poz_Cem1 (%)	Poz_Cem2 (%)	Poz_Cem3 (%)	Poz_Cem4 (%)
AFNAR	60	60	60	60	60	60	60
BINDER	40	40	40	40	40	40	40
H ₂ O ¹	44	44	44	44	44	44	44
Προσθήκη H ₂ O ²	23,3	23,3	24,5	-	-	-	-
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100

¹ Το νερό έχει υπολογιστεί επί του Binder, g H₂O / g Binder.

² Το προστιθέμενο νερό έχει υπολογιστεί επί του Binder, g H₂O / g Binder.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6 Αντιδράσεις ενυδάτωσης

Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης των «πράσινων» τσιμέντων είναι αντίστοιχες με τις αντιδράσεις ενυδάτωσης του Τσιμέντου Πόρτλαντ. Όταν τα συστατικά του «εναλλακτικού» κλίνκερ έρχονται σε επαφή με το νερό συμβαίνουν 2 ειδών αντιδράσεις: αντιδράσεις ενυδάτωσης και αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του τσιμέντου. Η φυσική ποζολάνη και οι ιπτάμενες τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν περιέχουν σε μικρό ποσοστό οξείδια όπως Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , MnO_2 κ.ά. τα οποία κατά την ενυδάτωση πιθανόν αντιδρούν μεταξύ τους και να δίνουν κάποιες ενώσεις οι οποίες όμως δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ενυδάτωση των τσιμέντων και τις τελικές αντοχές των κονιαμάτων.

Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης μπορεί να διαρκέσουν έως και 6 μήνες, ωστόσο στις πρώτες 28 ημέρες το μεγαλύτερο μέρος των αντιδράσεων έχει λάβει χώρα και η ταχύτητα των αντιδράσεων μειώνεται. Τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι κυρίως ενυδατωμένες φάσεις του μαγνησίου και γέλες του συστήματος $MgO - SiO_2 - H_2O$. Η ανάπτυξη αντοχών των κονιαμάτων οφείλεται στα παραπάνω προϊόντα, με όλες τις φάσεις και τα συστατικά να συνεισφέρουν σε διαφορετικό βαθμό προς αυτή τη κατεύθυνση.

6.1 Αντιδράσεις ενυδάτωσης καυστικής μαγνησίας

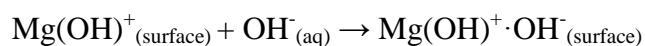
Ο μηχανισμός ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας (MgO) έχει ερευνηθεί πολλάκις, καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως η ενυδάτωση γίνεται σε πολλαπλά, διαδοχικά στάδια. Οι αντιδράσεις είναι αθόρμητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 1 atm. Τα 5 στάδια τα οποία λαμβάνουν χώρα είναι:

- 1) Χημική προσρόφηση της υγρασίας του περιβάλλοντος ή υγρού νερού, έπειτα φυσική προσρόφηση των μορίων του νερού πάνω στους κόκκους του MgO και διάχυση στην πορώδη δομή του, καλύπτοντας κάθε επιφάνεια του MgO με μια μεμβράνη νερού (Smithson & Bakhshi, 1969, Vlassopoulos, 2013, Χαλικιά, 1995)

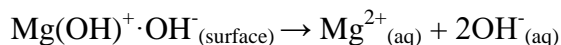
- 2) Αντίδραση της επιφάνειας του MgO με το νερό (Dung & Unluer, 2016, Vlassopoulos, 2013)



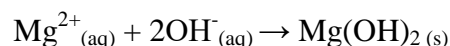
- 3) Τα ανιόντα υδροξυλίου προσροφόνται στα μόρια θετικού φορτίου (Dung & Unluer, 2016)



- 4) Τα ανιόντα εκροφόνται από την επιφάνεια του MgO στο νερό που περιβάλλει τους κόκκους με αποτέλεσμα τη διάλυση των ιόντων Mg^{2+} στο νερό (Dung & Unluer, 2016, Vlassopoulos 2013)



- 5) Όταν το διάλυμα κορεστεί σε ιόντα μαγνησίου και υδροξύλια τότε συμβαίνει αντίδραση κατακρήμνισης μεταξύ αυτών των δύο με τελικό προϊόν στερεό βρουσίτη (Dung & Unluer, 2016, Vlassopoulos, 2013)



Ο βρουσίτης δημιουργεί ένα φιλμ πάνω στις επιφάνειες της καυστικής μαγνησίας, με αποτέλεσμα να καθιστάται δύσκολη η περαιτέρω ενυδάτωση του MgO. Το βραδύτερο στάδιο της ενυδάτωσης είναι το 4^ο στάδιο, συνεπώς είναι το ελέγχον στάδιο της διαδικασίας (Smithson & Bakhshi, 1969, Vlassopoulos, 2013). Ωστόσο, ο βρουσίτης δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μην μπορεί ένα κονίαμα καυστικής μαγνησίας μετά την ενυδάτωσή του να αποκτήσει αντοχές (Al-Tabbaa, 2013).

Ο παραπάνω μηχανισμός ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας αλλάζει όταν στο κονίαμα του «πράσινου» τσιμέντου προστεθεί κάποιο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου (Kuenzel et al., 2018, Flatt et al., 2012). Η προσθήκη νεσκεχονίτη εν προκειμένω διαφοροποιεί το 5^ο στάδιο του μηχανισμού ενυδάτωσης του MgO. Ο βρουσίτης που κατακρημνίζεται χαρακτηρίζεται από ινώδεις κρυστάλλους (Vlassopoulos, 2013). Παρουσία του νεσκεχονίτη, μεγάλη ποσότητα του βρουσίτη αντί να επικάθεται πάνω στις εναπομείνουσες ενεργές επιφάνειες του MgO «συγκρατείται» από τις ροζέτες του νεσκεχονίτη, αφήνοντας τις επιφάνειες του MgO ελεύθερες για περαιτέρω ενυδάτωση (Vlassopoulos, 2013).

Από τη στιγμή που ξεκινούν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης στο κονίαμα συνυπάρχουν στερεό MgO, στερεό Mg(OH)₂, νεσκεχονίτης και τα υπόλοιπα συστατικά του «πράσινου» τσιμέντου.

6.2 Αντιδράσεις του συστήματος MgO – SiO₂ – H₂O

Όλα τα «πράσινα» τσιμέντα τα οποία συντέθηκαν περιέχουν ένα ποσοστό SiO₂. Όπως και στα Τσιμέντα Πόρτλαντ, έτσι και σε αυτή την περίπτωση το πυρίτιο, παρουσία νερού, αντιδρά με τα υπόλοιπα συστατικά του τσιμέντου με αποτέλεσμα τη δημιουργία φάσεων οι οποίες προσδίδουν στα κονιάματα αντοχές. Οι μαγνησιοπυριτικές φάσεις που δημιουργούνται εν προκειμένω είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων του συστήματος MgO – SiO₂ – H₂O.

Τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι γέλες ένυδρων πυριτικών ορυκτών του μαγνησίου (hydrated magnesium silicates, M-S-H gels). Γέλες (gels) ονομάζονται τα άμορφα υλικά, εν προκειμένω όμως χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ένυδρων πυριτικών ορυκτών του μαγνησίου που δεν έχουν σαφή κρυσταλλική δομή. (Brew & Glasser,, 2005). Οι γέλες M-S-H έχουν γενικό χημικό τύπου (MgO)_x-(SiO₂)_y-(H₂O)_z χωρίς σαφή κρυσταλλική μορφή, μπορούν δε να χαρακτηριστούν έως άμορφα υλικά. Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις του συστήματος MgO – SiO₂ – H₂O είναι οι ιδιότητες των πρώτων υλών, η θερμοκρασία, το pH και οι λόγοι Mg/Si, CaO/SiO₂ και νερού προς στερεά W/S (Bernard, 2017).

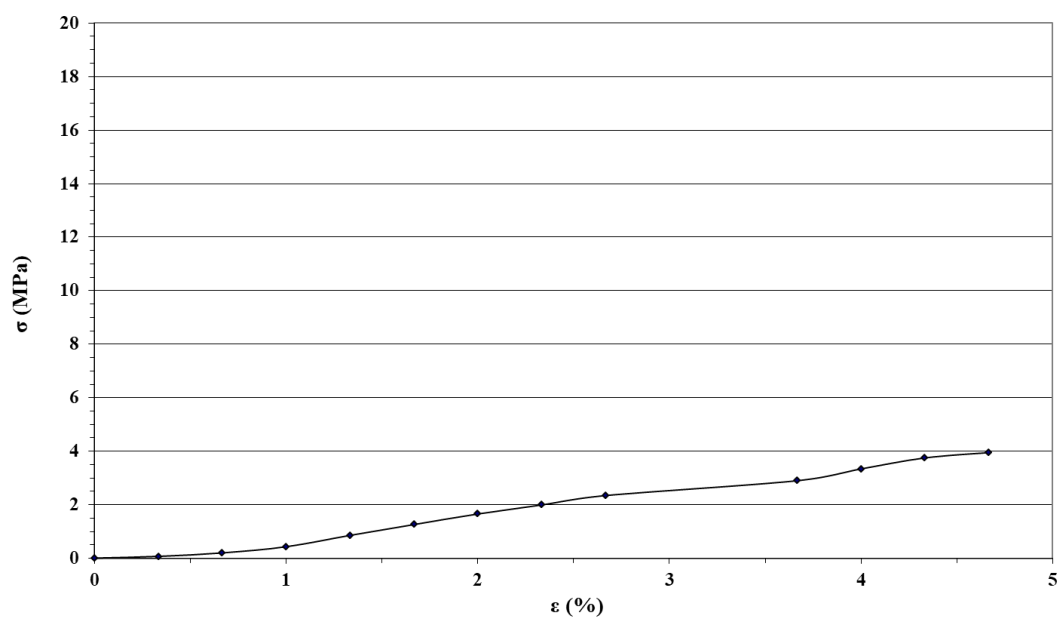
7 Αποτελέσματα αναλυτικών μεθόδων

7.1 Μονοαξονική Θλίψη

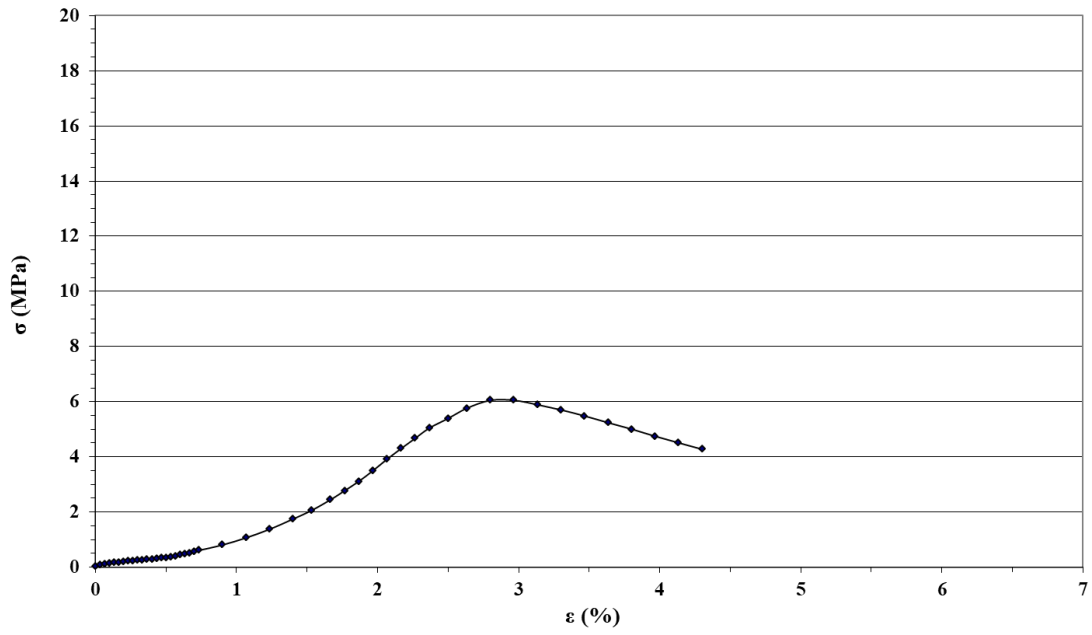
Τα επτά (7) δοκίμια, μετά από 28 ημέρες εξετάστηκαν ως προς την αντοχή τους στη μονοαξονική θλίψη. Τα αποτελέσματα των δοκιμών φαίνονται στις Εικόνες 7.1 – 7.7 και συνοπτικά στον Πίνακα 7.1.. Βάσει των αποτελεσμάτων προσδιορίστηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν κάθε τύπο κονιάματος.

Πίνακας 7. 1: Συγκεντρωτικός πίνακας μέγιστων αντοχών δοκιμίων.

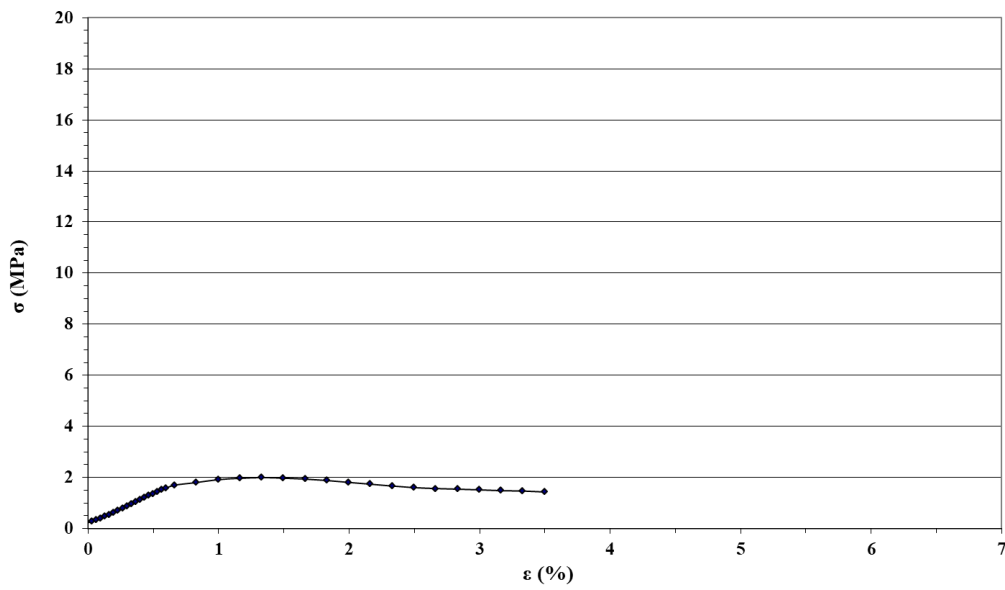
Δοκίμιο	Αντοχή (Μρα)
FAC_M1	4
FAC_M2	6
FAC_P	2
Poz_Cem1	12,5
Poz_Cem2	9,5
Poz_Cem3	10
Poz_Cem4	11,5



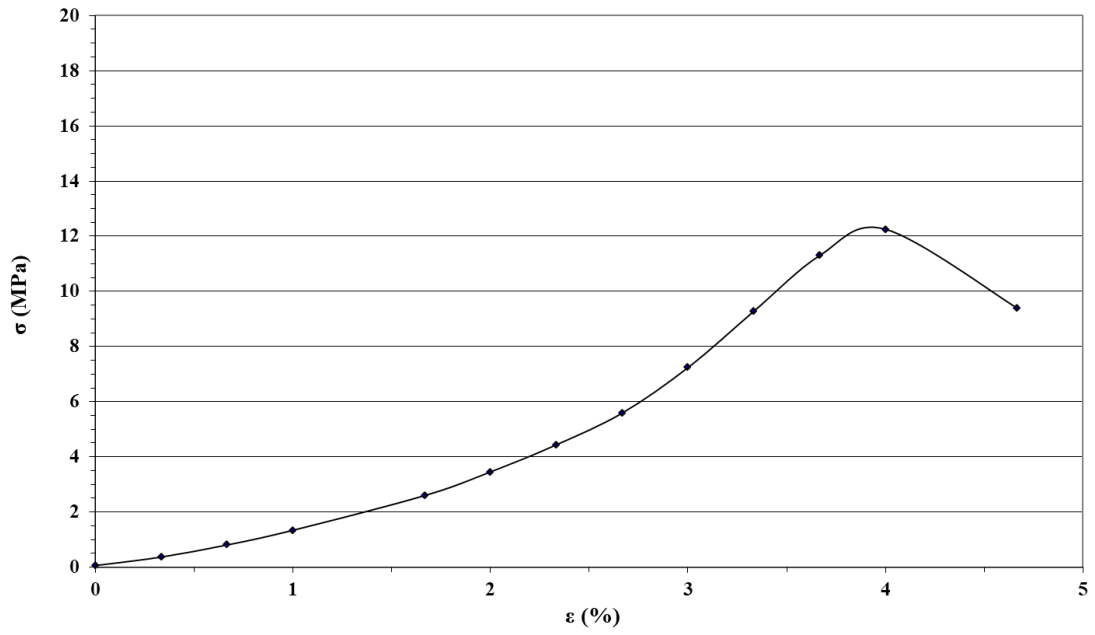
Εικόνα 7. 1: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου FAC_M1 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών



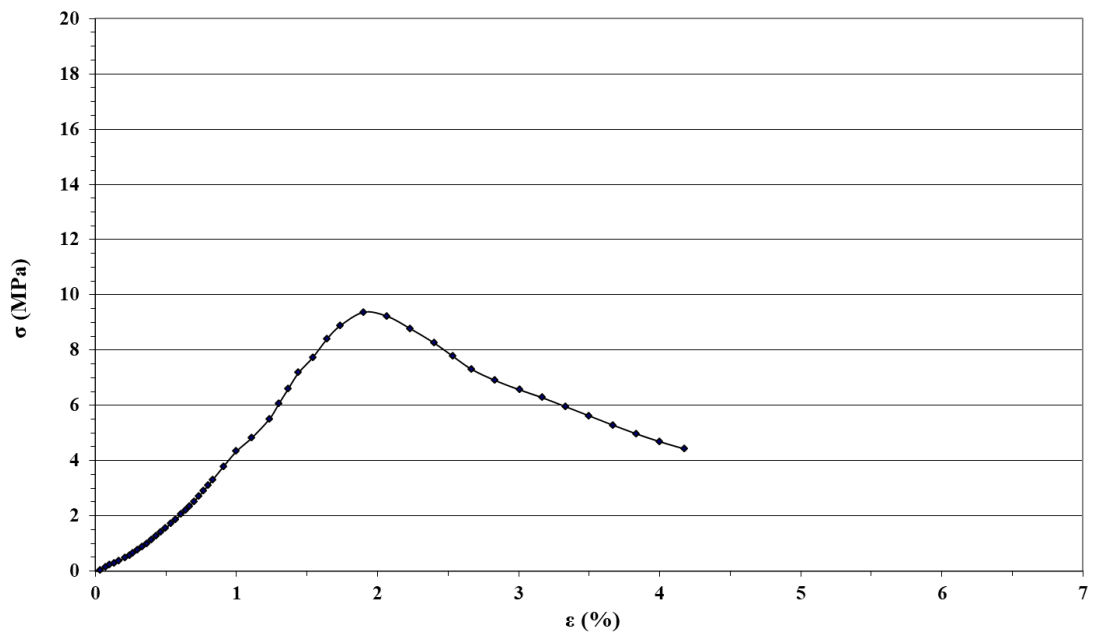
Εικόνα 7. 2: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου FAC_M2 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών



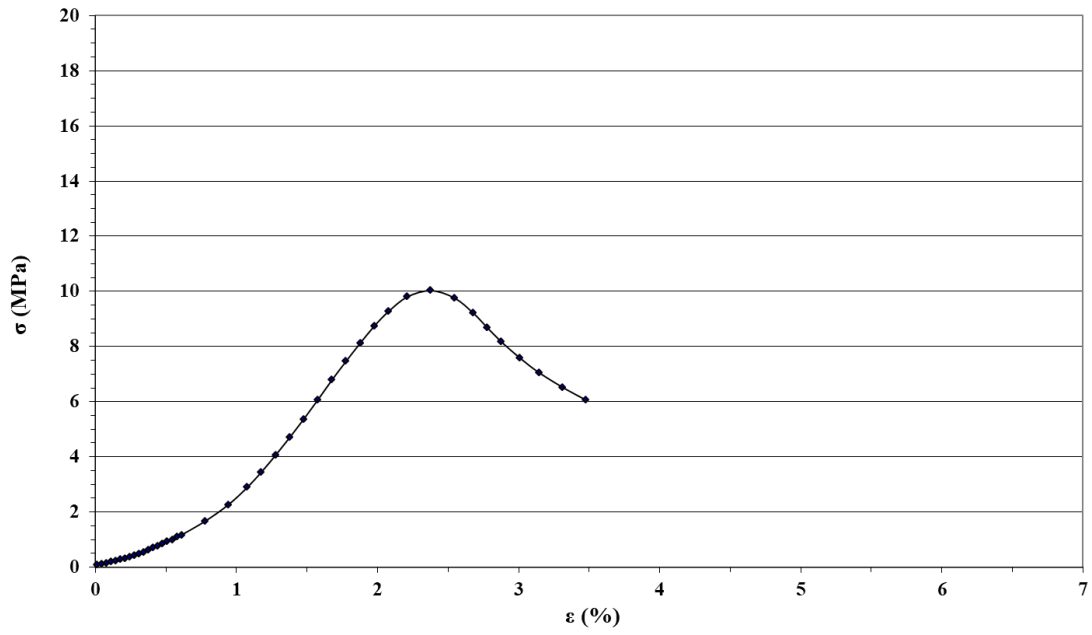
Εικόνα 7. 3: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου FAC_P έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών



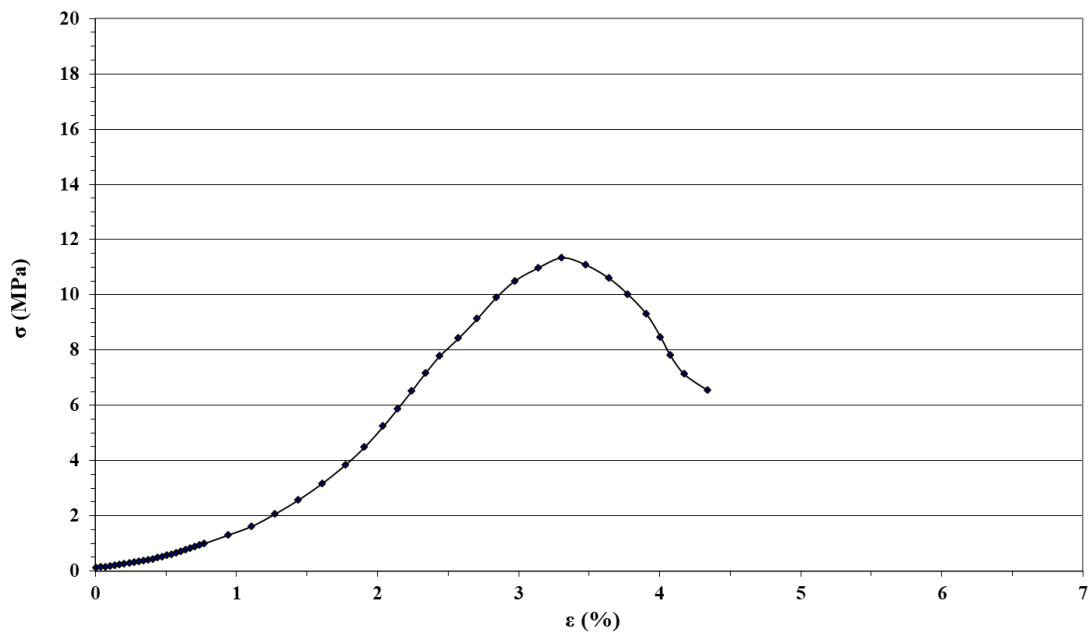
Εικόνα 7. 4: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem1 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών



Εικόνα 7. 5: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem2 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών



Εικόνα 7. 6: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem3 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών

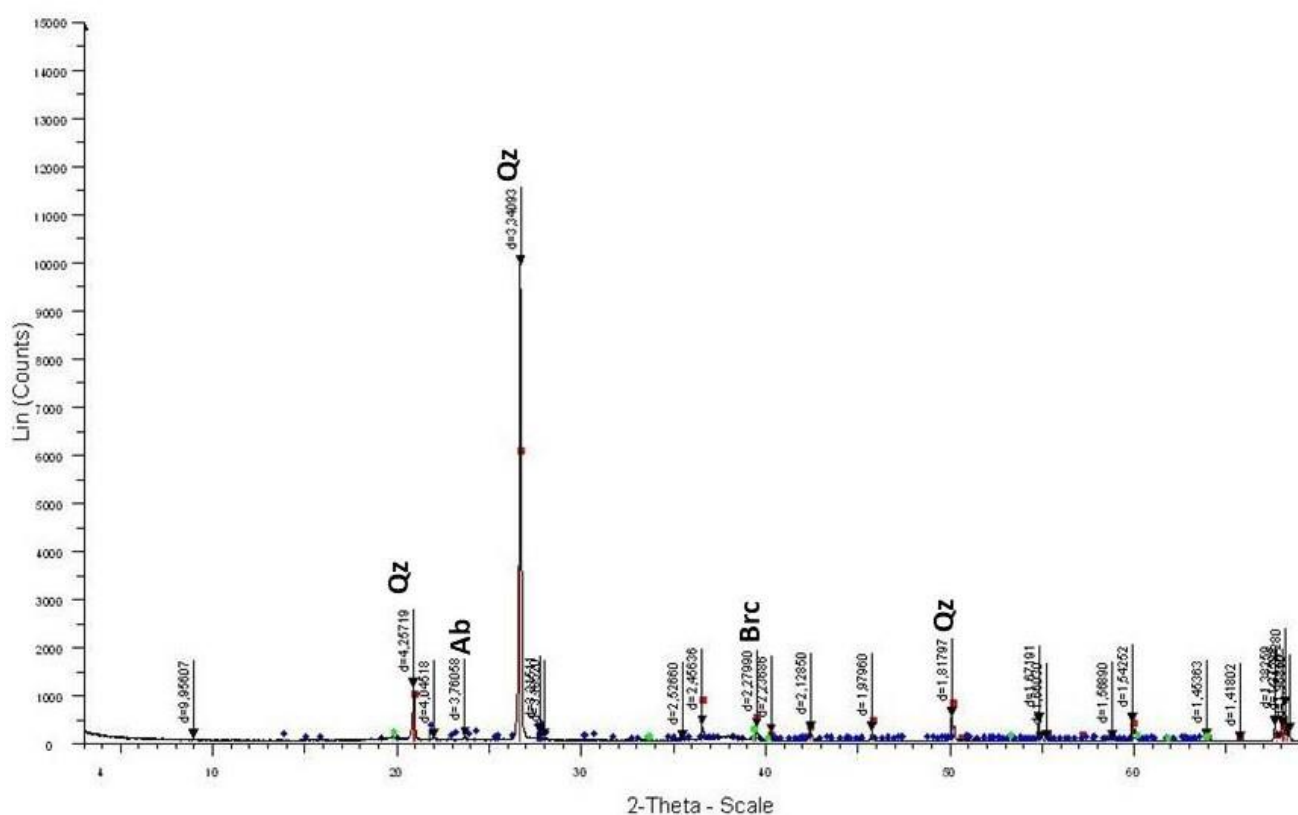


Εικόνα 7. 7: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Poz_Cem4 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών

7.2 Χαρακτηρισμός κονιαμάτων Ποζολάνης

Το κονιάμα που παρουσίασε τις μεγαλύτερες αντοχές, εξετάστηκε στη συνέχεια με τις αναλυτικές μεθόδους XRD, SEM, TG/DTG/DTA, FT-IR και με Οπτική Μικροσκοπία.

Αρχικά το κονιάμα εξετάστηκε με τη μέθοδο XRD (Εικόνα 7.8) . Οι κύριες φάσεις που βρέθηκαν ήταν ο χαλαζίας SiO_2 , ο αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ και ο βρουσίτης $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

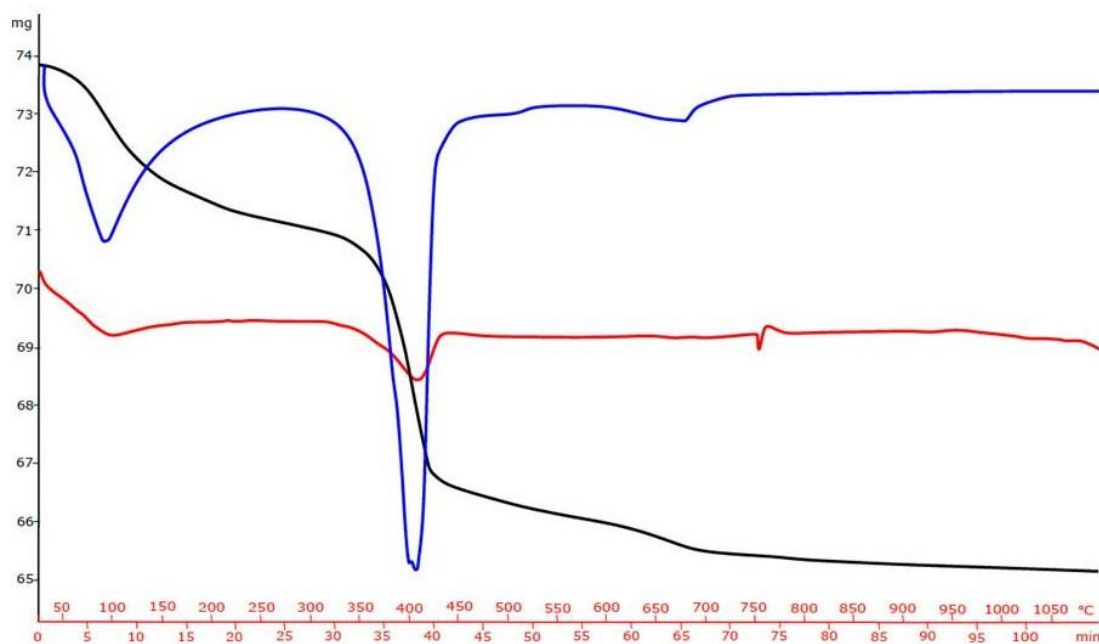


Εικόνα 7. 8: Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιαμάτος «πράσινου» τσιμέντου φυσικής ποζολάνης.

Εν συνεχεία το κονιάμα ποζολάνης εξετάστηκε με οπτική μικροσκοπία. Για την ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν αναλυτής και πολωτής. Στις Εικόνες 1- 6 του Παραρτήματος φαίνονται τα αδρανή (πρότυπη άμμος) και η συνδετική ουσία (binder). Η ανοιχτόχρωμη συνδετική ουσία αντιστοιχεί στα προϊόντα της αντίδρασης του ποζολανικού υλικού με το νερό, ενώ η σκουρόχρωμη συνδετική ουσία είναι ο

βρουσίτης. Το κονίαμα χαρακτηρίζεται από υψηλό, ανοιχτό πορώδες και παρατηρείται πως υπάρχει ομοιογένεια της συνδετικής ουσίας.

Το κονίαμα φυσικής ποζολάνης εξετάστηκε με θερμική ανάλυση. Στην Εικόνα 7.9 φαίνεται η απώλεια βάρους του κονιάματος (TG), η ταχύτητα της απώλειας βάρους (DTG) και το είδος της αντίδρασης (DTA). Έως τους 250°C έχει εξατμιστεί το 3,5% του βάρους του δείγματος το οποίο αντιστοιχεί στην υγρασία του δείγματος. Στο εύρος 250 - 500 °C χάνεται το 6,6% του αρχικού βάρους που αντιστοιχεί στα υδροξύλια τα οποία βρίσκονται κυρίως στο βρουσίτη και πιθανόν στο άμορφο ποζολανικό υλικό. Τέλος, στο εύρος 500 – 850 °C χάνεται το 1,3% του αρχικού βάρους, το οποίο αντιστοιχεί στην εξάτμιση της ανθρακικής ρίζας του νεσκεχονίτη. Όλες οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες.

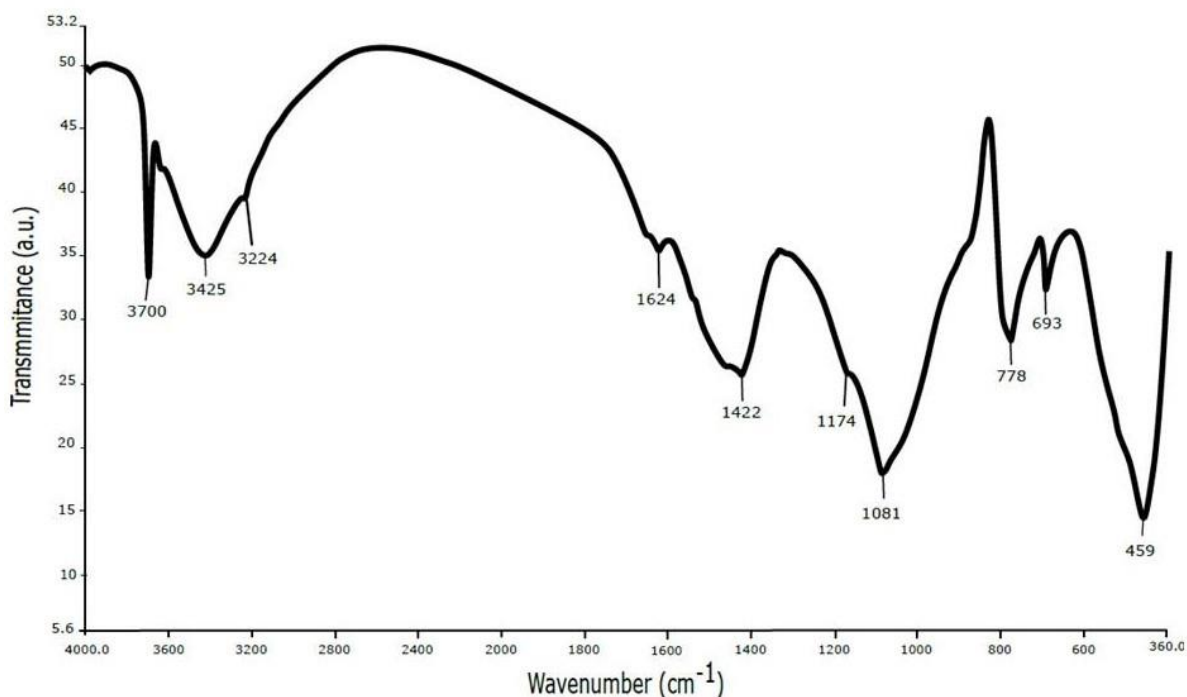


Εικόνα 7. 9: Θερμική ανάλυση κονιάματος φυσικής ποζολάνης

TG: μαύρη καμπύλη, DTG: μπλέ καμπύλη, DTA: κόκκινη καμπύλη

Οι αναλύσεις του κονιάματος ποζολάνης με τη μέθοδο FT-IR (Εικόνα 7.10) επιβεβαίωσαν την ύπαρξη υδροξυλίου και ανθρακικής ρίζας μέσα σε αυτά. Οι κορυφές 3700 cm^{-1} , 3224 cm^{-1} και 1624 cm^{-1} αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης του υδροξυλίου O-H. Στο εύρος $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η κορυφή 3425 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στον εφελκυσμό δόνησης των δεσμών του νερού H-O-H

Η κορυφή 1422 cm^{-1} αντιστοιχεί στον εφελκυσμό δόνησης του CO_3^{2-} και οι κορυφές 1174 cm^{-1} και 1083 cm^{-1} στον εφελκυσμό δόνησης του δεσμού C-O. Τέλος, οι κορυφές 693 cm^{-1} και 459 cm^{-1} αντιστοιχούν στον δεσμό Mg – O.



Εικόνα 7. 10: Φάσμα FT-IR κονιάματος ποζολάνης.

Η μελέτη με το SEM (Scanning Electron Microscope) του ποζολανικού κονιάματος έδωσε εικόνες του δείγματος. Στις Εικόνες 12 – 15 του Παραρτήματος φαίνονται τα προϊόντα των αντιδράσεων ενυδάτωσης και τα αδρανή του κονιάματος. Στο κονίαμα υπάρχει βρουσίτης, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRD. Επιπλέον, στη μάζα του συνδετικού υλικού υπάρχουν σημεία στα οποία το ποζολανικό υλικό έχει αντιδράσει με τη καυστική μαγνησία κατά την ενυδάτωση. Τέλος, υπάρχουν σημεία στα οποία εμφανίζονται άμορφες φάσεις Mg – Al – OH ή H_2O και Mg – Si – O, τα οποία είναι προϊόντα των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Ο βρουσίτης, το αντιδράσαν ποζολανικό υλικό και οι άμορφες φάσεις προσδίδουν αντοχές στο κονίαμα.

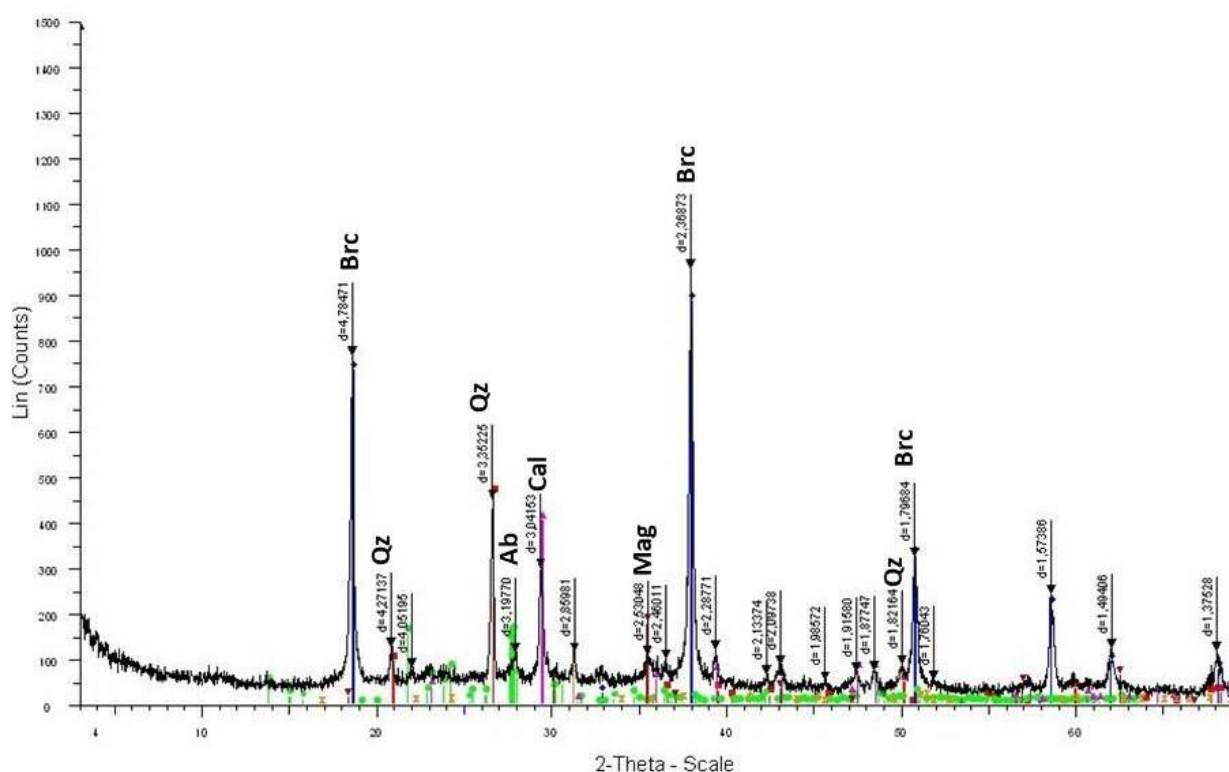
7.3 Χαρακτηρισμός κονιαμάτων Ιπτάμενης Τέφρας

Στην παρούσα διπλωματική έγινε χρήση ιπτάμενων τεφρών προερχόμενες από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας. Παρακάτω γίνεται χαρακτηρισμός και των δύο τύπων. Πρώτα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και στη συνέχεια τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας.

7.3.1 Κονιάματα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

Το κονιάμα που παρουσίασε τις μεγαλύτερες αντοχές, εξετάστηκε στη συνέχεια με τις αναλυτικές μεθόδους XRD, SEM, TG/DTG/DTA, FT-IR και με Οπτική Μικροσκοπία.

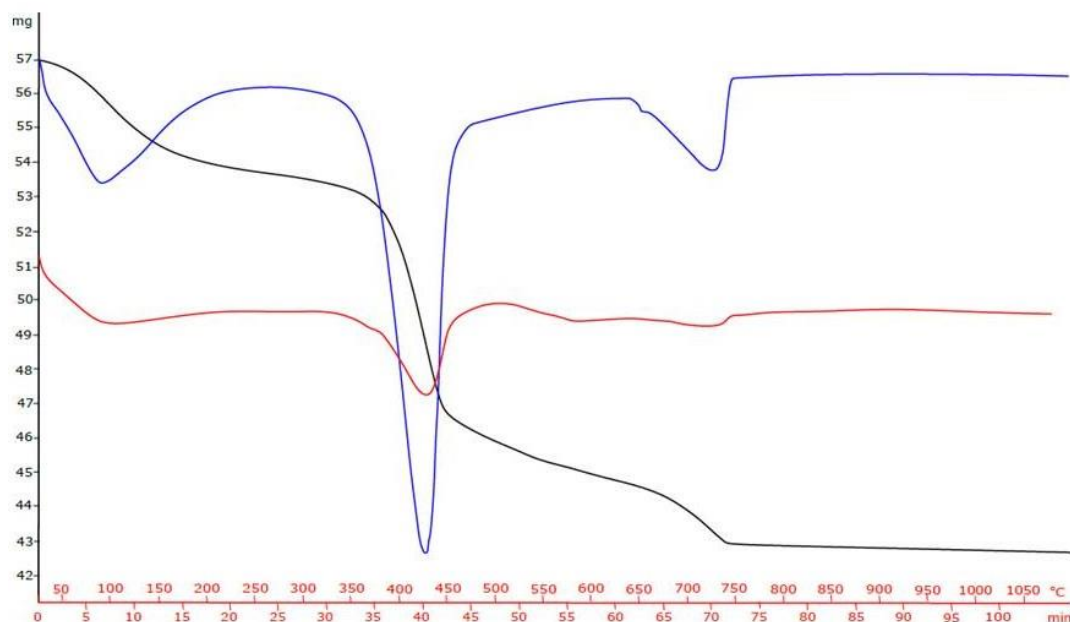
Αρχικά το κονιάμα εξετάστηκε με τη μέθοδο XRD (Εικόνα 7.11) . Οι κύριες φάσεις που βρέθηκαν ήταν ο χαλαζίας (SiO_2), ο βρουσίτης ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), ο αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ο ασβεστίτης (CaCO_3) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4).



Εικόνα 7. 11: Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιαματος «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

Εν συνεχεία, το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης εξετάστηκε με οπτική μικροσκοπία. Για την ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν αναλυτής και πολωτής. Στις Εικόνες 7 – 11 του Παραρτήματος φαίνονται τα αδρανή (πρότυπη άμμος) και η συνδετική ουσία (binder). Η συνδετική ουσία είναι ο βρουσίτης ενώ τα μαύρα σημεία που φαίνονται είναι οξειδία του σιδήρου που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα. Όπως το ποζολανικό κονίαμα, το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης χαρακτηρίζεται από υψηλό, ανοιχτό πορώδες. Ωστόσο, δεν φαίνεται να υπάρχει ομοιογένεια του συνδετικού υλικού.

Το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης υποβλήθηκε σε θερμική ανάλυση (Εικόνα 7.12). Έως τους 250°C έχει εξατμιστεί το 5,4% του βάρους του δείγματος, το οποίο αντιστοιχεί στην υγρασία του δείγματος. Στο εύρος 250 - 500 °C χάνεται το 13,5% του αρχικού βάρους, που αντιστοιχεί στα υδροξύλια του βρουσίτη και του άμορφης υλικού που περιέχει η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης. Τέλος, στο εύρος 500 – 850 °C χάνεται το 5,2% του αρχικού βάρους, που αντιστοιχεί στην εξάτμιση της ανθρακικής ρίζας του νεσκεχονίτη, του ασβεστίτη και του δολομίτη. Όπως φαίνεται από την καμπύλη DTA όλες οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες.

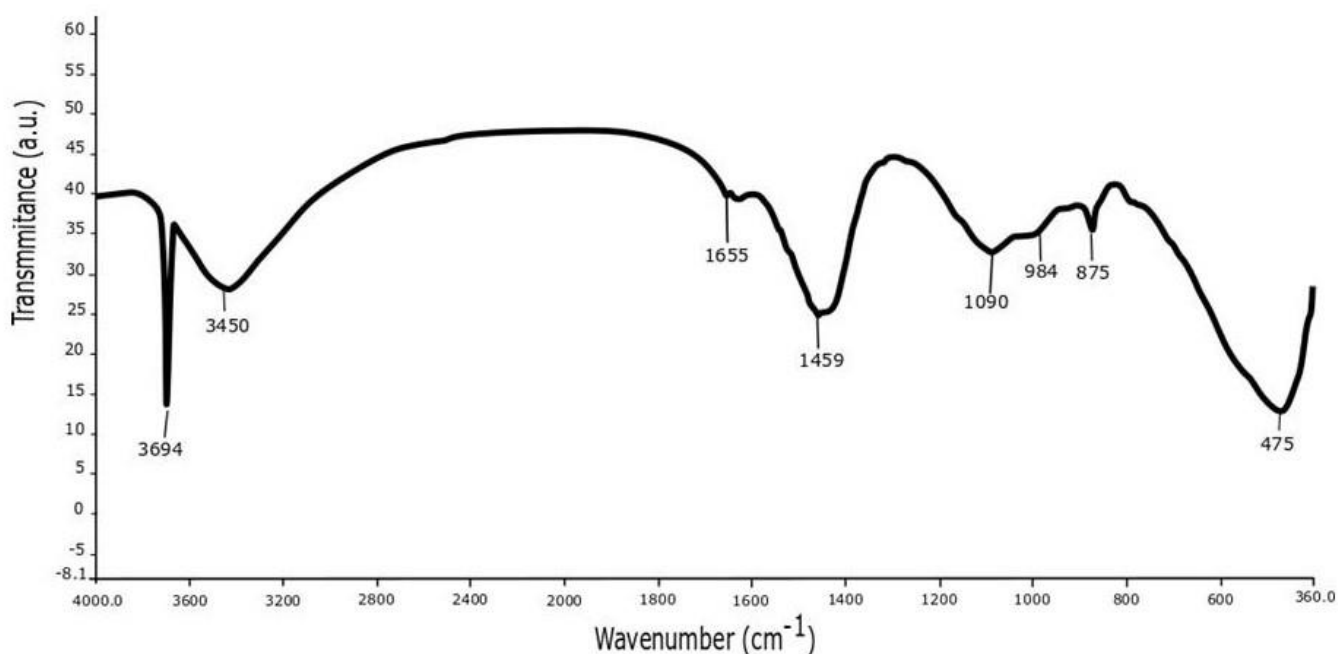


Εικόνα 7. 12: Θερμική ανάλυση κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

TG: μαύρη καμπύλη, DTG: μπλέ καμπύλη, DTA: κόκκινη καμπύλη

Η ανάλυση FT-IR των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας έδωσε αντίστοιχους κυματάριθμους με τα κονιάματα ποζολάνης (Εικόνα 7.13). Στα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης εμφανίζονται οι κορυφές 3694 cm^{-1} και 1655 cm^{-1} , οι οποίες αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης και κάμψης του υδροξυλίου O-H αντιστοίχως. Στο εύρος $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η κορυφή 3450 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στον εφελκυσμό δόνησης των μορίων του νερού H-O-H.

Οι κορυφές 1459 cm^{-1} και 875 cm^{-1} αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης και στον εφελκυσμό κάμψης της ανθρακικής ρίζας CO_3^{2-} . Στο εύρος $1124 - 1087\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η κορυφή 1090 cm^{-1} που αντιστοιχεί στον εφελκυσμό δόνησης του δεσμού C-O. Η κορυφή 475 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό Mg-O.



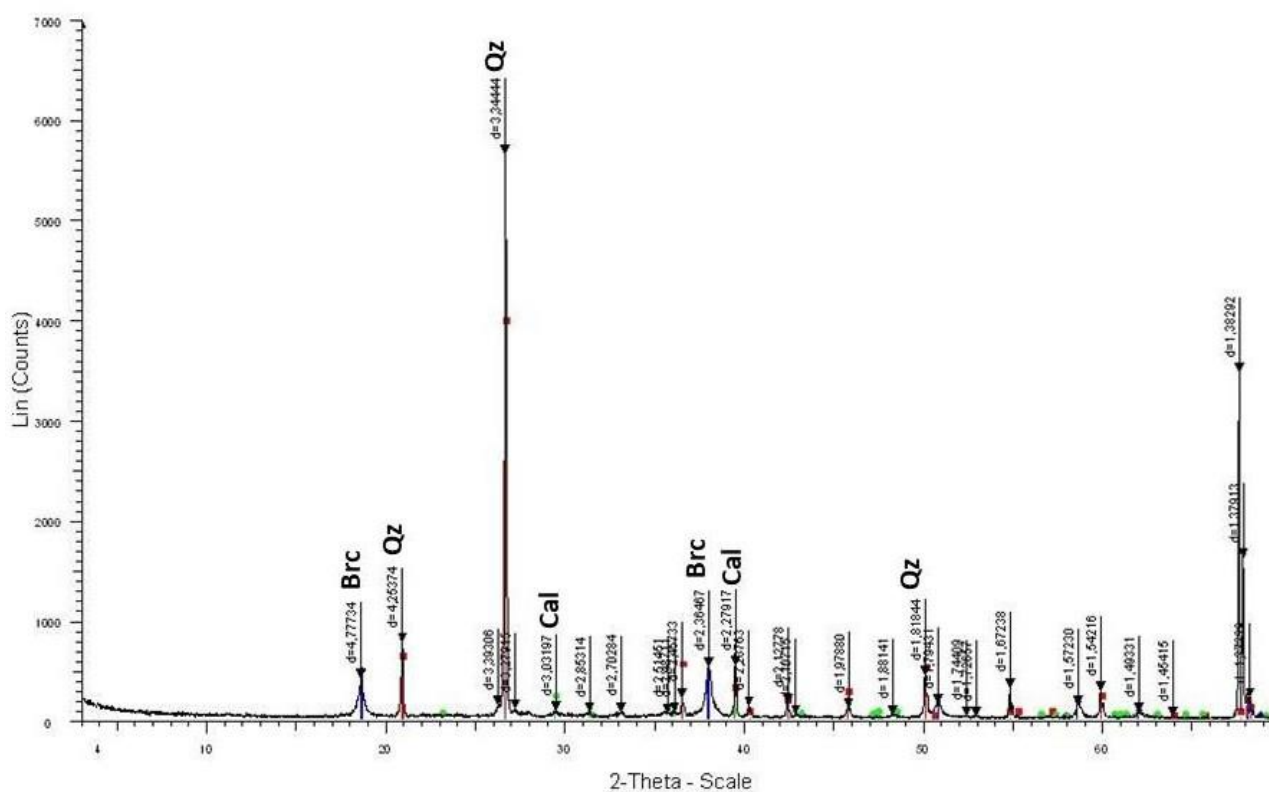
Εικόνα 7. 13: Φάσμα FT-IR κονιαματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

Η μελέτη με το SEM (Scanning Electron Microscope) του κονιαματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης έδωσε εικόνες του δείγματος. Στις Εικόνες 16 – 19 του Παραρτήματος φαίνονται τα προϊόντα των αντιδράσεων ενυδάτωσης και τα αδρανή του κονιαματος. Το κονίαμα περιέχει βρουσίτη, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRD. Σε αντίθεση με το ποζολανικό κονίαμα, το υλικό της ιπτάμενης τέφρας δεν έχει αντιδράσει με το νερό ή με τη καυστική

μαγνησία και έχει παραμείνει ως έχει. Σε κάποια σημεία του συνδετικού υλικού φαίνονται άστριοι ενώ σε άλλα φαίνονται κάποιες άμορφες φάσεις. Οι αντοχές του κονιάματος οφείλονται στον βρουσίτη και τις άμορφες φάσεις που έχουν σχηματιστεί. Τα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης έπιασαν μικρότερες αντοχές διότι το υλικό της ιπτάμενης τέφρας δεν αντέδρασε μέσα στα κονιάματα.

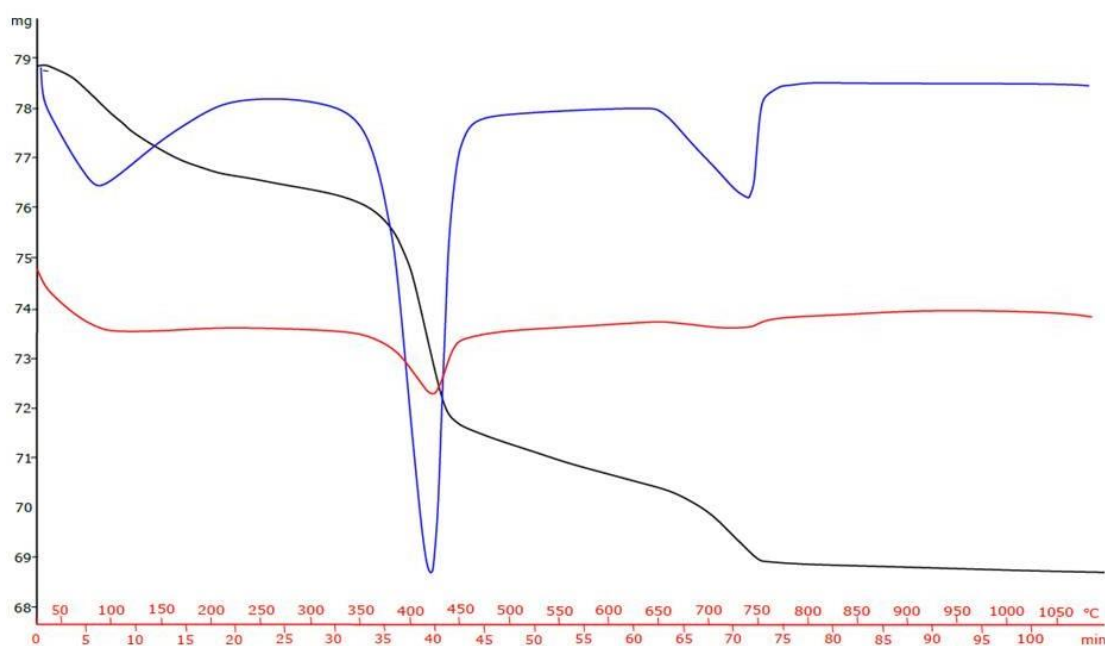
7.3.2 Κονιάματα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας

Το κονίαμα «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας εξετάστηκε με τη μέθοδο XRD (Εικόνα 7.14). Οι κύριες φάσεις που βρέθηκαν ήταν ο χαλαζίας (SiO_2), ο βρουσίτης ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) και ο ασβεσίτης (CaCO_3).



Εικόνα 7. 14: Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιάματος «πράσινου» τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.

Το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας εξετάστηκε με θερμική ανάλυση (Εικόνα 7.15). Έως τους 250°C έχει εξατμιστεί το 2,8% του βάρους του δείγματος, το οποίο αντιστοιχεί στο περιεχόμενο νερό. Στο εύρος 250 - 500 °C χάνεται το 6,5% του αρχικού βάρους, που αντιστοιχεί στα υδροξύλια του βρουσίτη και του πορτλανδίτη. Τέλος, στο εύρος 500 – 850 °C χάνεται το 3,1% του αρχικού βάρους, που αντιστοιχεί στην εξάτμιση της ανθρακικής ρίζας του νεσκεχονίτη και του ασβεστίτη. Σύμφωνα με την καμπύλη DTA όλες οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες.

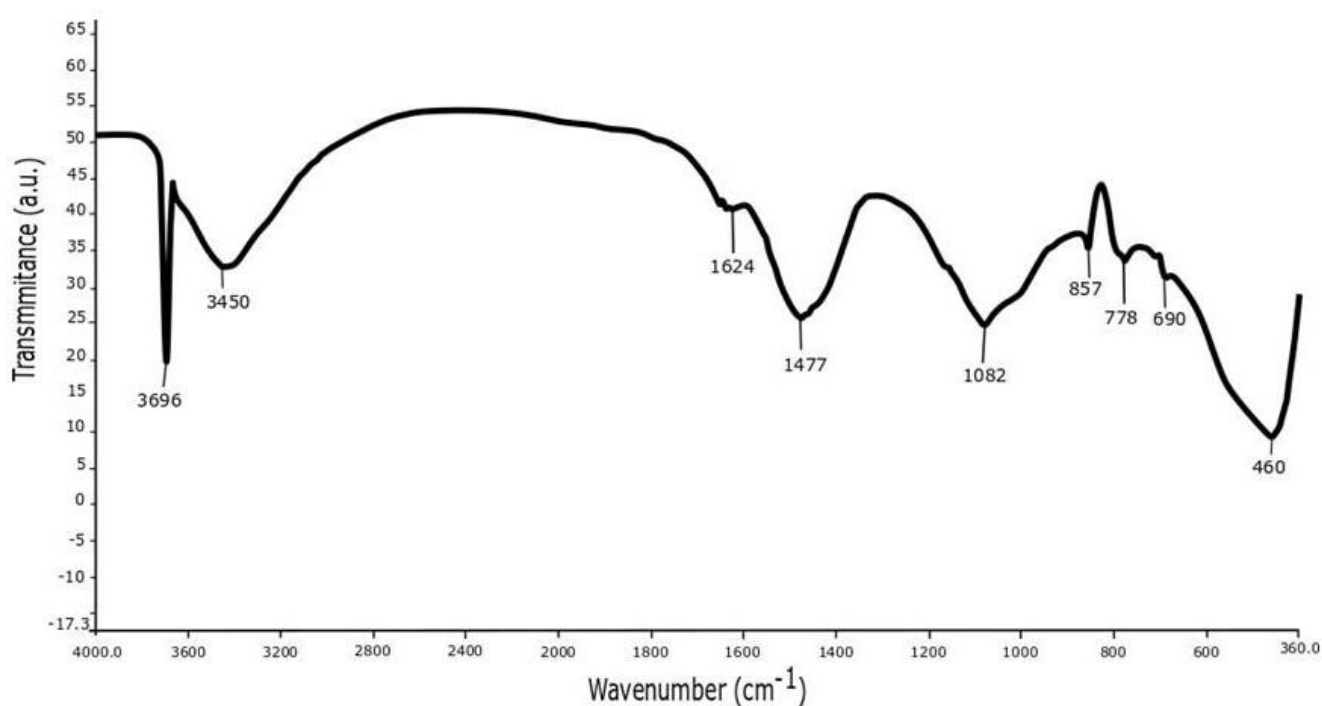


Εικόνα 7. 15: Θερμική ανάλυση κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.

TG: μαύρη καμπύλη, DTG: μπλέ καμπύλη, DTA: κόκκινη καμπύλη

Τέλος, το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας εξετάστηκε με τη μέθοδο FT-IR. Στην Εικόνα 7.16 εμφανίζονται οι κορυφές 3696 cm^{-1} και 1624 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης του υδροξυλίου O-H. Στο εύρος $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η κορυφή 3450 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στον εφελκυσμό δόνησης των μορίων του νερού H-O-H.

Στα εύρη $1480 - 1420\text{ cm}^{-1}$ και $1082 - 1050\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι κορυφές 1477 cm^{-1} και 1082 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης της ανθρακικής ρίζας CO_3^{2-} και στο εύρος $880 - 800\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η κορυφή 857 cm^{-1} του εφελκυσμού κάμψης της ανθρακικής ρίζας CO_3^{2-} . Οι κορυφές 690 cm^{-1} και 460 cm^{-1} αντιστοιχούν στον δεσμό Mg - O.



Εικόνα 7. 16: Φάσμα FT-IR κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας.

8 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των μονοαξονικών θλίψεων δείχνουν πως τα κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων με φυσική ποζολάνη έχουν μεγαλύτερες αντοχές από τα αντίστοιχα κονιάματα ιπτάμενων τεφρών. Το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας αστόχησε στα 2MPa, το οποίο σημαίνει πως οι πρώτες ύλες δεν αντέδρασαν μεταξύ τους και οι αντιδράσεις ενυδάτωσης ήταν περιορισμένες σε αυτό. Τα ποζολανικά κονιάματα έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη, γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως στις ιδιότητες των πρώτων υλών, οι οποίες ενυδατώθηκαν ικανοποιητικά με αποτέλεσμα την πήξη και την σκλήρυνση των κονιαμάτων.

Οι αναλύσεις XRD της φυσικής ποζολάνης και της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης δείχνουν πως περιέχουν αμφοτέρως ποσότητα άμορφου υλικού. Το άμορφο υλικό ήταν ένας παράγοντας ο οποίος βοήθησε τα κονιάματα να ενυδατωθούν καλύτερα και να αποκτήσουν αντοχές. Αντιθέτως, η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας φαίνεται να μην έχει άμορφο υλικό, γεγονός το οποίο συνέβαλε στο να μην αποκτήσει ικανοποιητικές αντοχές το αντίστοιχο κονίαμα.

Βάσει των αναλύσεων XRD, σε όλα τα κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων εντοπίζονται ο χαλαζίας και ο βρουσίτης. Η ύπαρξη του χαλαζία οφείλεται κυρίως στην πρότυπη άμμο, η οποία αποτελείται από χαλαζιακό υλικό. Ο βρουσίτης είναι το κύριο προϊόν της ενυδάτωσης των «πράσινων» τσιμέντων που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας. Οι επιπλέον φάσεις που εμφανίζονται οφείλονται στη χημική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν.

Από τις αναλύσεις XRF των πρώτων υλών παρατηρείται πως η φυσική ποζολάνη και οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν μεγάλα ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου. Κατά την ενυδάτωση, όταν ο λόγος CaO/SiO_2 είναι μεγαλύτερος του 2, τότε το CaO αντιδρά με το SiO_2 δίνοντας τις φάσεις Ca_2SiO_4 και Ca_3SiO_5 . Αν οι παραπάνω φάσεις σχηματιστούν είναι δυνατόν να ενυδατωθούν, γεγονός το οποίο επηρεάζει την ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας. Όταν ο λόγος CaO/SiO_2 είναι μικρότερος του 2 τότε είναι πιθανό να σχηματιστούν φάσεις οι οποίες όμως δεν ενυδατώνονται, συνεπώς δεν επηρεάζουν την περαιτέρω ενυδάτωση του MgO (Duran, 2011).

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRF των πρώτων υλών υπολογίζεται ο λόγος CaO/SiO₂ (Πίνακας 8.1). Τα κονιαματα φυσικής ποζολάνης και ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης έχουν λόγο CaO/SiO₂ μικρότερο του 2, δηλαδή η ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας δεν έχει επηρεαστεί. Ωστόσο, το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας έχει CaO/SiO₂ = 6,16, το οποίο υποδεικνύει πως η ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας έχει επηρεαστεί, οπότε οι αντοχές του κονιάματος αναμένεται να είναι μειωμένες, όπως και απεδείχθη από την μονοαξονική δοκιμή.

Πίνακας 8. 1: Λόγος CaO/SiO₂ για κάθε τύπο κονιάματος

	FA_M (%)	FA_P (%)	Pozzolan (%)
CaO	23,02	60,06	1,20
SiO ₂	34,91	9,75	68,38
CaO/SiO ₂	0,66	6,16	0,2

Από την ανάλυση TG (Πίνακας 8.2) εξήχθησαν συμπεράσματα για την ενυδάτωση σε κάθε τύπο κονιάματος. Τα κονιάματα φυσικής ποζολάνης φαίνεται να έχουν ενυδατωθεί επαρκώς, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας εξατμίζονται αρχικά το νερό, το οποίο βρίσκεται στον νεσκεχονίτη και στο άμορφο ποζολανικό υλικό, και στη συνέχεια τα υδροξύλια του βρουσίτη.

Αντιθέτως, τα κονιάματα ιπτάμενων τεφρών έχουν μειωμένες αντοχές διότι απαιτήθηκε παραπάνω νερό κατά τη σύνθεσή τους. Επιπλέον, ενυδατώθηκε το οξείδιο του μαγνησίου δίνοντας βρουσίτη, με αποτέλεσμα να μην αντιδράσει η ιπτάμενη τέφρα, κάτι το οποίο φαίνεται και στις αναλύσεις SEM. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης όλων των κονιαμάτων αποδεικνύουν πως η ανθρακική ρίζα η οποία έχει εισαχθεί μέσω του νεσκεχονίτη στα κονιάματα είναι σταθερή, συνεπώς το CO₂ έχει αδρανοποιηθεί μέσα στα κονιάματα.

Πίνακας 8. 2: Συγκριτικός πίνακας ποσοστών μάζας των κονιαμάτων που εξατμίζεται κατά τη θερμική ανάλυση.

Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)	Reference Sample (%)	Φυσική Ποζολάνη Poz_Cem (%)	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης FAC_M (%)	Ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας FAC_P (%)	Χαρακτηρισμός ποσοστού αλλαγής μάζας
25 – 250	10	3,5	5,4	2,8	H ₂ O
250 – 500	15	6,6	13,5	6,5	OH ⁻
500 – 850	2,25	1,3	5,2	3,4	CO ₃ ²⁻
LOI	27,25	11,4	24,1	12,7	

Ο Πίνακας 8.3 καταγράφει τους κυματάριθμους της ανάλυσης FT-IR οι οποίοι εμφανίζονται στα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας (Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας) και ποζολάνης και σε κονίαμα «πράσινου» τσιμέντου χωρίς πρόσθετο υλικό. Οι κυματάριθμοι είναι κοινοί σχεδόν σε όλα τα κονιάματα και υποδεικνύουν την ύπαρξη του υδροξυλίου O-H και της ανθρακικής ρίζας CO₃²⁻. Η ανθρακική ρίζα περιέχεται στο κυρίως νεσκεχονίτη και στα κονιάματα ιπτάμενων τεφρών στον ασβεστίτη και τον δολομίτη.

Οι κυματάριθμοι του εύρους 3700 – 3584 cm⁻¹ αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης του υδροξυλίου. Η εμφάνιση κορυφών σε αυτό το εύρος αποδίδεται στο υδροξύλιο το οποίο βρίσκεται στη δομή του Mg(OH)₂ (Zhang, 2012, Walling, 2016). Οι κορυφές που εμφανίζονται στο εύρος 3550 – 3200 cm⁻¹ αντιστοιχούν στον εφελκυσμό δόνησης των μορίων του νερού. Οι αναλύσεις FT-IR των κονιαμάτων έδωσαν κορυφές σε όλα τα παραπάνω εύρη.

Οι κυματάριθμοι που καταγράφονται στα κονιάματα φυσικής ποζολάνης και ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας στα εύρη 3550 – 3200 cm⁻¹ και 1660 – 1600 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε υδροξύλια τα οποία οφείλονται στον κυρίως βρουσίτη (Walling, 2016). Στο κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης εμφανίζεται η κορυφή 1655 cm⁻¹ η οποία αντιστοιχεί στον εφελκυσμό κάμψης του υδροξυλίου του βρουσίτη.

Ο εφελκυσμός δόνησης της ανθρακικής ρίζας CO₃²⁻ εμφανίζεται στο εύρος 1500 – 1300 cm⁻¹. Στα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας ο αντισυμμετρικός εφελκυσμός

δόνησης του CO_3^{2-} εμφανίζεται στις κορυφές 1459 cm^{-1} (Μεγαλόπολης) και 1477 cm^{-1} (Πτολεμαΐδας), ενώ στο κονίαμα ποζολάνης εμφανίζεται στην κορυφή 1422 cm^{-1} . Ακόμη, τα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας έδωσαν κορυφές στο εύρος $880 - 800 \text{ cm}^{-1}$ οι οποίες αντιστοιχούν στον εφελκυσμό κάμψης του CO_3^{2-} . Ο εφελκυσμός δόνησης του δεσμού C-O εμφανίζεται στα εύρη $1210 - 1163 \text{ cm}^{-1}$ και $1085 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. Στο πρώτο εύρος εμφανίζεται ο κυματάρηθος 1174 cm^{-1} στο ποζολανικό κονίαμα, ενώ όλα τα κονιάματα έδωσαν κορυφές στο δεύτερο εύρος. Τέλος, οι κυματάρηθοι οι οποίοι εμφανίζονται στο εύρος $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στον δεσμό Mg-O και εμφανίζονται σε όλα τα κονιάματα.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε όλα τα κονιάματα εμφανίζονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στην ανθρακική ρίζα (Πίνακας 8.3). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως το CO_2 , το οποίο είχε εισαχθεί στο κονίαμα μέσω του νεσκεχονίτη, συνεχίζει να υπάρχει μετά το πέρας των αντιδράσεων ενυδάτωσης των τσιμέντων με τη μορφή της ανθρακικής ρίζας. Το CO_2 έχει αδρανοποιηθεί μέσα στα κονιάματα, γεγονός το οποίο φάνηκε και στη θερμική ανάλυση. Συνεπώς, η αποθήκευση του CO_2 σε κονιάματα φυσικών ποζολανών ή ιπτάμενης τέφρας είναι εφικτή και ασφαλής.

Στις τρισδιάστατες εικόνες του SEM φαίνεται πως οι πρώτες ύλες των ποζολανικών κονιαμάτων αντέδρασαν μεταξύ τους κατά την ενυδάτωση, κάτι το οποίο δεν συνέβη στα κονιάματα ιπτάμενων τεφρών. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται και στο μέγεθος των κόκκων του υλικού της ιπτάμενης τέφρας, το οποίο στις εικόνες του SEM φαίνεται να είναι μεγάλο. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με τα συστατικά των πρώτων υλών είχε ως αποτέλεσμα τις μειωμένες αντοχές των κονιαμάτων ιπτάμενων τεφρών, με το κονίαμα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας να αστοχεί πλήρως.

Πίνακας 8. 3: Συγκριτικός πίνακας κυματαρίθμων των φασμάτων FT-IR κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων.

Reference Sample (cm ⁻¹)	Φυσική ποζολάνη Poz_Cem (cm ⁻¹)	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης FAC_M (cm ⁻¹)	Ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας FAC_P (cm ⁻¹)	Χαρακτηρισμός
3700	3700	3694	3696	εφελκυσμός δόνησης O – H
3437	3425	3450	3449	εφελκυσμός δόνησης O – H
-	-	1655	-	εφελκυσμός κάμψης O – H
1626	1624	-	1624	εφελκυσμός δόνησης O – H
-	-	1459	1477	εφελκυσμός δόνησης CO ₃ ²⁻
1428	1422	-	-	εφελκυσμός δόνησης CO ₃ ²⁻
1168	1174	-	-	εφελκυσμός δόνησης C – O
1081	1083	1090	1082	εφελκυσμός δόνησης C – O
874	-	875	857	εφελκυσμός κάμψης CO ₃ ²⁻
692	693	-	690	Mg – O
458	459	475	460	Mg – O

9 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των προϊόντων που συντέθηκαν στο εργαστήριο δίνουν ποικίλες πληροφορίες για

- την καταλληλότητα του συνθετικού νεσκεχονίτη ως μέσο αποθήκευσης του CO₂
- την ικανότητα των κονιαμάτων «πράσινων τσιμέντων» να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά

9.1 Νεσκεχονίτης, μέσο αποθήκευσης CO₂

Ένας από τους στόχους της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το 2030 είναι η μείωση των εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου κατά 40% (σε σχέση με τις εκλυθείσες ποσότητες το 1990). Η μείωση των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα απαιτεί μεγάλες επενδύσεις από την Ένωση, τα κράτη, τις βιομηχανίες και τις επιχειρήσεις για την εφαρμογή των υπάρχοντων Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΤΔ) και την εύρεση νέων τεχνολογιών. Ωστόσο, η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου και κυρίως του CO₂ είναι αναπόφευκτη, έστω και αν μειωθούν δραστικά οι ποσότητες που θα εκλύονται στην ατμόσφαιρα ετησίως την επόμενη δεκαετία.

Η ανάγκη για δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ έχει στρέψει την επιστημονική κοινότητα στην εφαρμογή και βελτιστοποίηση μεθόδων διαχωρισμού του CO₂ από άλλα αερία των βιομηχανιών. Οι μέθοδοι διαχωρισμού είναι ακριβές και απαιτούν μεγάλες εγκαταστάσεις για την προσωρινή αποθήκευση του CO₂. Επιπλέον, η έρευνα εστιάζεται στην εύρεση μεθόδων για μόνιμη αποθήκευση του CO₂. Η μέθοδος αποθήκευσης η οποία αυτή τη στιγμή εφαρμόζεται είναι η αποθήκευση του CO₂ σε γεωλογικούς ταμιευτήρες, σε έγκοιλα, σε βαθύς υδροφόρους ορίζοντες και σε εξαντλημένους ταμιευτήρες φυσικού αερίου και πετρελαίου. Παράδειγμα εφαρμογής αυτής της μεθόδου στην Ευρώπη είναι η έγχυση περίπου 0,85 εκατομμυρίων τόνων CO₂ ετησίως σε υποθαλάσσιο ταμιευτήρα στην περιοχή εκμετάλλευσης του κοιτάσματος φυσικού αερίου Sleipner στη Βόρειο Θάλασσα στα χωρικά ύδατα της Νορβηγίας (Torp, 2004).

Παρ' όλα αυτά, σήμερα δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα ως προς την ασφάλεια της αποθήκευσης του CO₂ σε γεωλογικούς σχηματισμούς. Ο κίνδυνος της διαφυγής του αερίου από τους ταμιευτήρες είναι καθοριστικός παράγων για την εφαρμογή της εν λόγω μεθόδου αποθήκευσης. Ακόμη, η σταθερότητα του CO₂ και συμπεριφορά του αερίου και των πετρωμάτων με το πέρασμα των ετών είναι απρόβλεπτη, ενώ πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η τεκτονική και η σεισμική δραστηριότητα εκάστοτε περιοχής. Η διαδικασία για την αποθήκευση του CO₂ σε γεωλογικούς ταμιευτήρες απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας, καθώς το αέριο θα πρέπει να βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση για να μεταφερθεί και να εισαχθεί στην κοιλότητα. Επιπλέον, η ποσότητα του CO₂ που μπορεί να αποθηκευτεί σε μεγάλα βάθη είναι πεπερασμένη. Η ορυκτοποίηση του CO₂ in situ είναι μη αποδοτική μέθοδος λόγω του μεγάλου χρόνου που απαιτεί αυτή η διαδικασία. Έστω και αν οι πιθανότητες ενός ατυχήματος μειωθούν τα επόμενα χρόνια (λόγω καλύτερης πρόβλεψης της συμπεριφοράς του συστήματος), εν τούτοις το οικονομικό κόστος μεταφοράς του CO₂ και της αποθήκευσης σε γεωλογικούς σχηματισμούς πιθανόν να συνεχίσει να είναι ένα εμπόδιο για την υλοποίηση αυτού του έργου.

Συμπερασματικά, η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ δεν μπορεί να επιτευχθεί αν οι μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν δεν είναι αποδοτικές, χαμηλού ενεργειακού κόστους, ασφαλείς και βιώσιμες. Η αποθήκευση του CO₂ με ορυκτοποίηση αυτού εργαστηριακά είναι μια καινοτόμος μέθοδος με συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι της αποθήκευσης σε γεωλογικούς ταμιευτήρες. Η ορυκτοποίηση ικανοποιεί σε μεγάλο βαθμό τις απαιτήσεις για ασφάλεια, βιωσιμότητα, αποδοτικότητα και χαμηλό ενεργειακό κόστος αποθήκευσης του CO₂.

Η εργαστηριακή σύνθεση μαγνησιούχων ανθρακικών ορυκτών είναι μια από τις προτεινόμενες μεθόδους δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂. Μπορούν να συντεθούν με χρήση πολλαπλών πρώτων υλών οι οποίες πρέπει να περιέχουν σε μεγάλες ποσότητες μαγνήσιο και ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες. Ο νεσκεχονίτης (Mg(HCO₃)OH·2H₂O) είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία έως 40°C.

Πίνακας 9. 1: Περιεκτικότητα επι τοις εκατό νεσκεχονίτη σε οξείδια

Ενώσεις	Ποσοστό (%)
MgO	29,13
CO ₂	31,81
H ₂ O	39,06

Η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι απλή, καθώς δεν απαιτεί πολύπλοκη πειραματική διάταξη. Οι αντιδράσεις σύνθεσής του ανεξαρτήτως των αντιδρώντων που χρησιμοποιούνται είναι αυθόρμητες και γρήγορες. Ως πρώτη ύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας αέριο CO₂. Αυτό σημαίνει πως το CO₂ των απαερίων μιας βιομηχανικής μονάδας από τη στιγμή που διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα απαέρια μπορεί να ενσωματωθεί απευθείας σε ένα προϊόν (νεσκεχονίτης), χωρίς να απαιτείται προσωρινή αποθήκευσή του. Η περιεκτικότητα του νεσκεχονίτη σε CO₂ υπερβαίνει το 30% (Πίνακας 9.1), δηλαδή σε κάθε 1t νεσκεχονίτη που συντίθενται περιέχονται 318kg CO₂. Επιπλέον, η πηγή του απαιτούμενου μαγνησίου μπορεί να είναι αλατούχα παραπροϊόντα, απόβλητα αφαλάτωσης ή παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου. Αυτό συνεπάγεται εκμετάλλευση των αλατούχων αποβλήτων, τα οποία θα έπρεπε να αποθεθούν και τα οποία θα επιβάρυναν περαιτέρω το περιβάλλον, και μείωση εξόρυξης πρώτων υλών (κοιτάσματα μαγνησίτη, σερπεντίνη κ.ά.) για την λήψη μαγνησίου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων για τον χαρακτηρισμό του, ο συνθετικός νεσκεχονίτης είναι ένα ιδανικό μέσο αποθήκευσης του CO₂. Η ορυκτοποίηση του CO₂ με σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι αποδοτική διότι περιέχει μεγάλο ποσοστό άνθρακα, είναι εύκολη, γρήγορη και δεν απαιτεί πολύπλοκη πειραματική διάταξη. Η σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι ενεργειακά φιλική προς το περιβάλλον διότι δεν απαιτεί παροχή θερμικής ενέργειας ενώ απαιτείται σχετικά μικρή ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας. Η σταθερότητά του σε συνθήκες περιβάλλοντος τον καθιστά ασφαλή ως προς τη μη διαρροή του CO₂, συνεπώς είναι μια βιώσιμη και φθηνή μέθοδος αποθήκευσης του CO₂. Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα το οποίο ενισχύει τη σύνθεση νεσκεχονίτη έναντι άλλων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου για την αποθήκευση του CO₂ είναι το

γεγονός πως το ορυκτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία και σε περίπτωση απόθεσής του ως απόβλητο δεν ενέχει περιβαλλοντικούς κινδύνους.

9.2 «Πράσινα» τσιμέντα ως δομικά υλικά

Η σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστική μαγνησίας έχει συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι του Τσιμέντου Πόρτλαντ. Ωστόσο, η εν δυνάμει παραγωγή τους μέσα στα επόμενα χρόνια απαιτεί μια πρακτική εφαρμογή αυτών. Παρακάτω προτείνεται η χρήση των «πράσινων» τσιμέντων ως δομικό υλικό.

Δομικά υλικά είναι τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστεί και να τεθεί σε λειτουργία ένα τεχνικό έργο (Μοροπούλου κ.ά., 2014). Σε αυτά συγκαταλέγονται το τσιμέντο, το σκυρόδεμα, ο χάλυβας, τα κεραμικά υλικά (τούβλα, κεραμικά πλακίδια κ.ά), η ύαλος και πολλά φυσικά υλικά (αδρανή υλικά, ξυλεία κ.ά.). Το τσιμέντο και το σκυρόδεμα είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά μαζί με τον χάλυβα, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον οπλισμό των κατασκευών.

Το τσιμέντο αποτελεί πρώτη ύλη των δομικών κονιαμάτων. Δομική κονία ονομάζεται το μίγμα ενός ή περισσοτέρων συνδετικών υλικών, αδρανών, νερού και μερικές φορές και ειδικών προσθέτων, που εφαρμόζεται ως συνδετικό-συγκολλητικό μεταξύ των δομικών στοιχείων (τούβλων, τσιμεντολίθων, ελαφροβαρών στοιχείων κτλ), στην τοιχοποιία (ΤΕΕ). Ως συνδετικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθούν το τσιμέντο, η άσβεστος ή μίγμα τους. Οι δομικές κονίες οι οποίες περιέχουν ως συνδετική ύλη τσιμέντο ονομάζονται τσιμεντοκονιάματα.

Τα τσιμεντοκονιάματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή φέροντων τοίχων (Καραντώνη, 2012). Για την τοιχοποιία δεν υπάρχουν ελληνικές προδιαγραφές, ωστόσο ο γερμανικός κανονισμός DIN 1053 (Πίνακας 9.2), ο ευρωπαϊκός κανονισμός EN 998-2 (Πίνακας 9.3) και ο αμερικανικός κανονισμός ASTM C-270 (Πίνακας 9.4) προτείνουν συνιστώμενες αναλογίες των συστατικών των κονιαμάτων και προσδιορίζουν τις ελάχιστες προϋποθέσεις για τη χρήση ενός τσιμεντοκονιάματος στην τοιχοποιία.

Πίνακας 9. 2: Αναλογία κατ'όγκον υλικών κονιαμάτων κατά DIN 1053.

MI: ασβεστοκονίαμα, MII: τσιμεντοασβεστοκονίαμα, MIII: τσιμεντοκονίαμα

Αναλογία κατ'όγκον						
Ομάδα Κονιάματος	Τσιμέντο	Άσβεστος			Υπερ- υδραυλική άσβεστος	Άμμος (φυσική)
		Πολτός	Υδράσβεστος	Υδραυλική άσβεστος		
MI		1				3,5
			1		1	3 3
MII	1	1,5	2		1	8
	1					8 3
MIII	1					4

Πίνακας 9. 3: Αναλογία κατ'όγκον υλικών κονιαμάτων κατά EN 998-2.

Ποιότητα Κονιάματος	Χαρακτηριστική Θλιπτική Αντοχή (MPa)	Κατ'όγκον αναλογία		
		Τσιμέντο	Άσβεστος	Άμμος
M 2.5	2,5	1	3	9
M 5	5,0	1	2	6
M 10	10,0	1	0,5	5
M 20	20,0	1	-	3

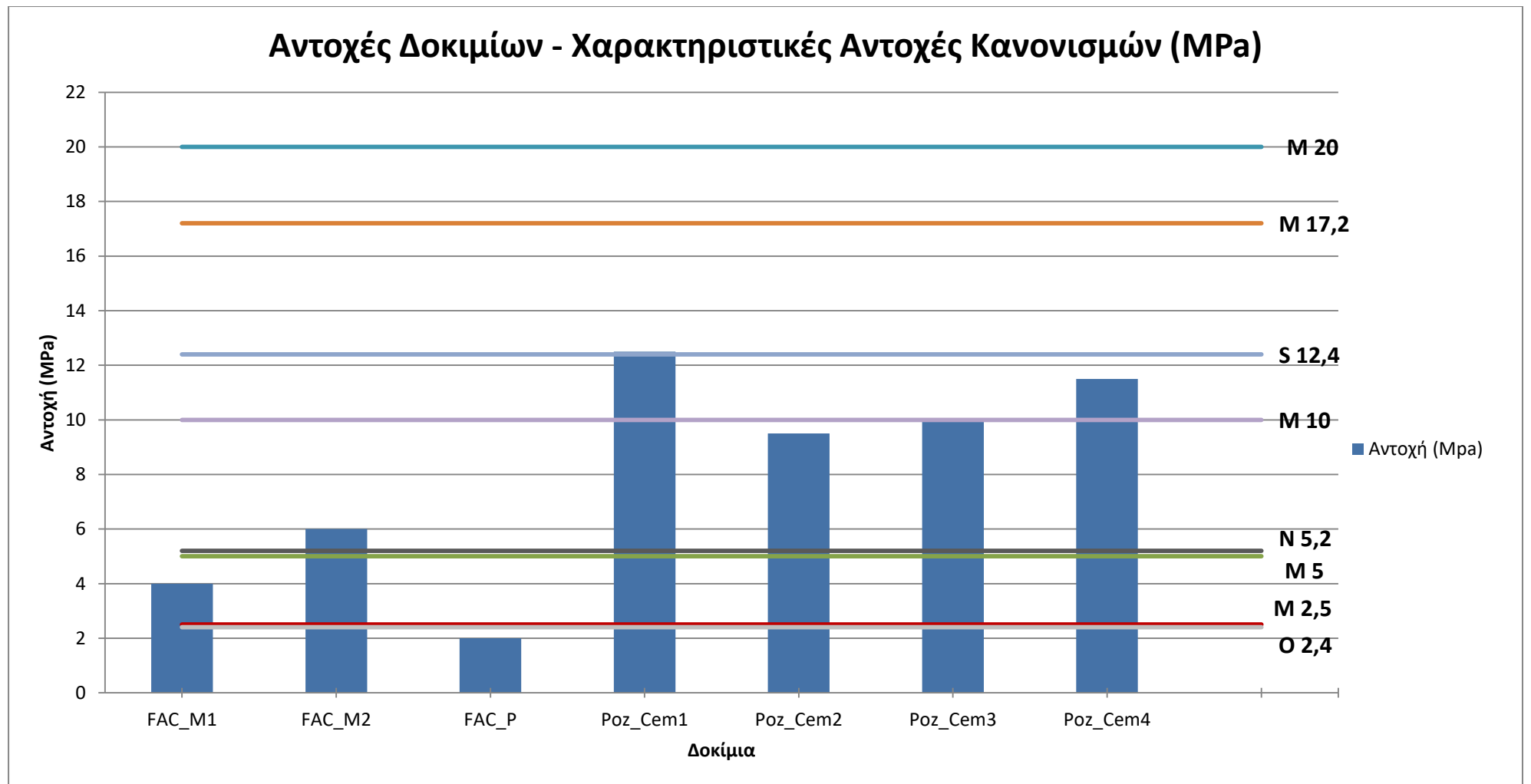
Πίνακας 9. 4: Αναλογία κατ'όγκον υλικών κονιαμάτων κατά ASTM C-270.

Κονίαμα	Τύπος	Κατ'όγκον αναλογία					Ελάχιστη Μέση Θλιπτική αντοχή (MPa)	
		Τσιμέντο Portland ή μείγμα	Τσιμέντο τοιχοποιίας			Άσβεστος		Άμμος
			M	S	N			
Τσιμεντο-ασβεστο-κονίαμα	M	1				0,25	2,25 – 3	17,2
	S	1				0,25-0,50	φορές τον	12,4
	N	1				0,50-1,25	όγκο των	5,2
	O	1				1,25-2,5	υπολοίπων	2,4
Τσιμέντο τοιχοποιίας	M	1			1			17,2
	M		1				2,25 – 3	17,2
	S	0,25			1		φορές τον	12,4
	S			1			όγκο των	12,4
	N				1		υπολοίπων	5,2
O				1			2,4	

Τα αποτελέσματα των μονοαξονικών δοκιμών των κονιαμάτων «πράσινων» τσιμεντών που συντέθηκαν εργαστηριακά (Πίνακας 9.5) φαίνεται να ικανοποιούν σε μεγάλο βαθμό τις απαιτήσεις θλιπτικής αντοχής που θέτουν οι κανονισμοί EN 998-2 και ASTM C-270 (Εικόνα 9.1). Περαιτέρω έρευνα των εν λόγω κονιαμάτων θα καθορίσει τυχόν αλλαγές στη σύνθεση των «πράσινων» τσιμεντών και των κονιαμάτων οι οποίες θα βελτιστοποιήσουν το τελικό προϊόν, με σκοπό τη χρήση τους στην τοιχοποιία.

Πίνακας 9. 5: Αντοχές μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων «πράσινων» τσιμεντών που συντέθηκαν εργαστηριακά.

Δοκίμιο	Αντοχή (MPa)
FAC_M1	4
FAC_M2	6
FAC_P	2
Poz_Cem1	12,5
Poz_Cem2	9,5
Poz_Cem3	10
Poz_Cem4	11,5



Εικόνα 9. 1: Ραβδόγραμμα μέγιστων αντοχών δοκιμίων και χαρακτηριστικές αντοχές (MPa) κατά EN 998-2 και ASTM C-270.

10 Επίλογος

Τα «πράσινα» τσιμέντα που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας είναι μια φιλικότερη προς το περιβάλλον λύση για τη δημιουργία δομικών υλικών τα οποία έχουν μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα άνθρακα. Η δυνατότητα χρήσης πολλαπλών πρώτων υλών (άλμες πλούσιες σε μαγνήσιο, μαγνησίτης, φυσικές και τεχνητές ποζολάνες, ένυδρα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου) καθιστούν την έρευνα πάνω στα «πράσινα» τσιμέντα ενδιαφέρουσα και συγχρόνως χρήσιμη.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε αρχικά εργαστηριακή σύνθεση νεσκεχονίτη και έπειτα σύνθεση κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων τα οποία περιέχουν καυστική μαγνησία, νεσκεχονίτη και πρόσθετες πρώτες ύλες όπως φυσική ποζολάνη και ιπτάμενες τέφρες. Οι μελέτες πάνω σε κονιάματα καυστικής μαγνησίας αναφέρουν πως αυτά δεν μπορούν να αποκτήσουν ικανοποιητικές αντοχές. Ωστόσο, η προσθήκη νεσκεχονίτη αλλάζει τον μηχανισμό ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας, με αποτέλεσμα κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων με νεσκεχονίτη να έχουν πρακτική εφαρμογή στη δόμηση.

Η παραγωγή των «πράσινων» τσιμέντων έχει συγκριτικά πελονεκτήματα σε σχέση με την παραγωγή των Τσιμέντων Πόρτλαντ, καθώς οι εκλύσεις διοξειδίου του άνθρακα εν τέλει είναι μικρότερες. Σε αυτό συμβάλει η σύνθεση του νεσκεχονίτη. Ο νεσκεχονίτης είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου με περιεκτικότητα 31,81% σε CO₂. Η προσθήκη του στα «πράσινα» τσιμέντα συμβάλει τόσο στην ανάπτυξη αντοχών όσο και στην ασφαλή και «βιώσιμη» αποθήκευση του CO₂. Οι αναλύσεις των κονιαμάτων δείχνουν πως το CO₂ έχει αδρανοποιηθεί μέσα σε αυτά.

Η προσθήκη φυσικής ποζολάνης και ιπτάμενων τεφρών συμβάλει στο σχηματισμό φάσεων μέσα στο τσιμέντο οι οποίες βελτιώνουν την απόδοση του τελικού προϊόντος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως είναι δυνατή η σύνθεση κονιαμάτων τα οποία να αποκτούν ικανοποιητικές αντοχές ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά.

Αναπόφευκτα απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των «πράσινων» τσιμέντων. Θέματα διερεύνησης μπορούν να είναι η κοκκομετρία των πρώτων υλών, η περιεκτικότητα των κονιαμάτων σε νερό, η

χρησιμότητα των εν λόγω τσιμέντων στην αγορά και η οικονομικότητα της παραγωγής «πράσινων» τσιμέντων σε ευρεία κλίμακα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Al-Tabbaa, A. 2013, "Reactive magnesia cement" in *Eco-Efficient Concrete*, pp. 523-543.
2. Ballirano, P., De Vito, C., Ferrini, V. & Mignardi, S. 2010, "The thermal behaviour & structural stability of nesquehonite, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, evaluated by in situ laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction: New constraints on CO_2 sequestration within minerals", *Journal of hazardous materials*, vol. 178, no. 1-3, pp. 522-528
3. Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E. & Bahadori, A. 2013, "Global strategies & potentials to curb CO_2 emissions in cement industry", *Journal of Cleaner Production*, vol. 51, pp. 142-161.
4. Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I. Dautzères, A., 2017 "Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)" *Physics and Chemistry of the Earth*, vol 99, pp. 142-157
5. BREF, 2010. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement. Lime & Magnesium Oxide Manufacturing Industries. European Commission, pp. 293 – 332.
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf
6. Brew, D.R.M. & Glasser, F.P. 2005, "Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 1, pp. 85-98.
7. Ch. Ftikos, S. Tsimas, 1985 "Investigation of the Possible Utilization of Greek Fly Ash", *Greek Technical Chamber*, Department of Chemical Engineering, Athens
8. Chatterjee, A.K. 2011, "Chemistry & engineering of the clinkerization process - Incremental advances & lack of breakthroughs", *Cement & Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 624-641.
9. Chau, C.K. & Li, Z. 2008, "Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 5, pp. 1640-1645.
10. Devaraj, A.R., Lee H.X., Velandia, D., Vlasopoulos, N., 2012 "Binder Composition" <https://patents.google.com/patent/US20140290535A1/en>

11. Dong, M., Cheng, W., Li, Z., Duan, D. & Demopoulos, G.P. 2008, "The solubility and stability of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in Na-Mg- NH_4 -Cl brines", *Hydrometallurgy 2008: Proceedings of the 6th International Symposium*, pp. 1166.
12. Dung N.T., Unluer C. 2017 "Sequestration of CO_2 in reactive MgO cement-based mixes with enhanced hydration mechanisms", *Construction and Building Materials*, vol. 143, pp. 71-82
13. Dung, N.T. & Unluer, C. 2016, "Improving the performance of reactive MgO cement-based concrete mixes", *Construction and Building Materials*, vol. 126, pp. 747-758.
14. E. M. van der Merwe, Christiena A. Strydom and A. Botha, 2004, "Hydration of Medium Reactive Industrial Magnesium Oxide with Magnesium Acetate Thermogravimetric study", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 77 49–56
15. EC. Best available techniques reference document in the cement & lime manufacturing industries; 2000.
16. Ferrini, V., De Vito, C. & Mignardi, S. 2009, "Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO_2 with Mg chloride solution: Its potential role in the sequestration of carbon dioxide", *Journal of hazardous materials*, vol. 168, no. 2-3, pp. 832-837.
17. Flatt, R.J., Roussel, N. & Cheeseman, C.R. 2012, "Concrete: An eco-material that needs to be improved", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2787-2798.
18. Frost, R.L. & Palmer, S.J. 2011, "Infrared & infrared emission spectroscopy of nesquehonite $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -implications for the formula of nesquehonite", *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, vol. 78, no. 4, pp. 1255-1260.
19. Gao, Y.-., Yan, P.-K., Wang, Y.-L., Tian, H.-S., Xue, G.-L. & Lu, Z.-Q. 2014, "Study on the synthesis and growth mechanism of the radial nesquehonite crystal", *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, vol. 43, no. 4, pp. 886-892.
20. Gartner, E. & Sui, T. 2018, "Alternative cement clinkers", *Cement and Concrete Research*, vol. 114, pp. 27-39.

21. Giester, G., Lengauer, C.L. & Rieck, B. 2000, "The crystal structure of nesquehonite, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, from Lavrion, Greece", *Mineralogy and Petrology*, vol. 70, no. 3-4, pp. 153-163.
22. Habert, G., Choupay, N., Montel, J.M., Guillaume, D. & Escadeillas, G. 2008, "Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity", *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 7, pp. 963-975.
23. Hao, R. & Al-Tabbaa, A. 2014, "A CCS mineralization process: Investigation of the production of magnesium carbonates from magnesium chloride solution", *Energy Procedia*, pp. 8017.
24. Herzog H., Golomb D. 2004, "Carbon Capture & Storage from Fossil Fuel Use"
25. Hewlett, P.C. 2003, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 1-1057.
26. Holloway S., Pearce J.M., Hards V.L., Ohsumi T., Gale J. 2007, "Natural emissions of CO₂ from the geosphere & their bearing on the geological storage of carbon dioxide", *Energy* 32, pp. 1194–1201.
27. Hopkinson, L., Kristova, P., Rutt, K. & Cressey, G. 2012, "Phase transitions in the system MgO-CO₂-H₂O during CO₂ degassing of Mg-bearing solutions", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 76, pp. 1-13.
28. J. H. Canterford (1985) Magnesia "An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2:1-2, 57-104
29. Kanagy L.E., Johnson B.M., Castle J.W., Rodgers Jr. J.H. 2008, "Design & performance of a pilot-scale constructed wetland treatment system for natural gas storage produced water", *Bioresour. Technol.* 99, pp. 1877–1885.
30. Kloprogge, J.T., Martens, W.N., Nothdurft, L., Duong, L.V. & Webb, G.E. 2003, "Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, no. 11, pp. 825-829.
31. Kostakis, G. 2008 "Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 972–977

32. Kuenzel, C., Zhang, F., Ferrándiz-Mas, V., Cheeseman, C.R. & Gartner, E.M. 2018, "The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends", *Cement and Concrete Research*, vol. 103, pp. 123-129.
33. Lackner K.S. 2002, "Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon", *Annu. Rev. Energy Environ.* 27, pp. 193–232.
34. Liska, M. & Al-Tabbaa, A. 2009, "Ultra-green construction: Reactive MgO masonry products", *Proceedings of Institution of Civil Engineers: Waste & Resource Management*, vol. 162, no. 4, pp. 185-196.
35. Liu, B., Thomas, P.S., Ray, A.S. & Guerbois, J.P. 2007, "A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, no. 1, pp. 145-149.
36. Madloul, N.A., Saidur, R., Hossain, M.S. & Rahim, N.A. 2011, "A critical review on energy use & savings in the cement industries", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 2042-2060.
37. Mazzoti M., Abanades J.C., Allam R.L., Lackner K.S.e.a. 2005, "Mineral carbonation & industrial uses of carbon dioxide", *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture & Storage*, pp. 320–337.
38. Morrison, J., Jauffret, G., Galvez-Martos, J.L. & Glasser, F.P. 2016, "Magnesium-based cements for CO₂ capture & utilisation", *Cement & Concrete Research*, vol. 85, pp. 183-191.
39. Ruan, S. & Unluer, C. 2016, "Comparative life cycle assessment of reactive MgO & Portland cement production", *Journal of Cleaner Production*, vol. 137, pp. 258-273.
40. Ruan, S. & Unluer, C. 2017, "Effect of air entrainment on the performance of reactive MgO and PC mixes", *Construction and Building Materials*, vol. 142, pp. 221-232.
41. Ruan, S. & Unluer, C. 2017, "Influence of mix design on the carbonation, mechanical properties & microstructure of reactive MgO cement-based concrete", *Cement & Concrete Composites*, vol. 80, pp. 104-114.
42. Sabir, B.B, Wild, S., Bai, J. (2001) "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review" *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, no 6, pp. 441-454

43. Shannag, M.J. & Yeginobali, A. 1995, "Properties of pastes, mortars and concretes containing natural pozzolan", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 3, pp. 647-657.
44. Shi, C. 2001, "An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans", *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 28, no. 5, pp. 778-786.
45. Shukla R., Ranijith P., Haque A., Choi X. 2010, "A review of studies on CO₂ sequestration & caprock integrity", *Fuel*, 89 (10), pp. 2651-2664.
46. Skliros V., Anagnostopoulou A., Tsakiridis P. and Perraki M., 2016 "Mineralogical and spectroscopic study of nesquehonite by reaction of gaseous CO₂ with Mg chloride solution", *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. L, p. 2009-2017, Proceedings of the 14th International Congress
47. Skliros V., Tsakiridis P. and Perraki M., 2018 "Raman study of thermally-treated synthetic nesquehonite" XIII GeoRaman Conference, Catania.
48. Skliros, V., Papazotos, P., Daskalaki, F., Tsakiridis P., Perraki, M., 2019, "Precipitation of MgCO₃·3H₂O from aqueous solutions: the role of Mg²⁺:CO₃²⁻ concentration ratio, pH and temperature", 15th International Congress of the Geological Society of Greece, Harokopio University
49. Skliros, V., Papazotos, P., Daskalaki, F., Tsakiridis P., Perraki, M., 2019, "Carbon Mineralization into Nesquehonite-Based Building Materials", 15th International Congress of the Geological Society of Greece, Harokopio University
50. Skodras, G., Grammelis, P., Kakaras, E., Karangelos, D., Anagnostakis, M. & Hinis, E. 2007, "Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses", *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 77-85.
51. Smithson, G.L. & Bakhshi, N.N. 1969, "The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 47, no. 6, pp. 508-513.
52. Soong Y., Fauth D.L., Howard B.H., Jones J.R., Harrison D.K., Goodman A.L., Gray M.L. 2006, "CO₂ sequestration with brine solution & fly ashes", *Energy Convers. Manage.* 47, pp. 1676–1685.
53. Torp, T.A. & Gale, J. 2004, "Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects", *Energy*, vol. 29, no. 9-10, pp. 1361-1369.

54. Unluer, C. & Al-Tabbaa, A. 2013, "Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements", *Cement & Concrete Research*, vol. 54, pp. 87-97.
55. Unluer, C. & Al-Tabbaa, A. 2014, "Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 1, pp. 595-607.
56. V.S.S. Birchal, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli, 2000, "Technical Note : The Effect of Magnesite Calcination Conditions on Magnesia Hydration", *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 14--15, pp. 1629-1633
57. Vandeperre, L.J. & Al-Tabbaa, A. 2007, "Accelerated carbonation of reactive MgO cements", *Advances in Cement Research*, vol. 19, no. 2, pp. 67-79.
58. Veil J.A., Puder M.G. 2005, "Regulatory Considerations in the Management of Produced Water—A US perspective", *Produced Water Management-Gas TIPS*, pp. 25–28.
59. Vlasopoulos, N. Cheeseman, C.R., 2013 "Binder Composition" US8496751B2 Patent <https://patents.google.com/patent/US8496751B2/en>
60. Walling, S.A., 2016 "Conversion of magnesium bearing radioactive wastes into cementitious binders" Doctor Thesis, Department of Materials Science and Engineering, University of Sheffield
61. Wang, Y., Li, Z. & Demopoulos, G.P. 2008, "Controlled precipitation of nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) by the reaction of $MgCl_2$ with $(NH_4)_2CO_3$ ", *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 6, pp. 1220-1227.
62. Zhang, F. 2012 "Magnesium oxide based binders as low-carbon cements" Doctor Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College London
63. Ιστοσελίδα co2or.co, Ημερομηνία πρόσβασης 1/6/2019, <https://co2re.co/FacilityData>
64. Ιστοσελίδα [orykta.gr](http://www.orykta.gr), Ημερομηνία πρόσβασης 18/4/2019, <http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/62-pozolanes>
65. Ιστοσελίδα sequestration.mit.edu, Ημερομηνία πρόσβασης 9/5/2019 <https://sequestration.mit.edu/tools/projects/sleipner.html>
66. Ιστοσελίδα της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η.), Ημερομηνία πρόσβασης 20/4/2019 <https://www.dei.gr/el/oruxeia/istoriki-anaskopisi>

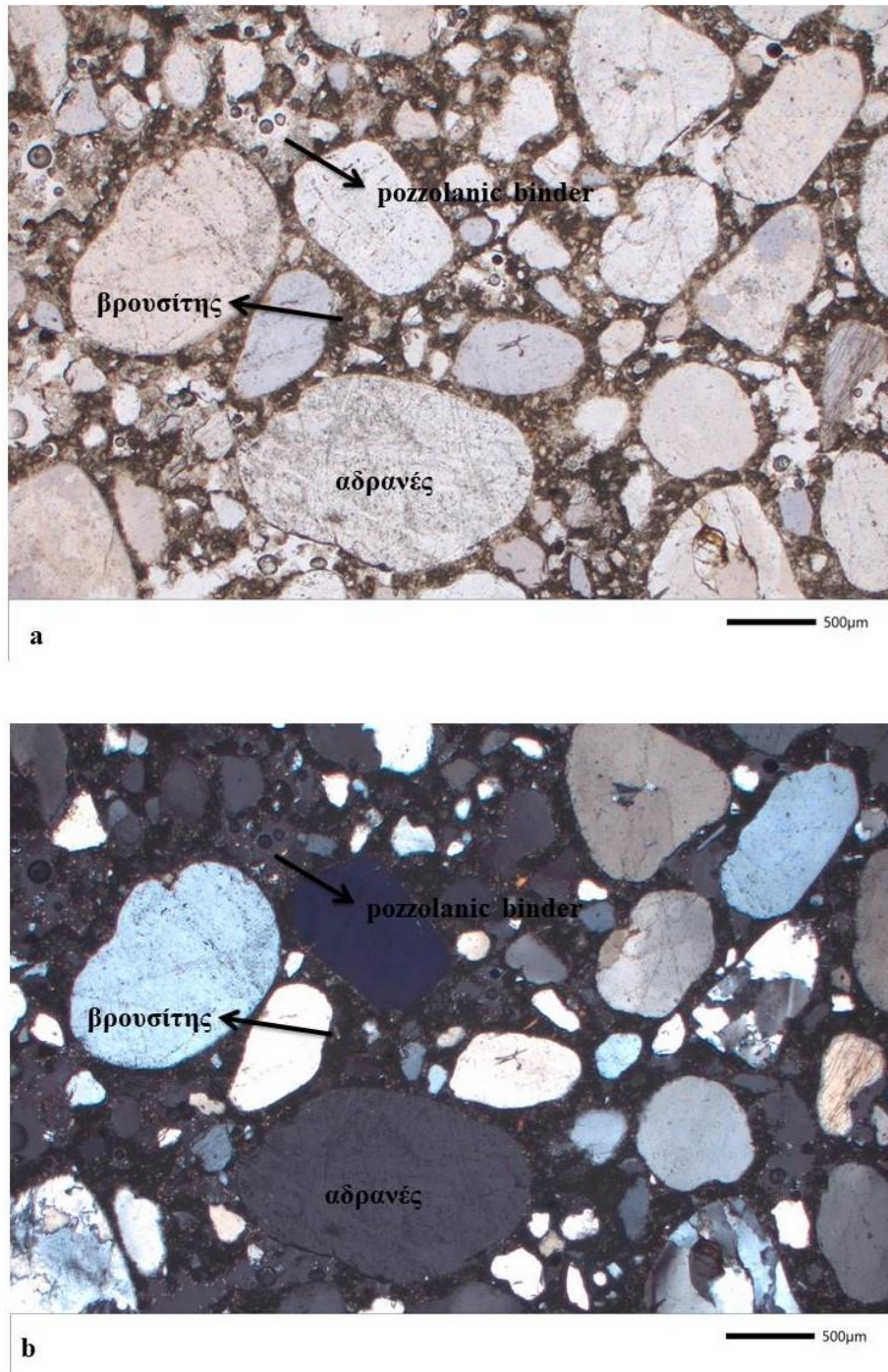
67. Ιστοσελίδα της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, Ημερομηνία πρόσβασης 3/4/2019,
http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-15-6204_en.htm
68. Ιστοσελίδα του Τ.Ε.Ε., Ημερομηνία πρόσβασης 10/5/2019
http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMAT_A/ko2.1.htm
69. Ιστοσελίδα του Τ.Ε.Ε., Ημερομηνία πρόσβασης 10/5/2019
http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/ko1.htm#%CE%92%CE%99%CE%92%CE%9B%CE%99%CE%9F%CE%93%CE%A1%CE%91%CE%A6%CE%99%CE%91
70. Καραντώνη, Β., Φ., 2012 «Κατασκευές από Τοιχοποιία», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ. 38 – 42
71. Μοροπούλου, Α., «Δομικά Υλικά», Ημερομηνία πρόσβασης 16/5/2019,
<https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG114/Historic%20building%20materials%20-%20Binders%20and%20mortars.pdf>
72. Μοροπούλου, Α., Μπακόλας, Α., Λαμπρόπουλος, Κ. 2014 «Δομικά Υλικά», Ημερομηνία πρόσβασης 12/5/2019,
<https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG114/Domika%20Ylika%20-%20Eisagwgh%20-%20Acad%202014-15.pdf>
73. Ορφανουδάκη Α., Περράκη Θ., 2005 «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», *Ορυκτολογία, Συστηματική – Οπτική*, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.
74. Στιβανάκης, Ε.Β. 2003 «Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης», *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
75. Τζαμτζής-Πιλάλης Ν., 2009 «Αναλυτική Χημεία, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
76. Τσακαλάκης Κ., 2010 «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», *Σημειώσεις Μαθήματος*, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.
77. Τσακαλάκης, Κ., 2015 «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Ημερομηνία Πρόσβασης 17/4/2019,
https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/METAL109/CCPT_5.pdf

78. Τσίμας, Σ., Τσιβίλης Σ., 2010 «Επιστήμη & Τεχνολογία Τσιμέντου», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
79. Φραγκούλης, Δ. 2016, «Μελέτη ποζολανικών υλικών βιογενούς και ηφαιστειακής προελεύσεως: παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη αντοχών στο τσιμέντο», Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστημίο Αθηνών
<http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/44201#page/34/mode/2up>
80. Χαλικιά, Η., 1995 «Χημική κινητική εφαρμογή στη Μεταλλουργία» *Σημειώσεις Μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών* Ε.Μ.Π.

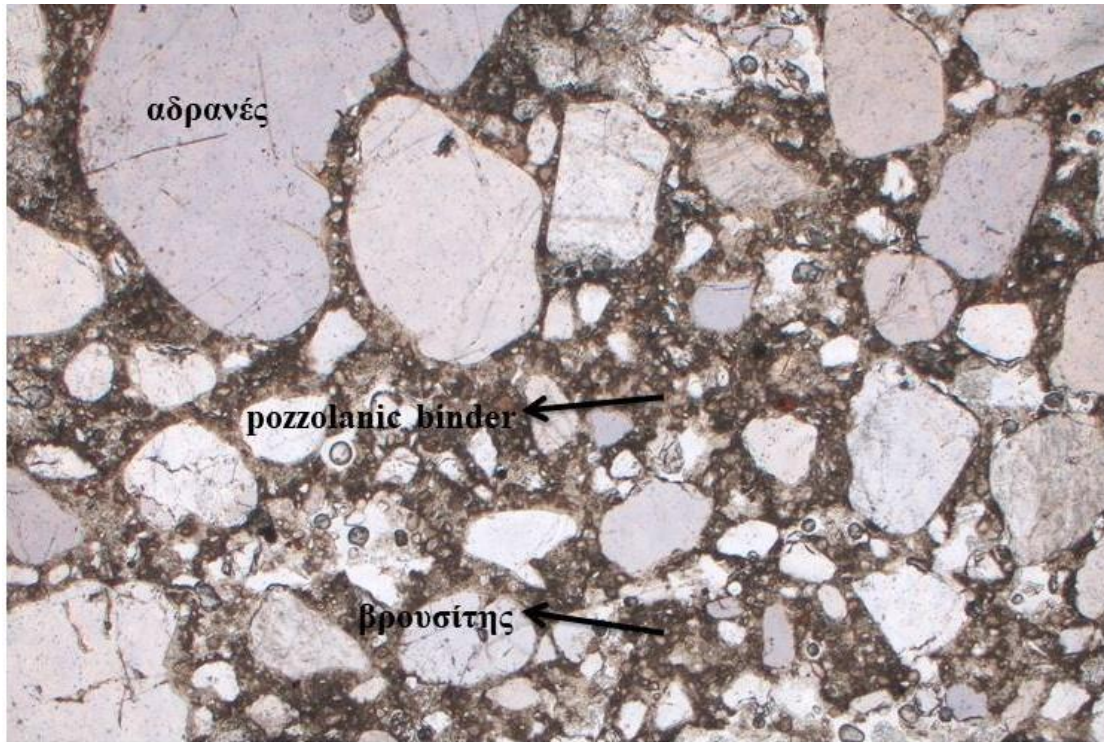
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εικόνες Οπτικού Μικροσκοπίου

Κονίαμα Ποζολάνης

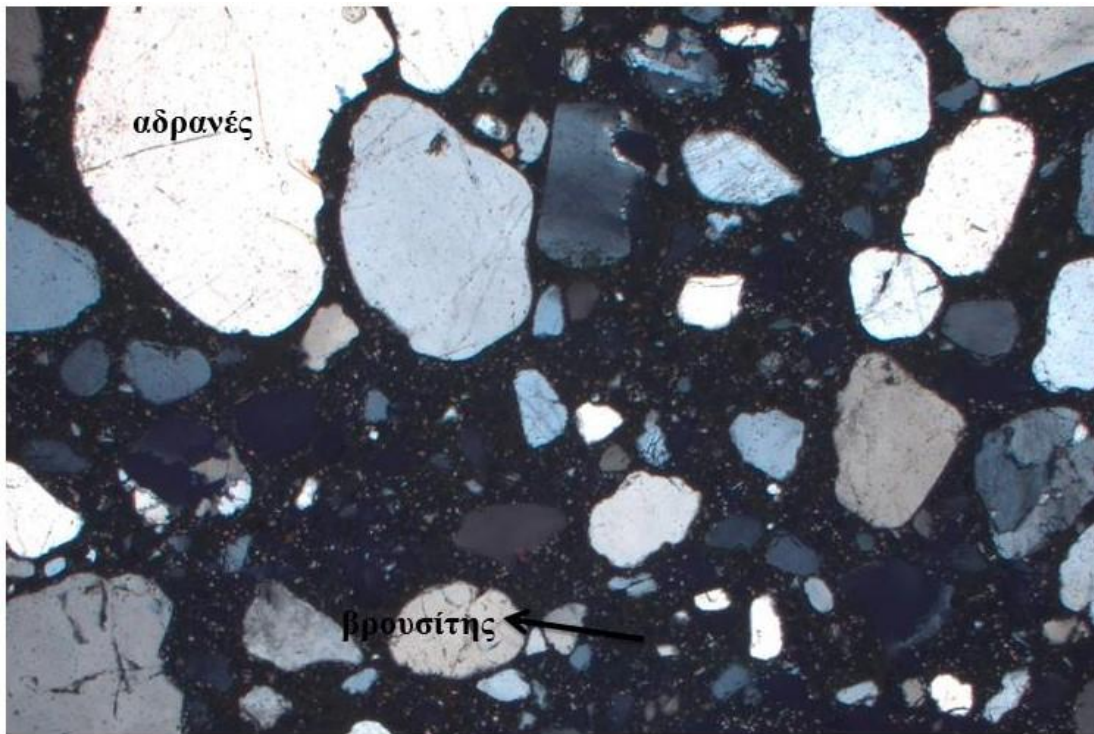


Εικόνα 1: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής



a

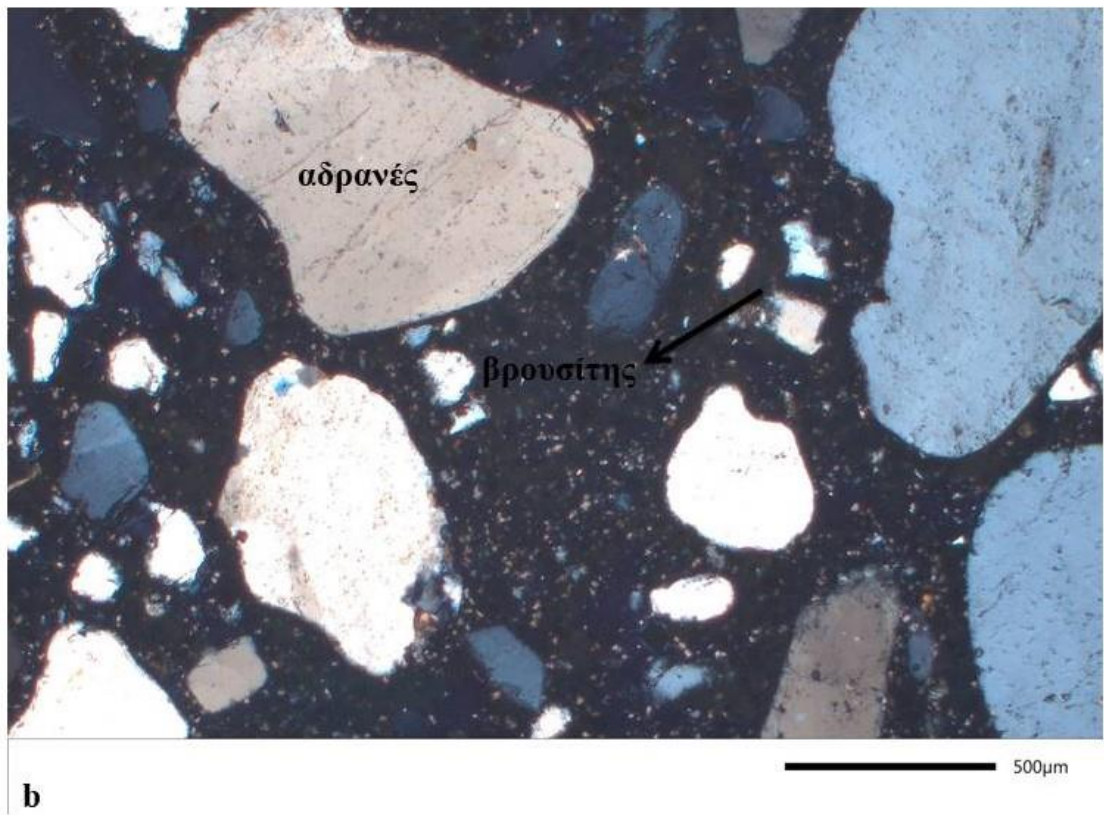
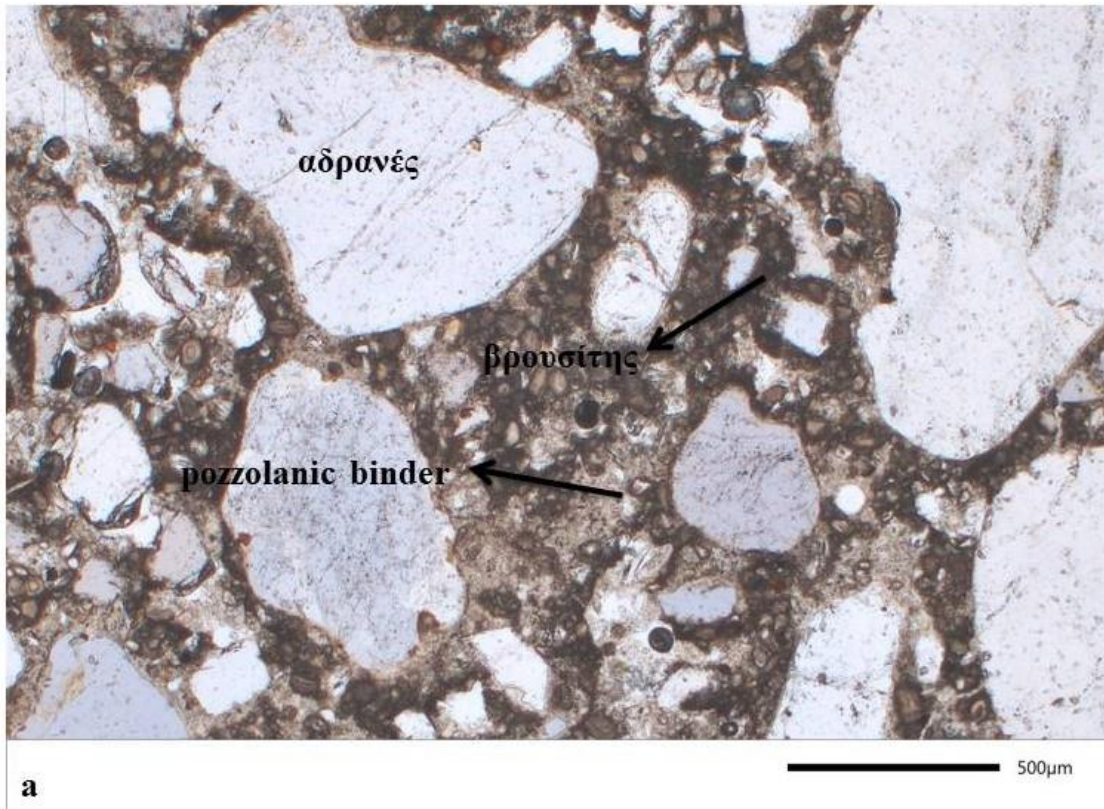
500μm



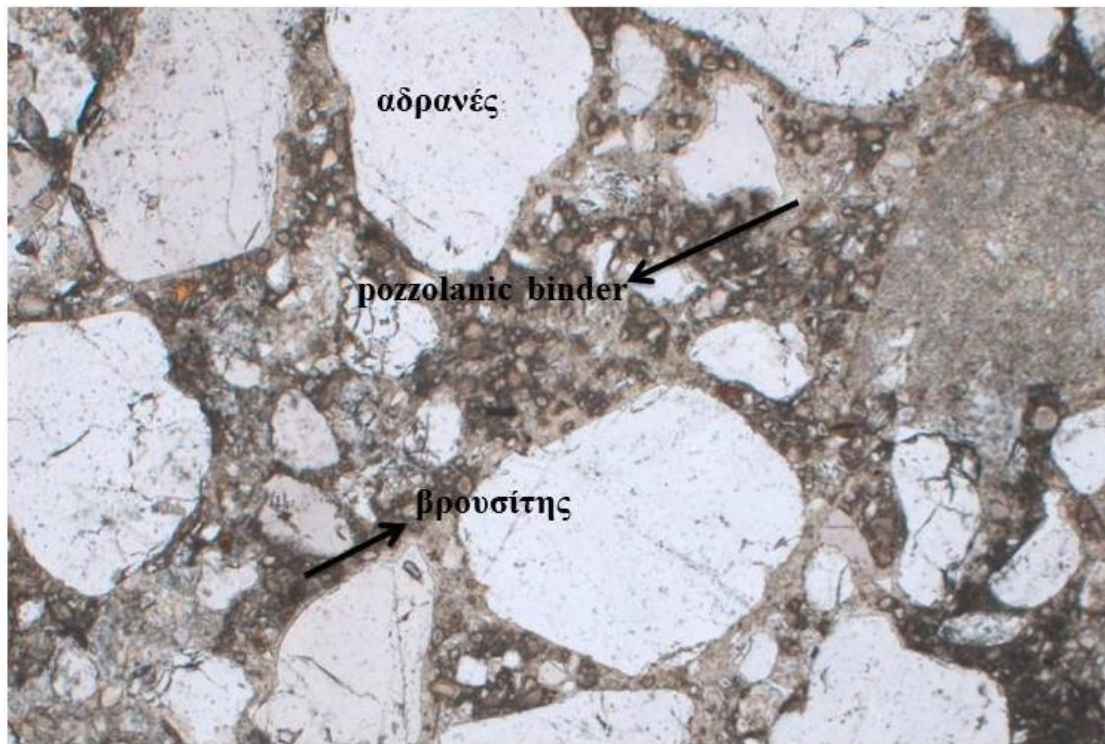
b

500μm

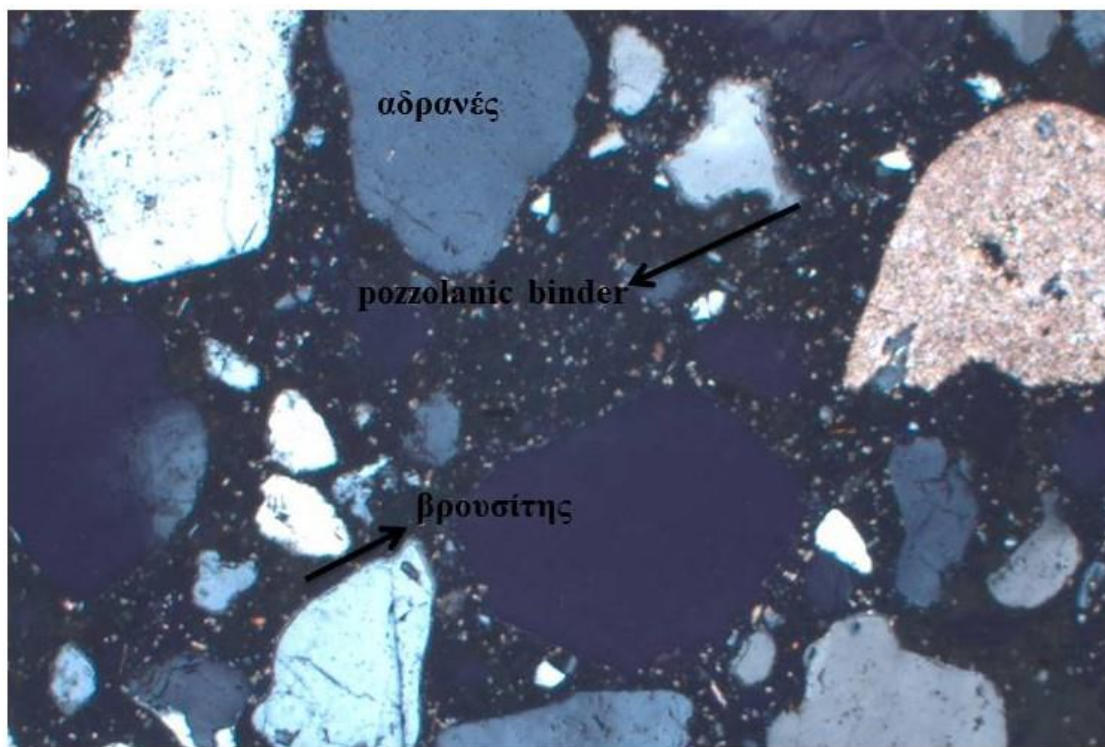
Εικόνα 2: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής



Εικόνα 3: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

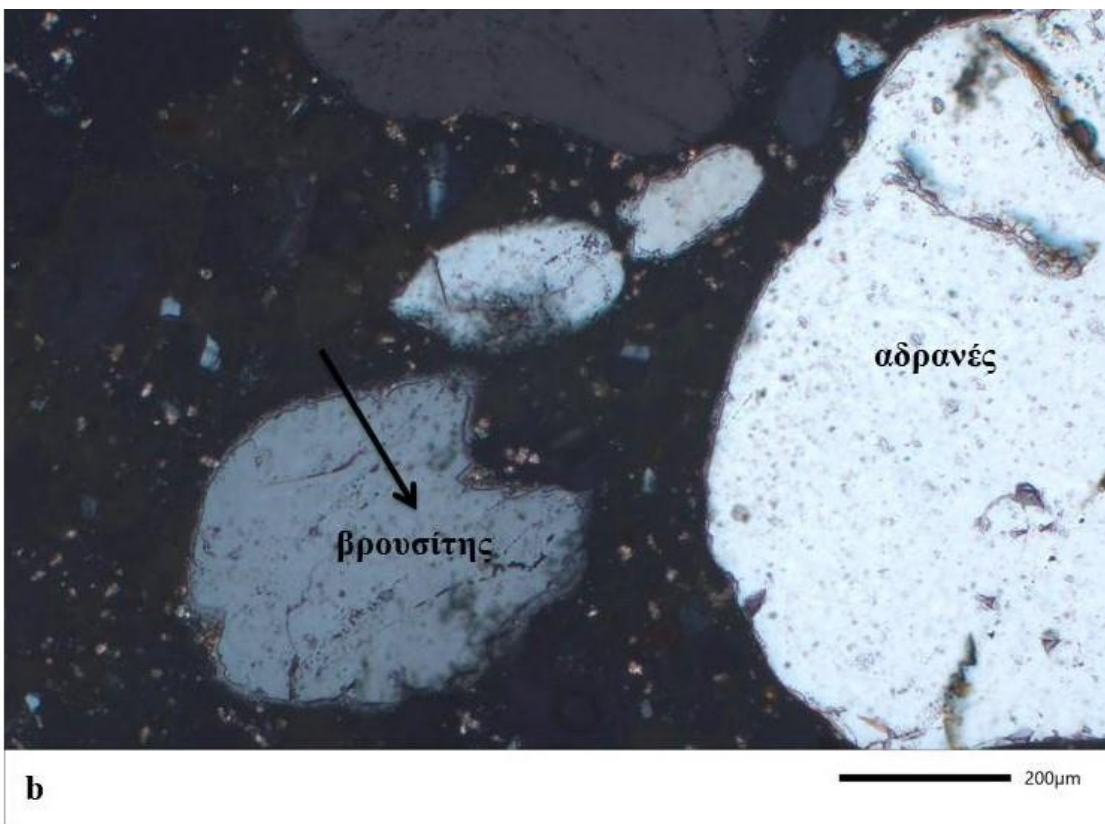
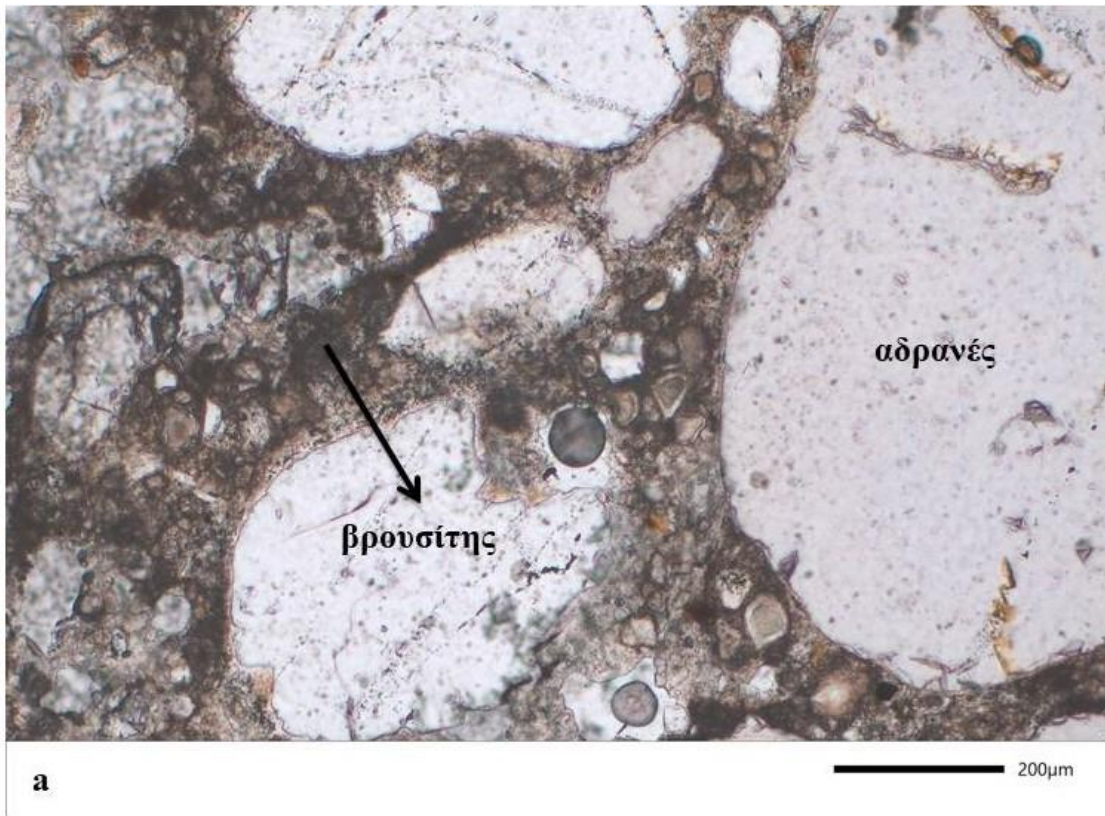


a

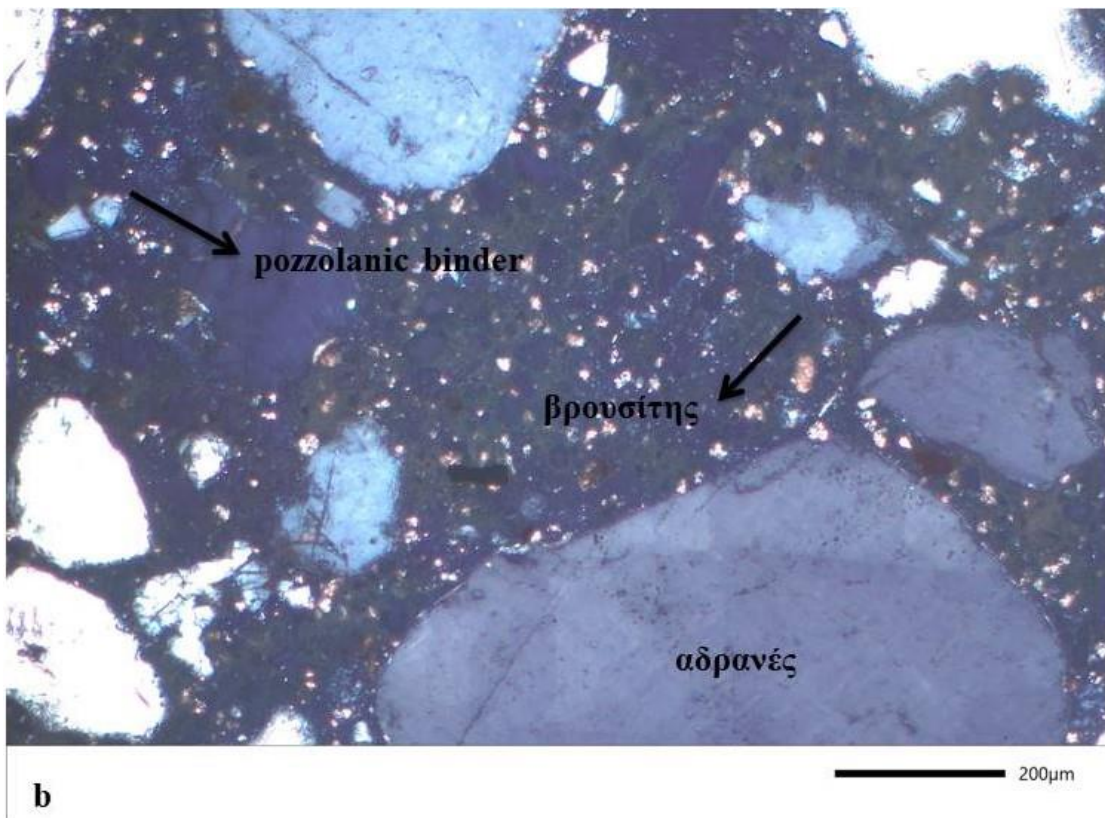
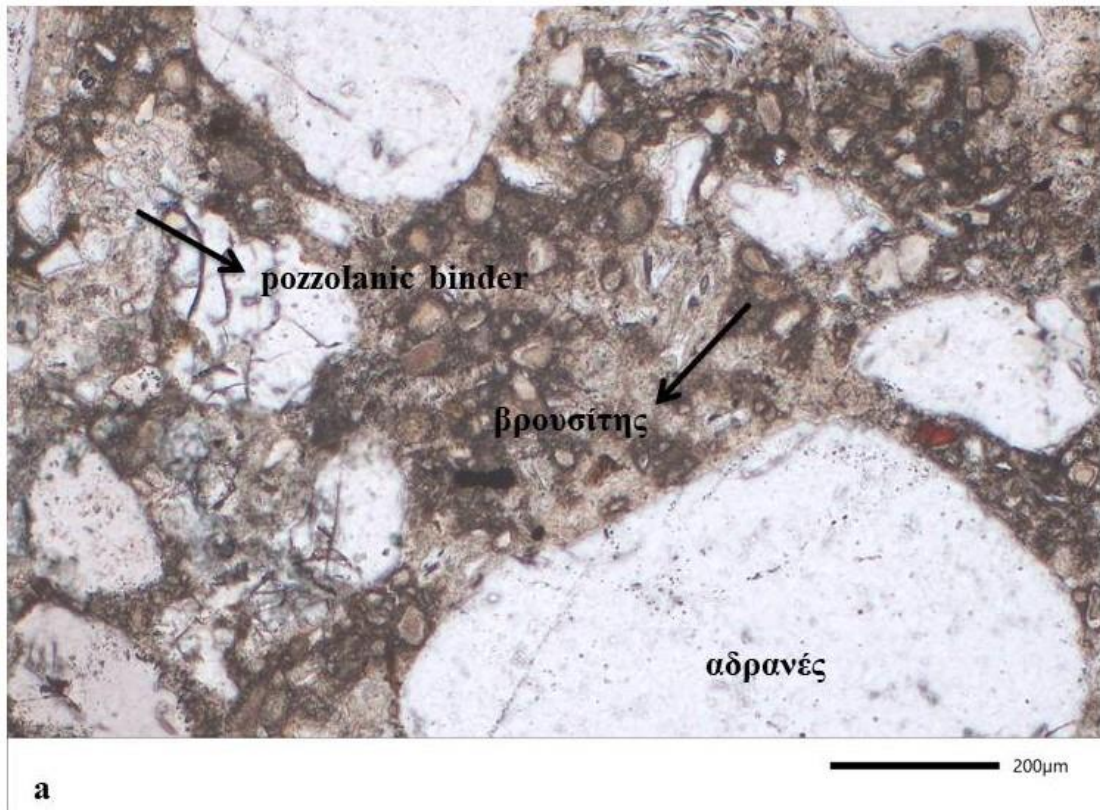


b

Εικόνα 4: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

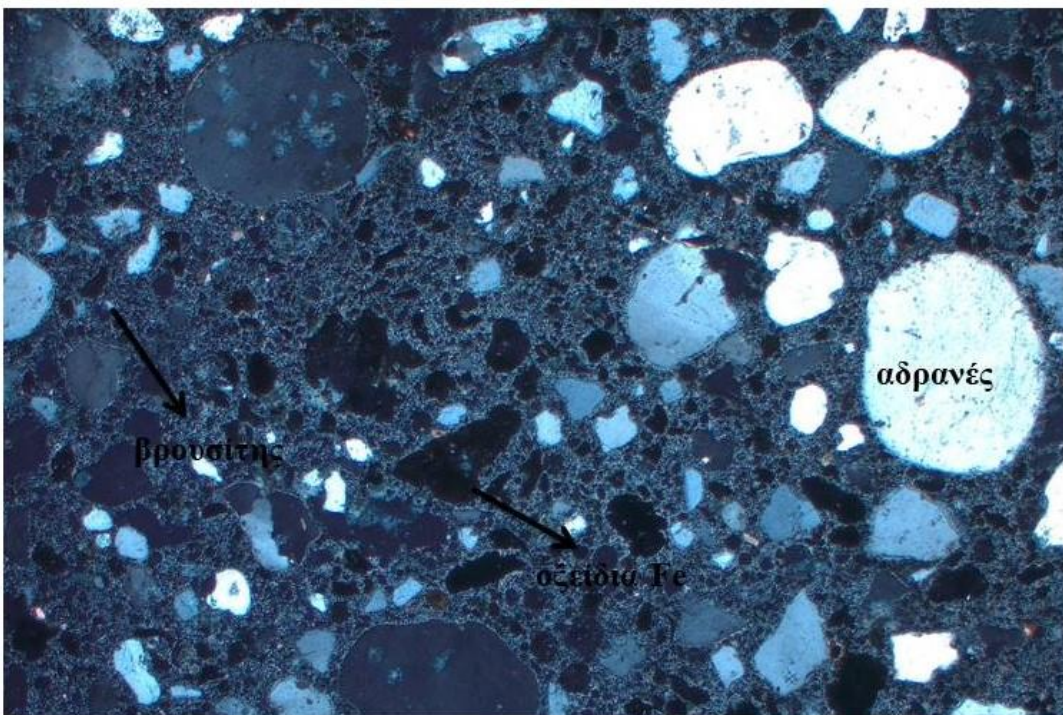
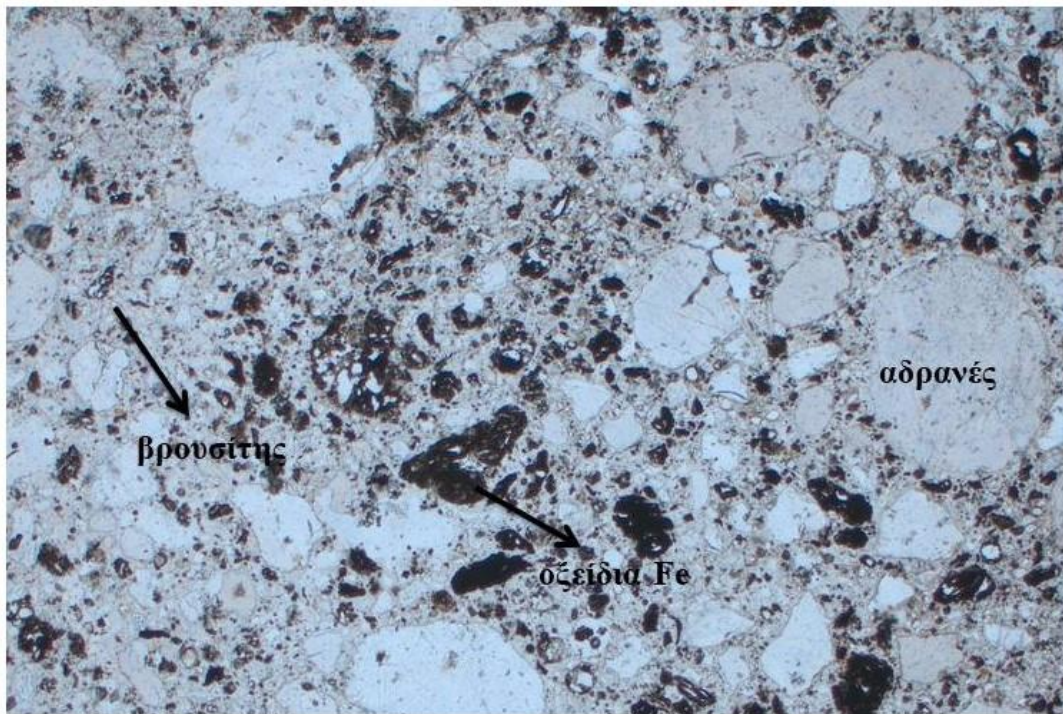


Εικόνα 5: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

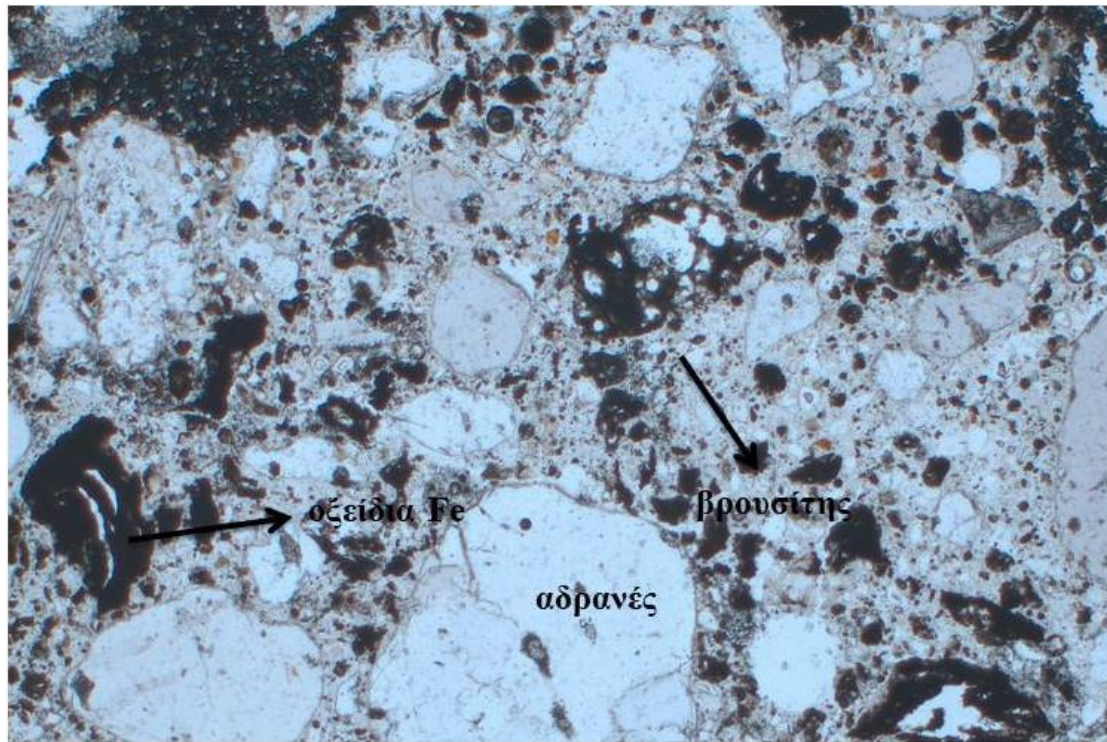


Εικόνα 6: Εικόνες κονιάματος ποζολάνης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

Κονίαμα Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης

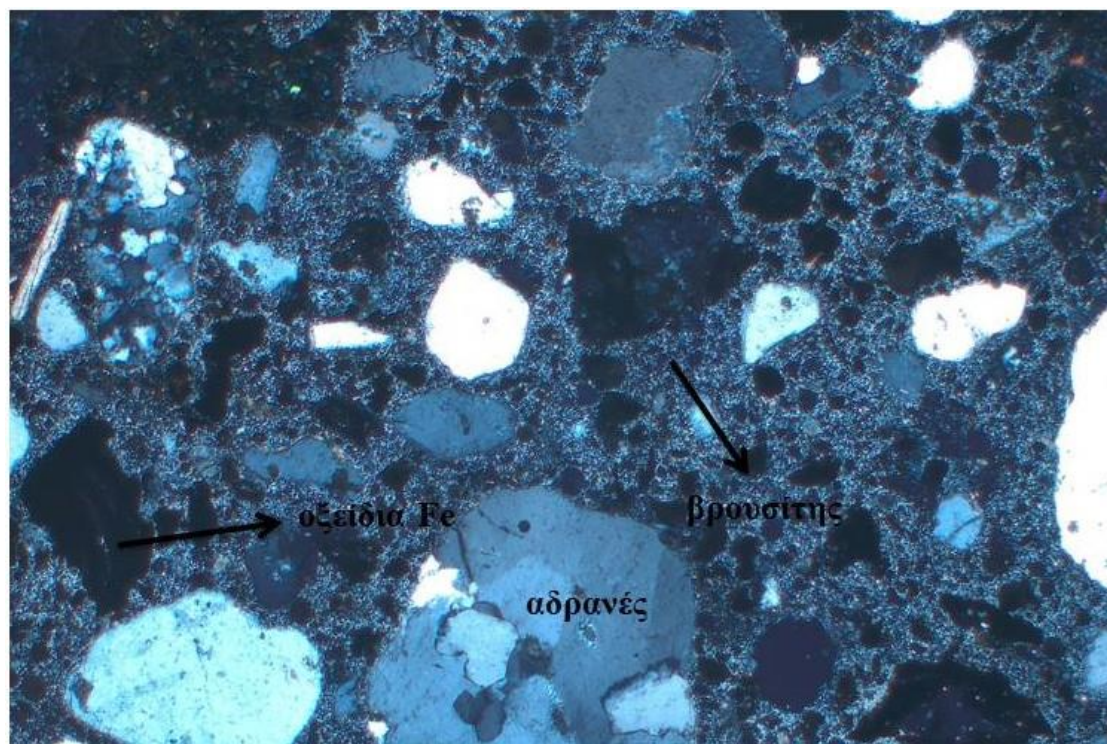


Εικόνα 7: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής



a

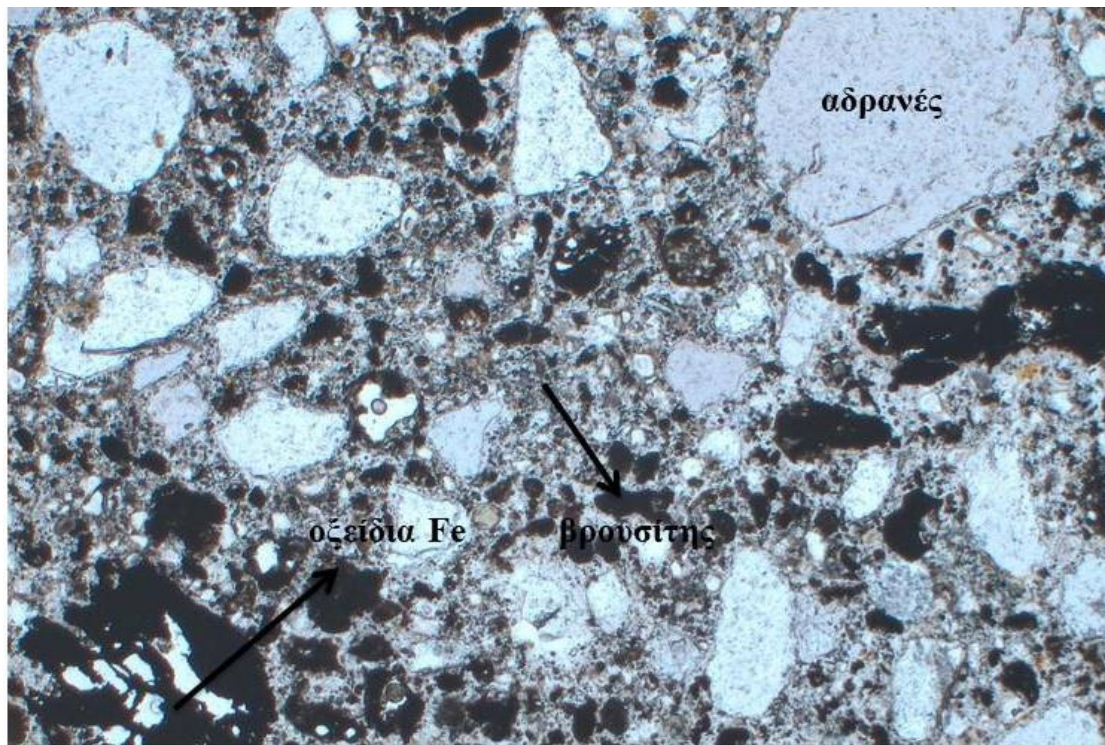
500μm



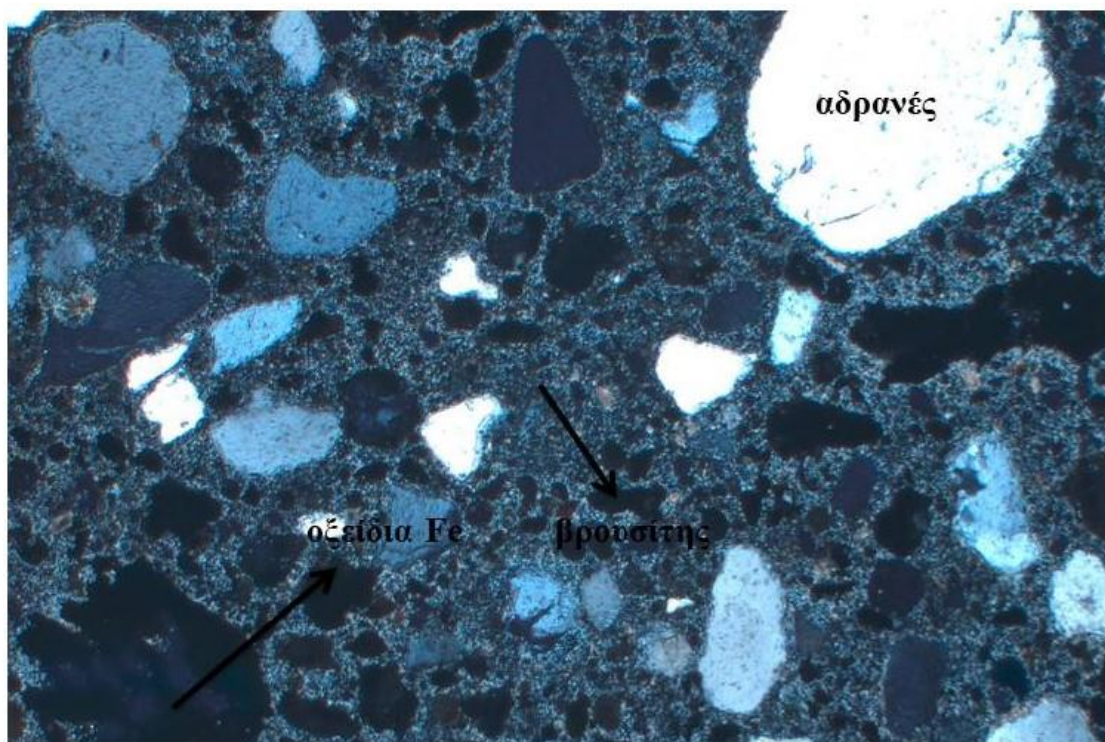
b

500μm

Εικόνα 8: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

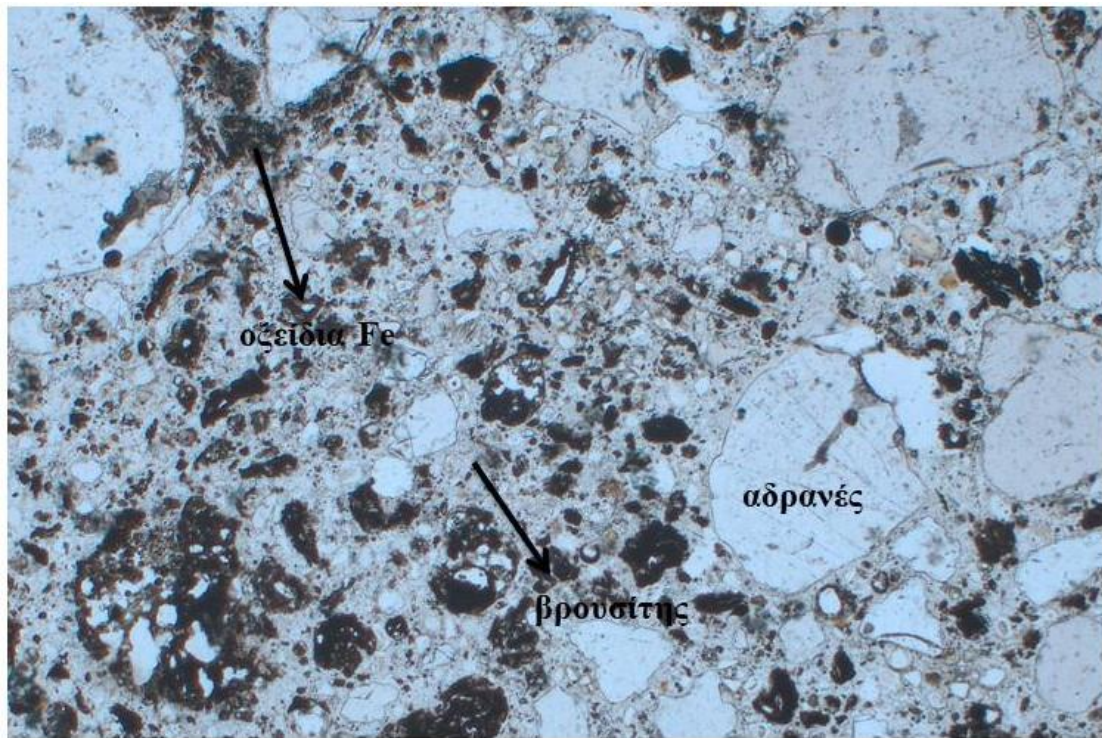


a

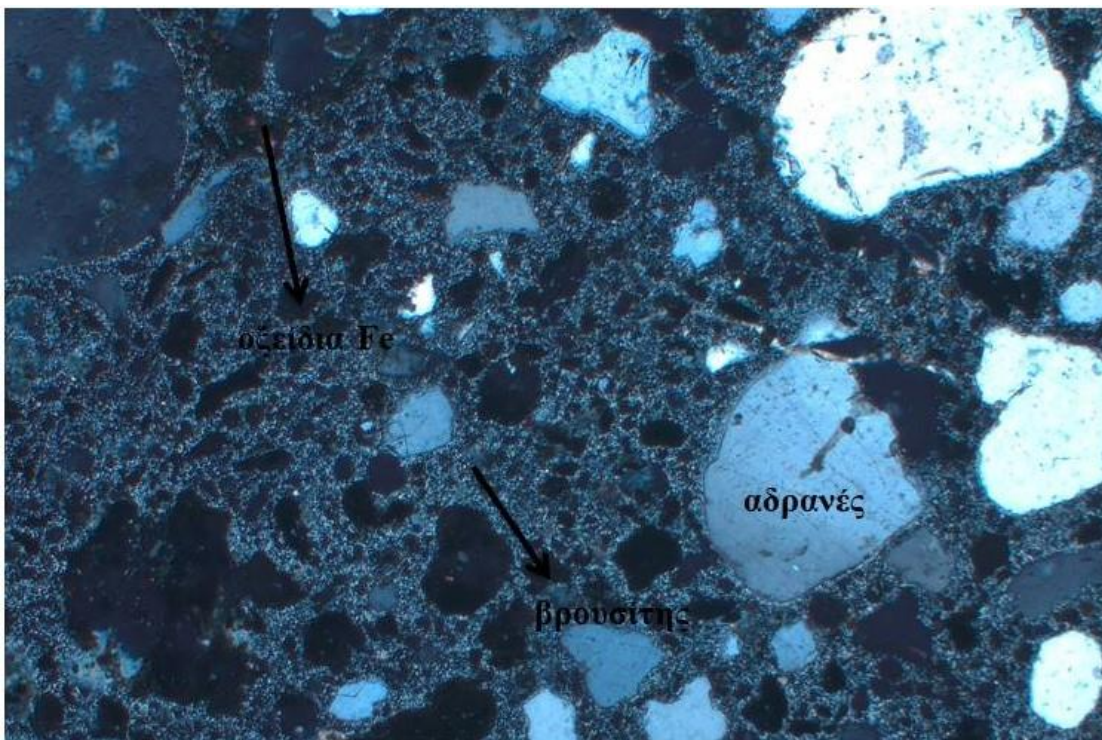


b

Εικόνα 9: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

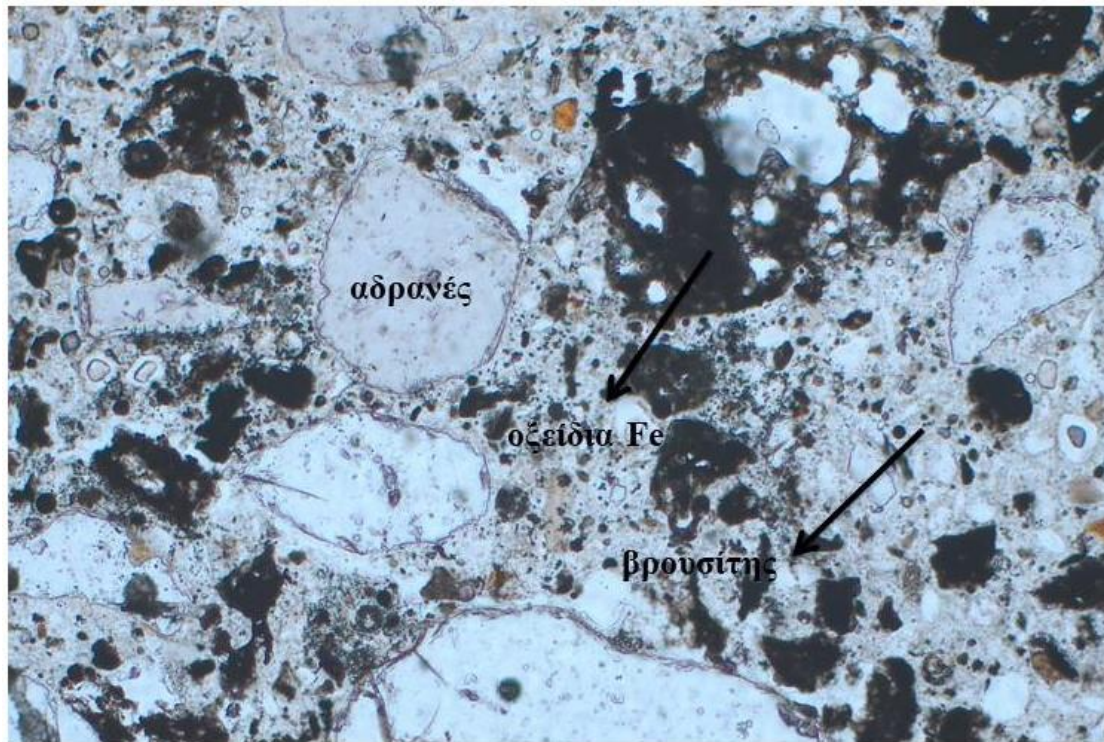


a

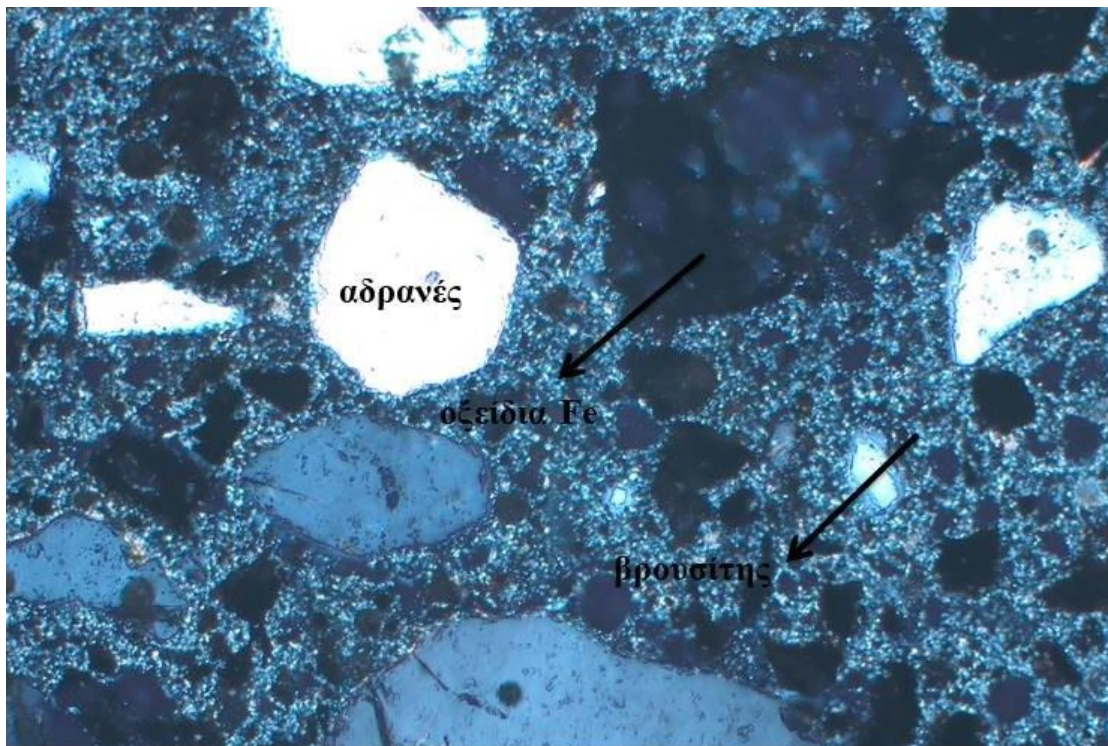


b

Εικόνα 10: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής



a

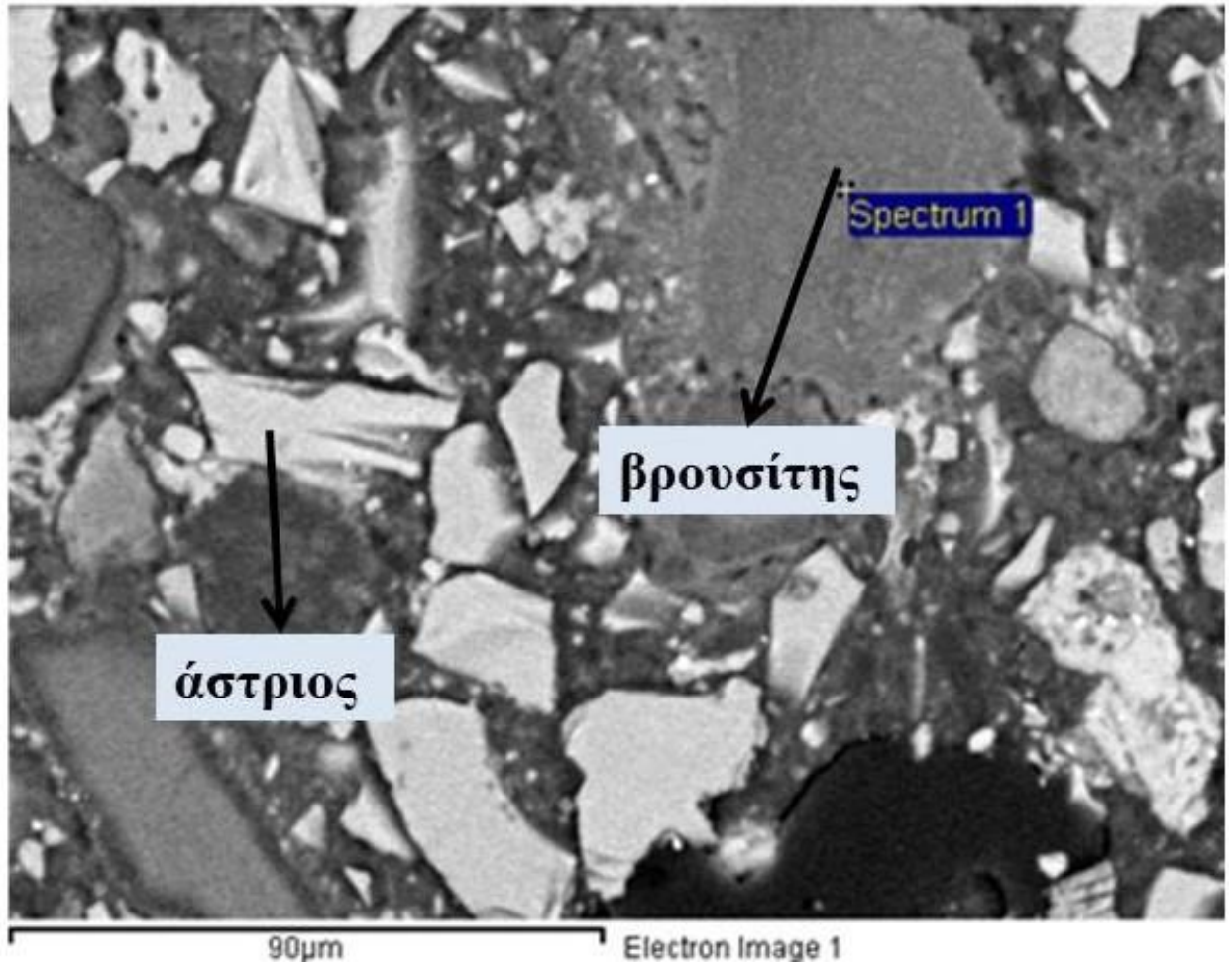


b

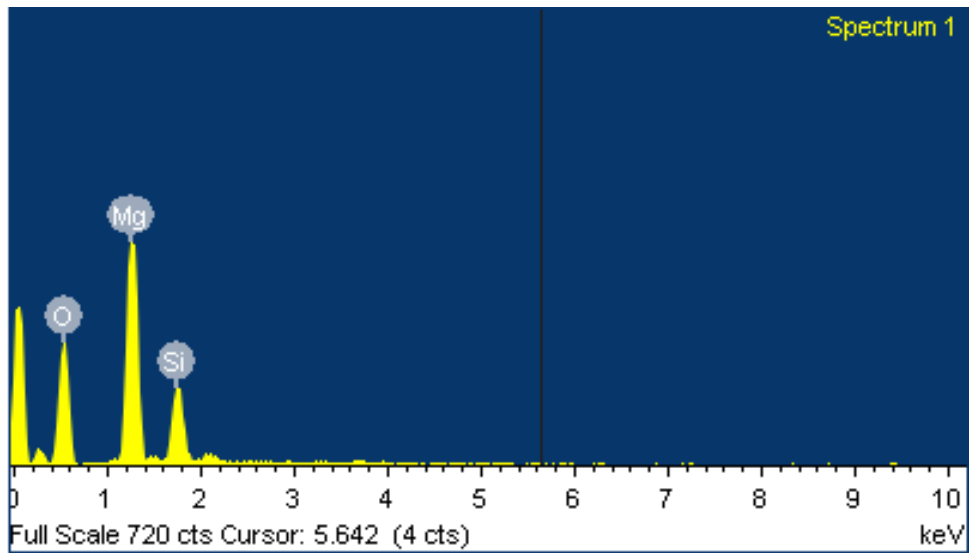
Εικόνα 11: Εικόνες κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης στο οπτικό μικροσκόπιο (a): αναλυτής (b): αναλυτής και πολωτής

Εικόνες SEM

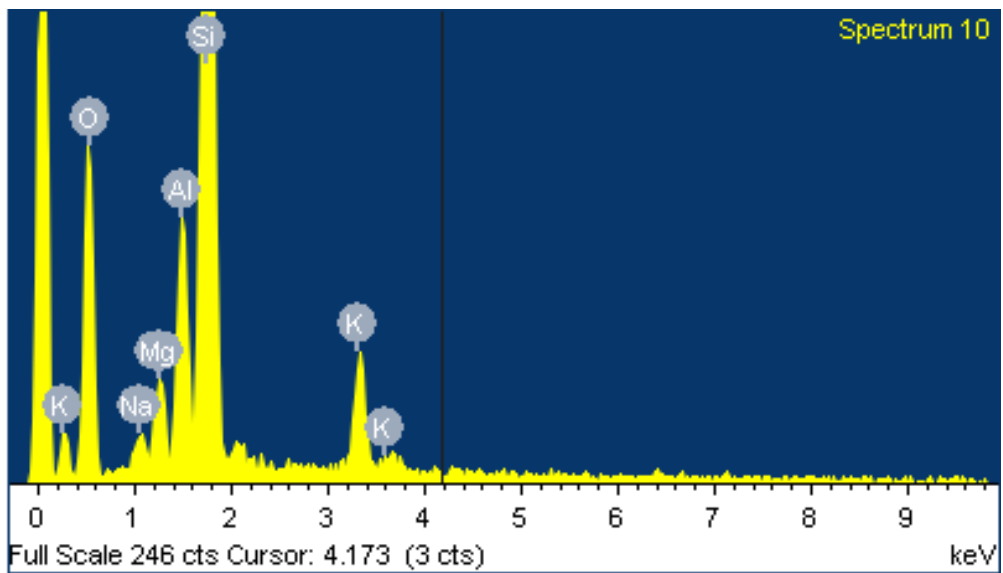
Κονίαμα Ποζολάνης



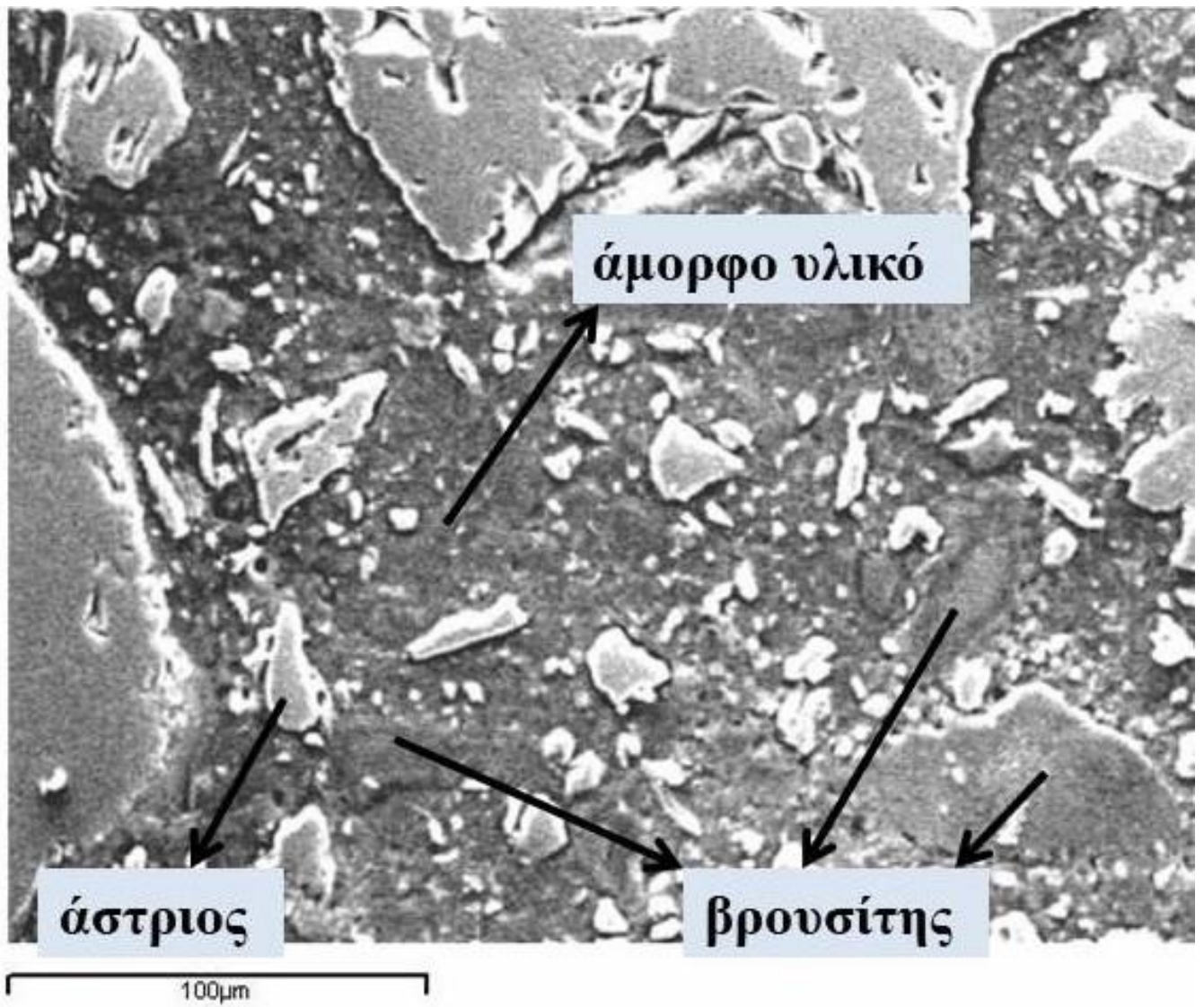
Εικόνα12 α: Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM



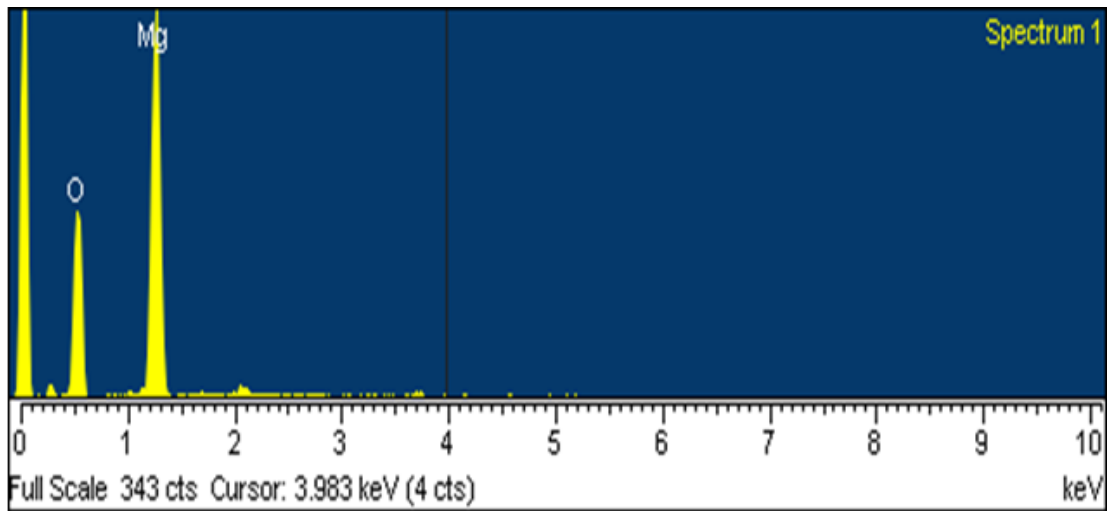
Εικόνα12 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη



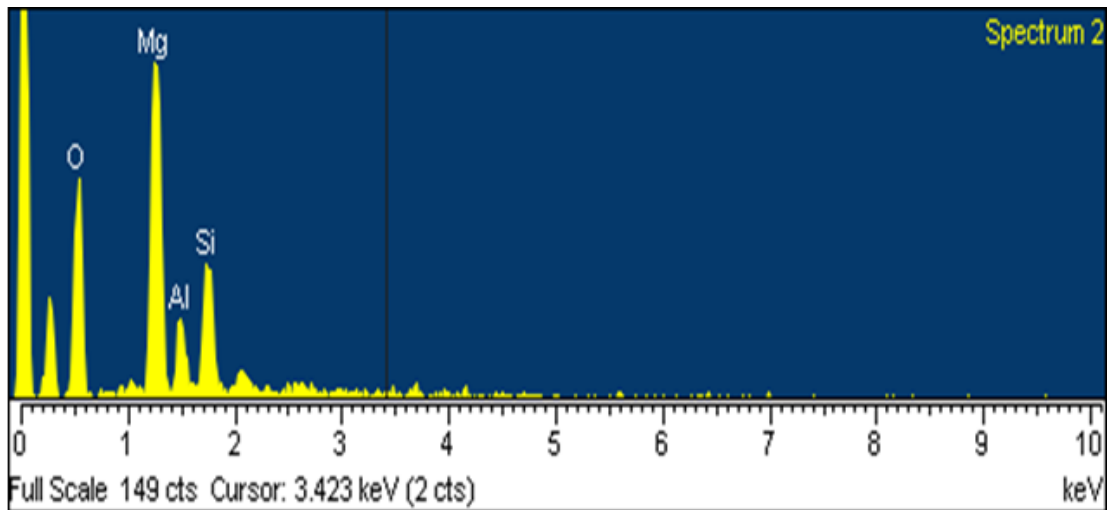
Εικόνα12 c: Χημική ανάλυση του αστρίου



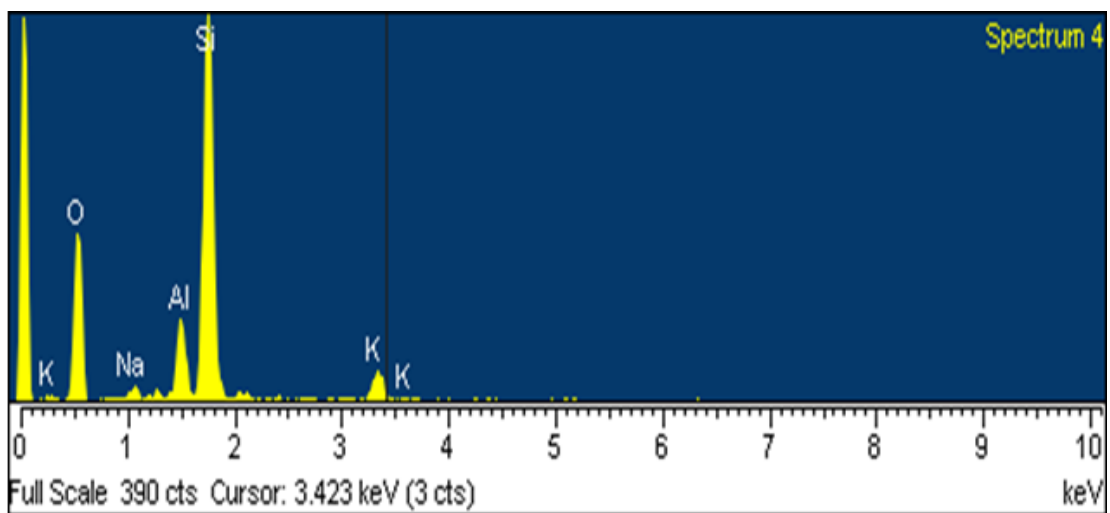
Εικόνα13 α: Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM



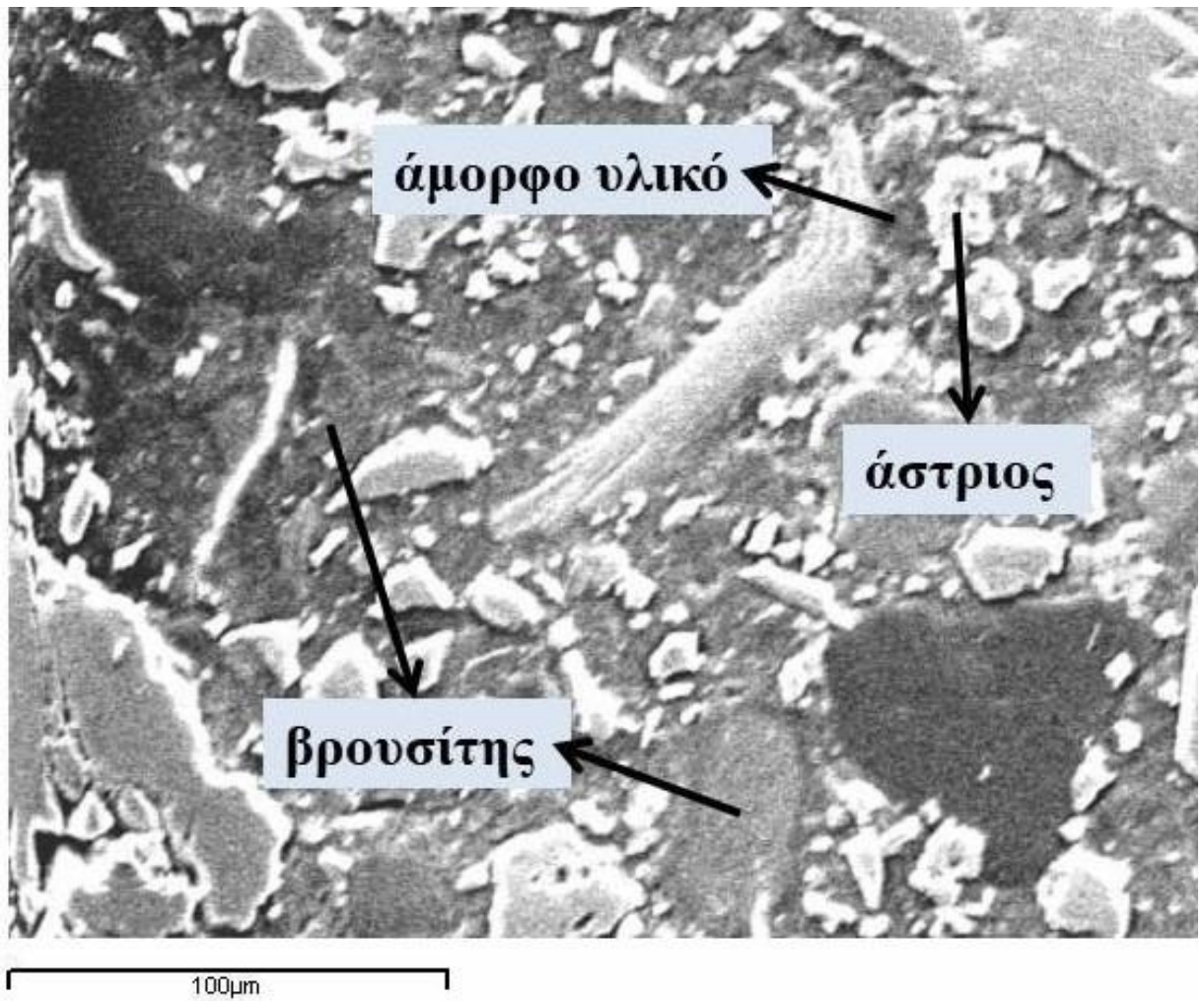
Εικόνα13 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη



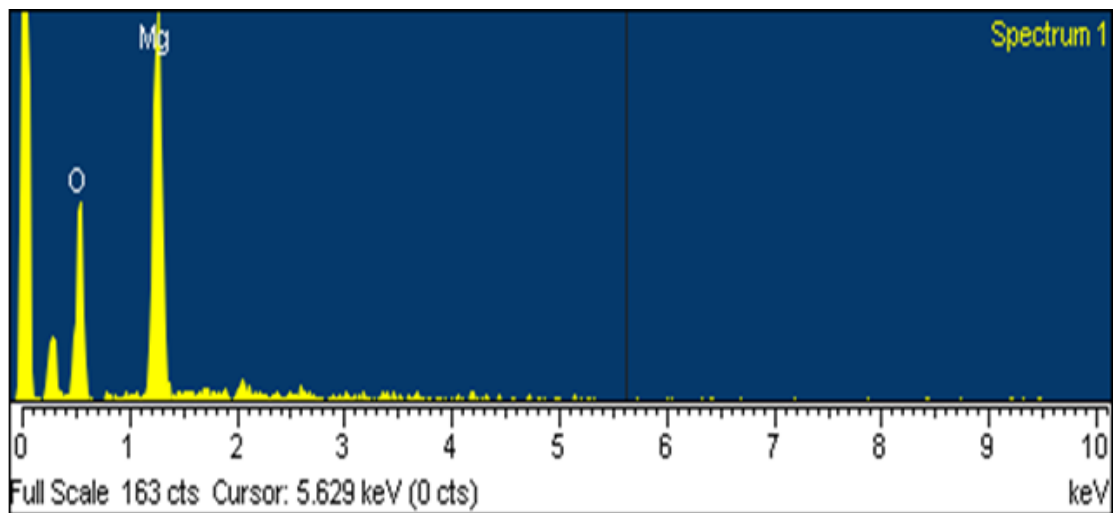
Εικόνα13 c: Χημική ανάλυση του άμορφου υλικού



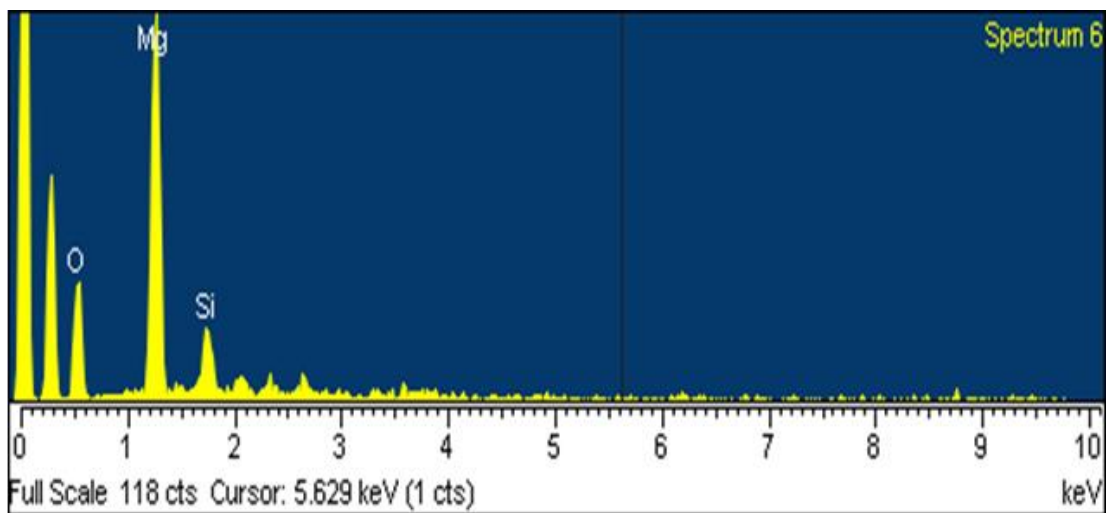
Εικόνα13 d: Χημική ανάλυση του αστρίου



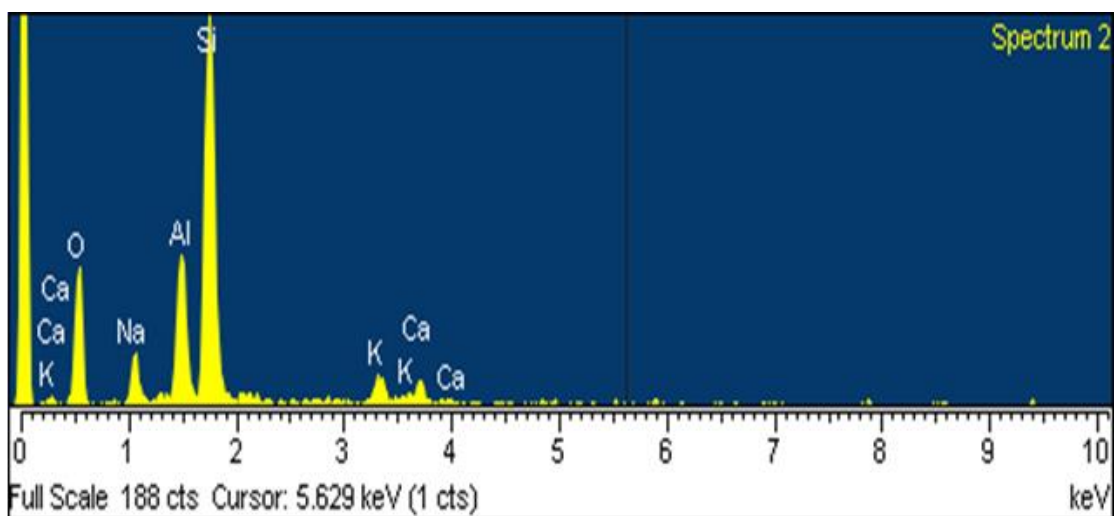
Εικόνα14 α: Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM



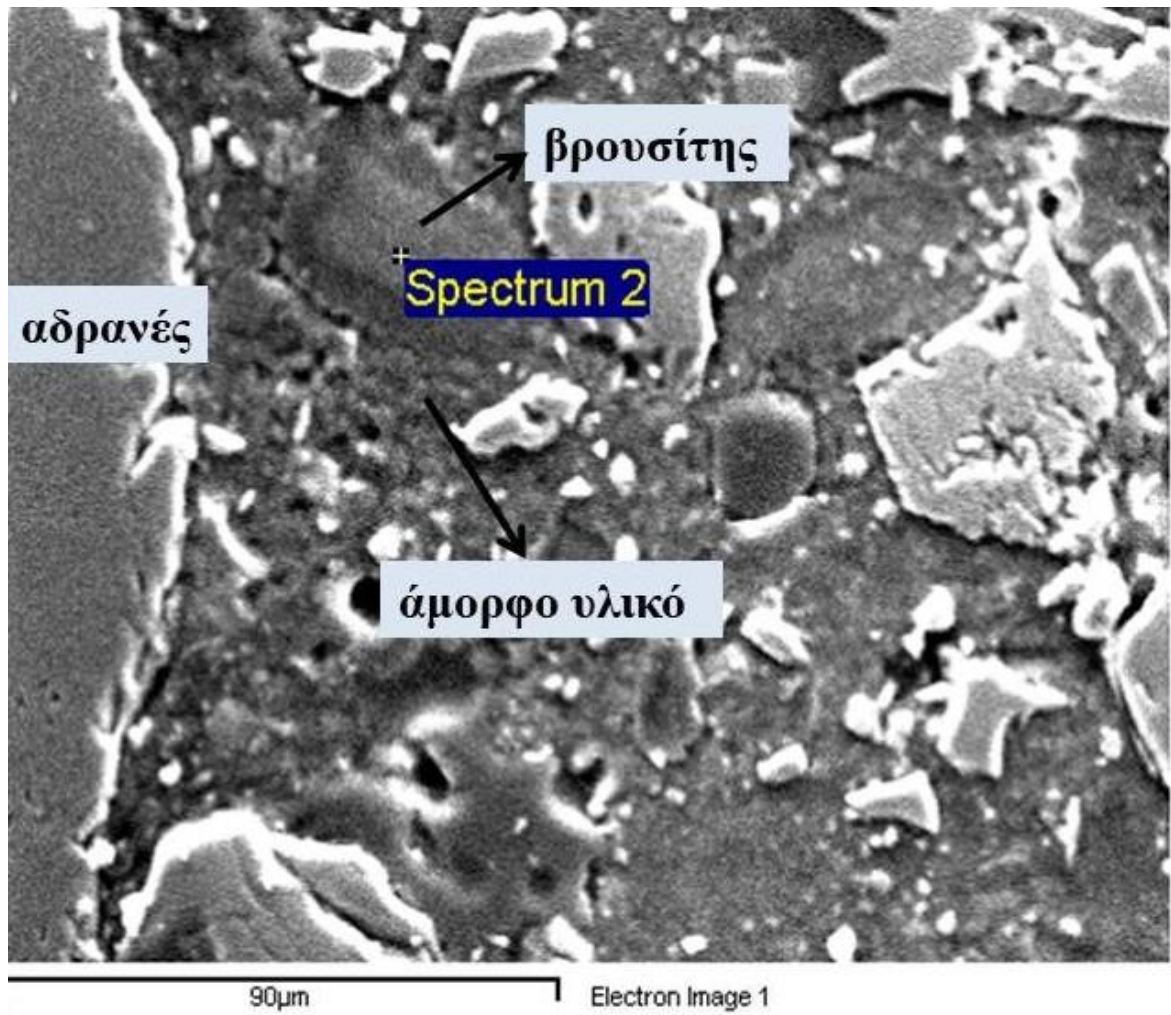
Εικόνα14 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη



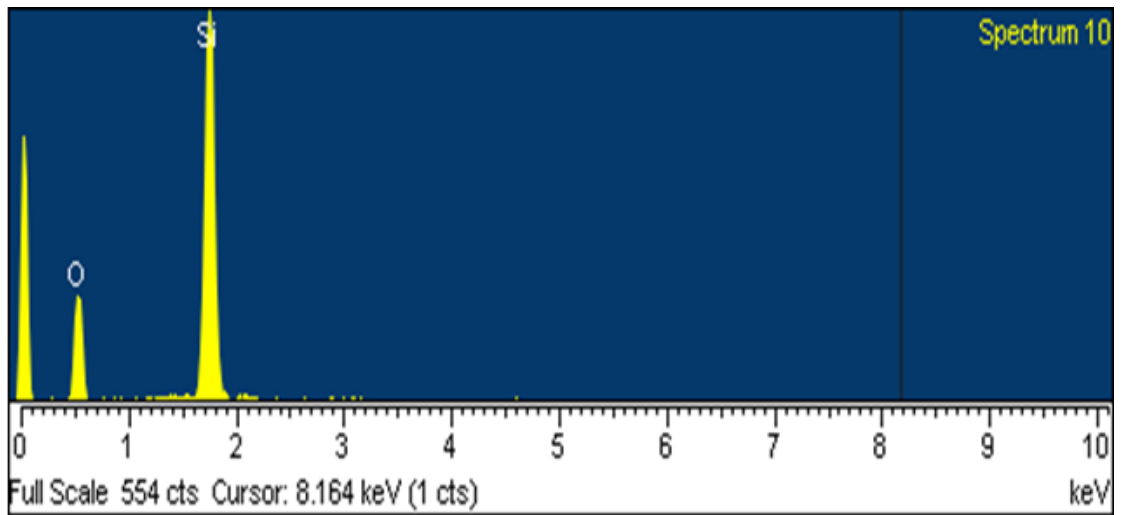
Εικόνα14 c: Χημική ανάλυση του άμορφου υλικού



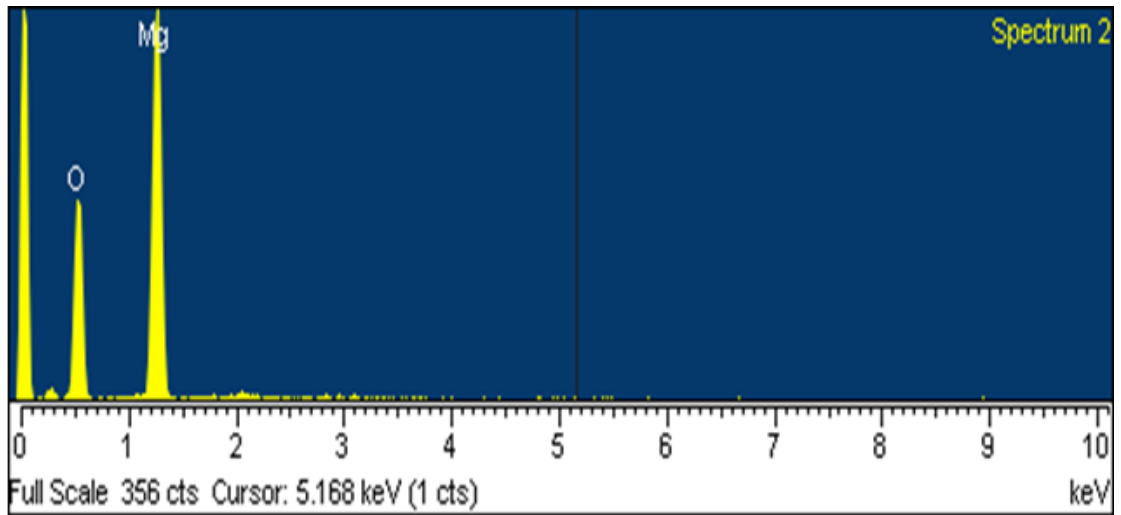
Εικόνα14 d: Χημική ανάλυση του αστρίου



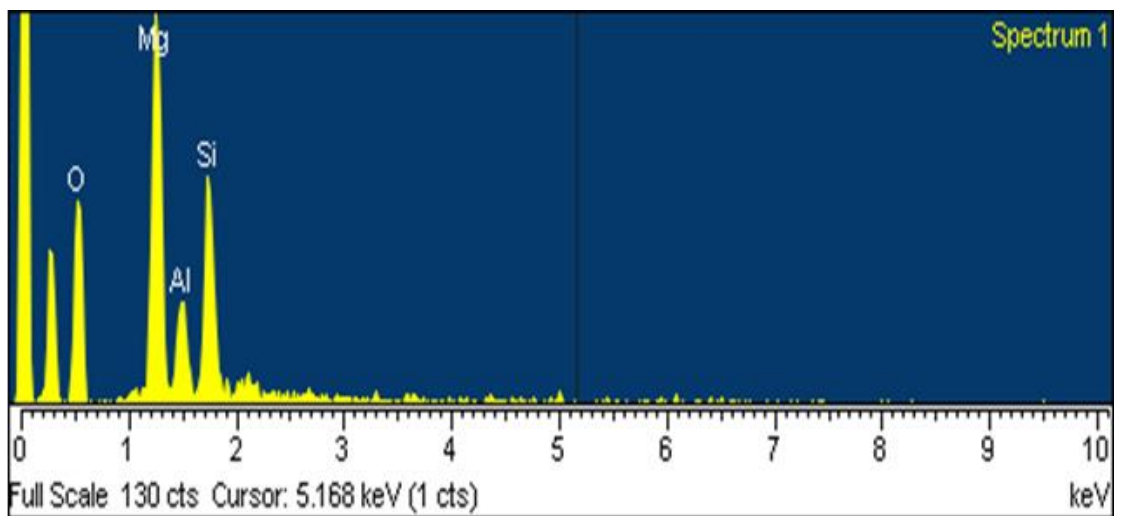
Εικόνα 15 α :Εικόνα κονιάματος φυσικής ποζολάνης από το SEM



Εικόνα 15 b: Χημική ανάλυση αδρανούς

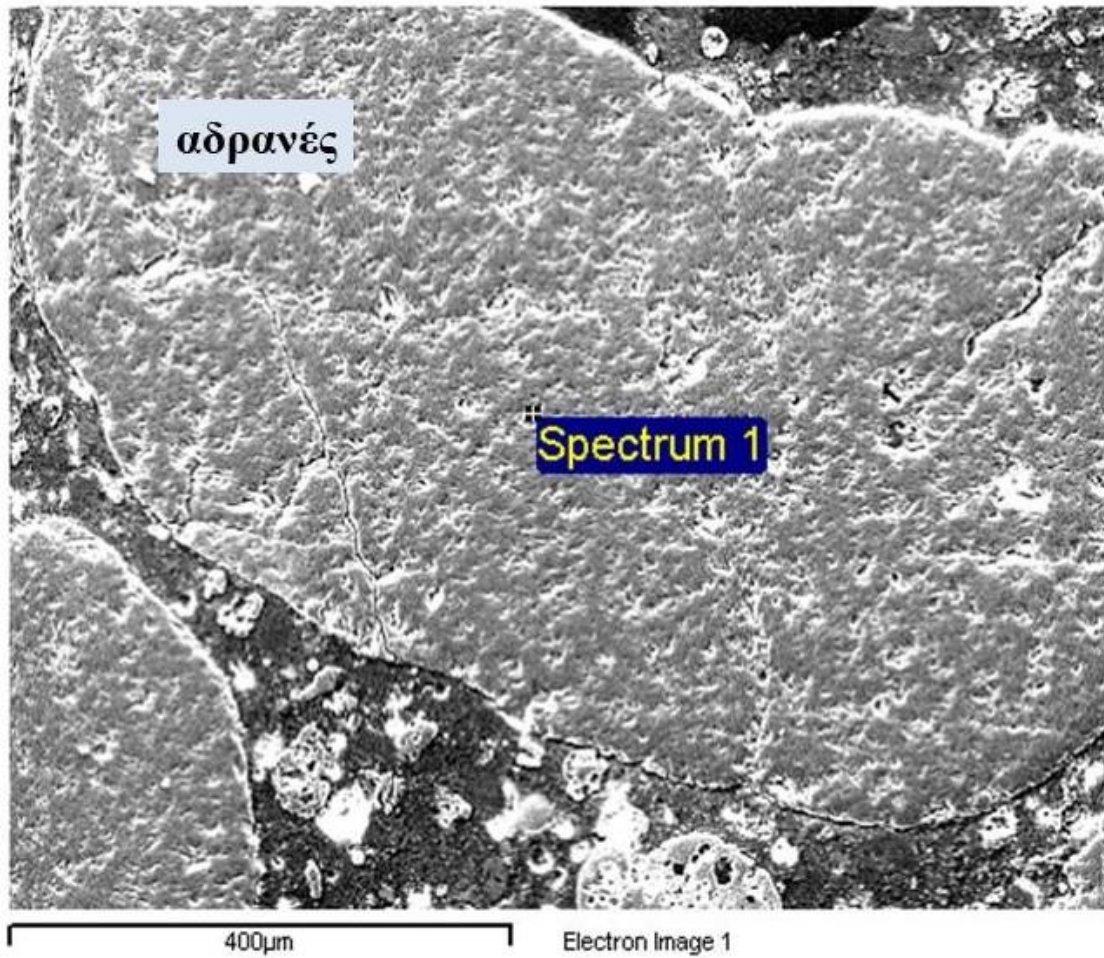


Εικόνα 15 c: Χημική ανάλυση βρουσίτη

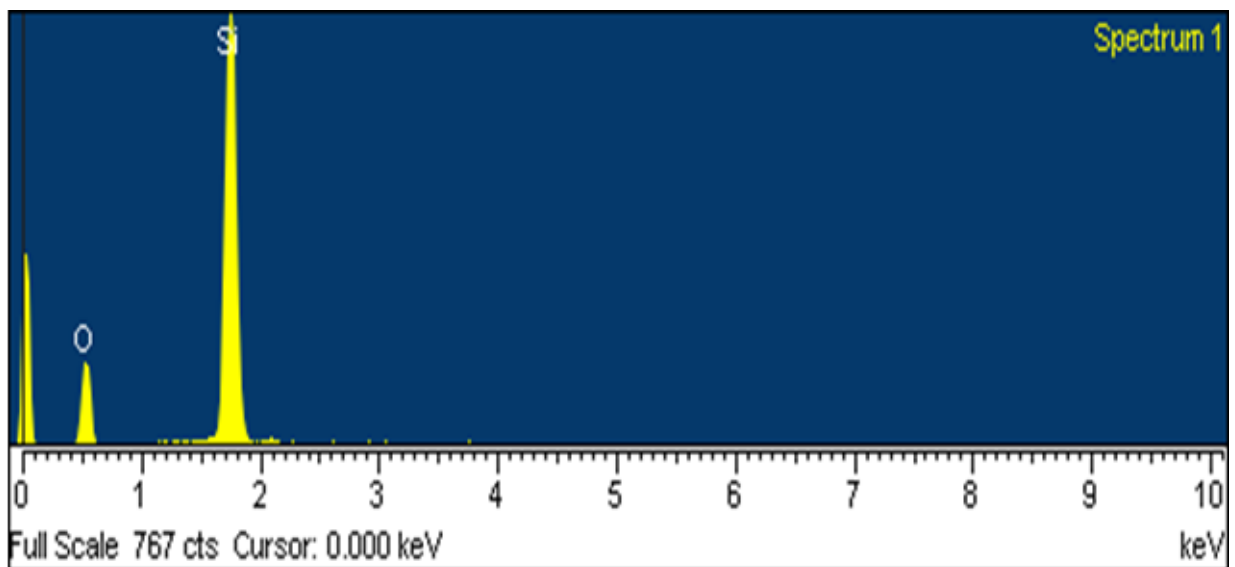


Εικόνα 15 d: Χημική ανάλυση του άμορφου υλικού

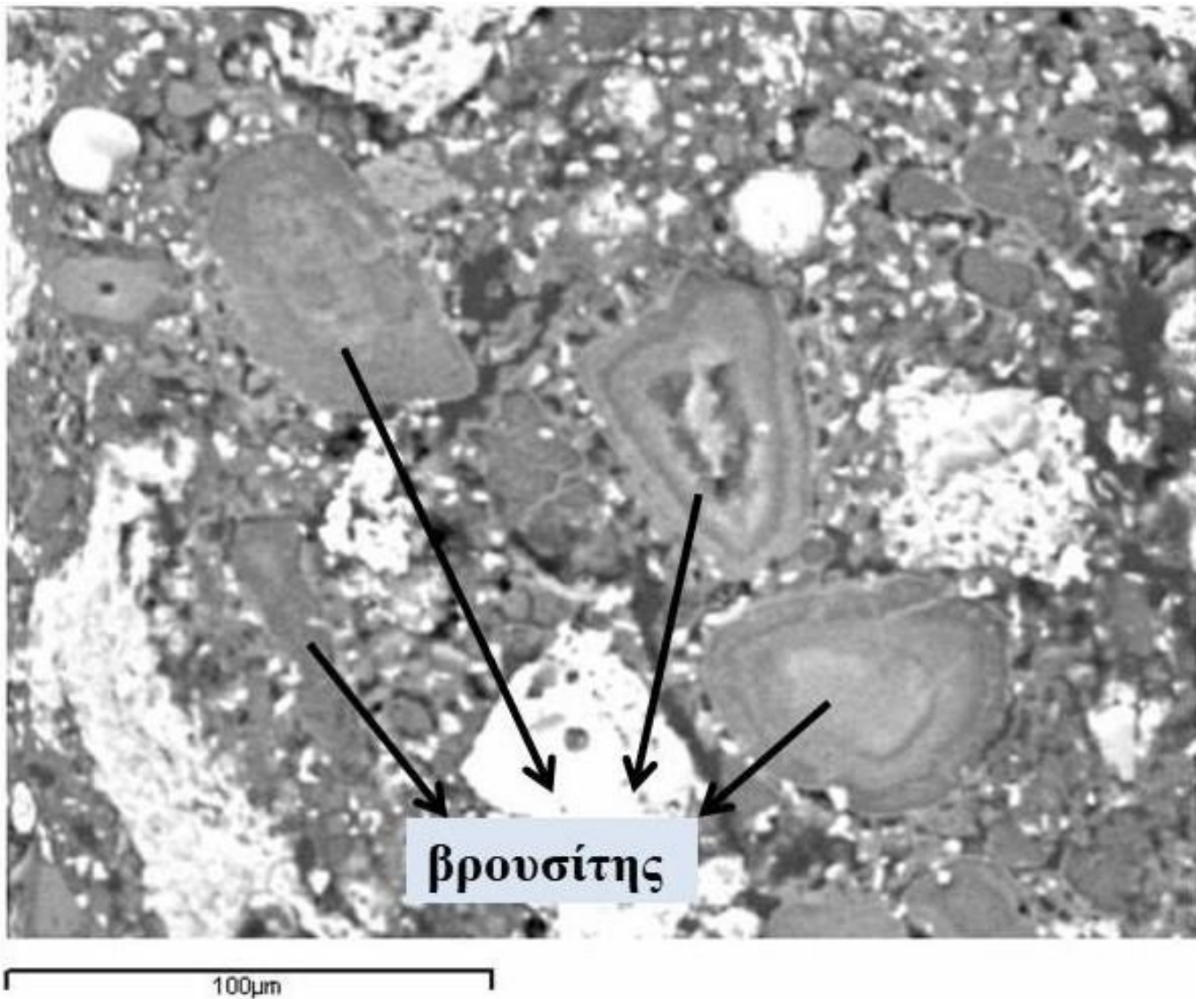
Κονίαμα Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης



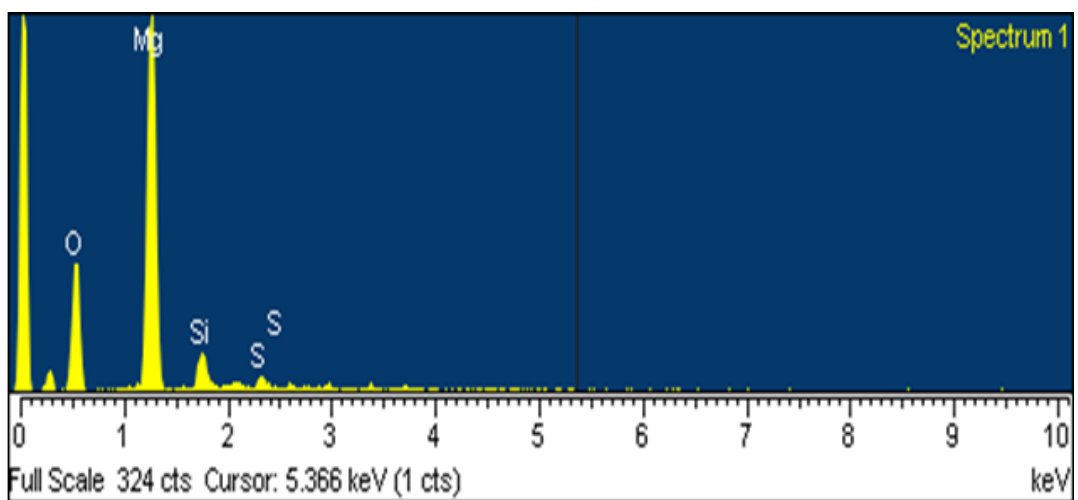
Εικόνα16 α: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM

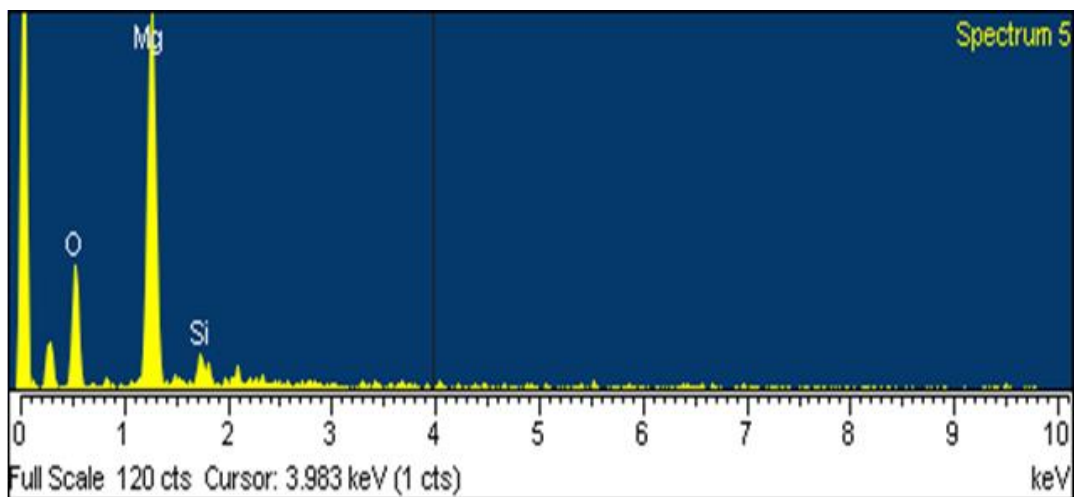
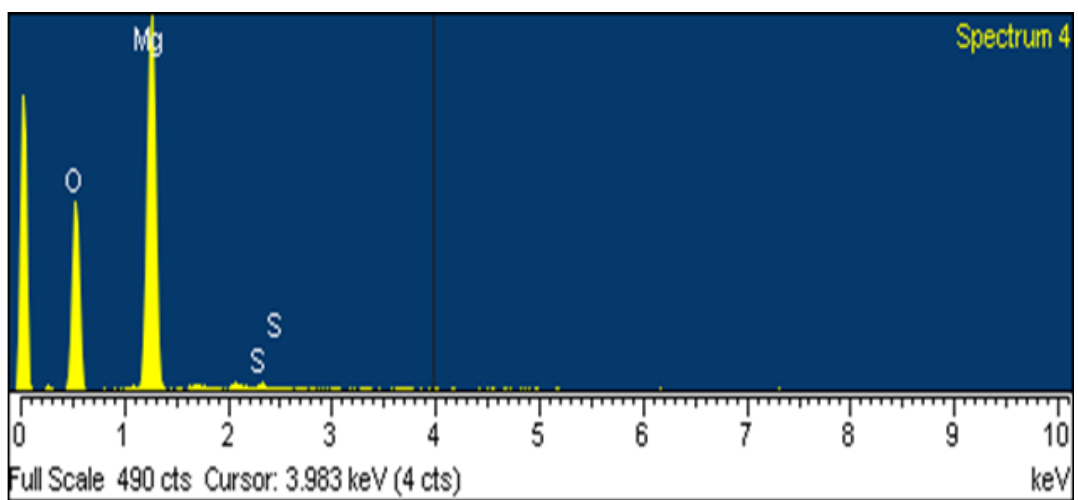
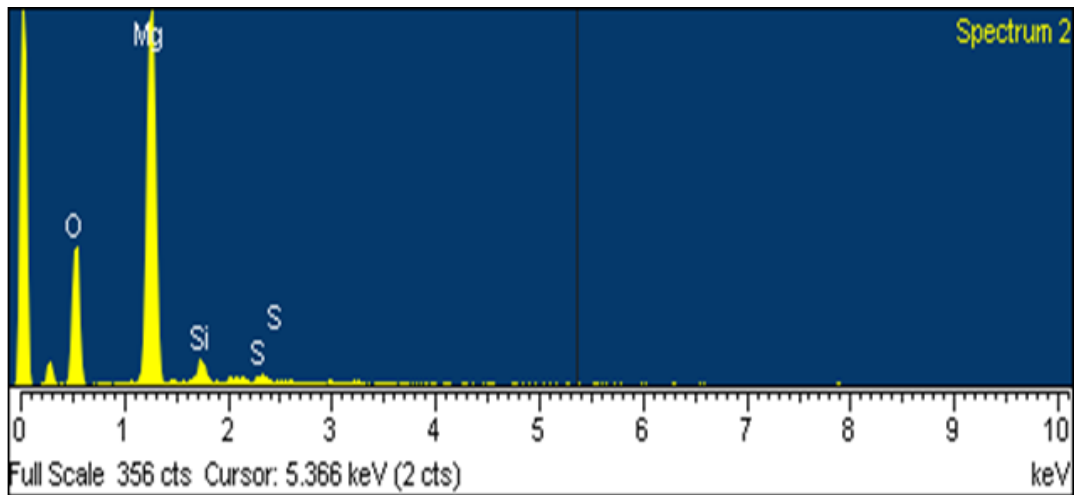


Εικόνα16 β: Χημική ανάλυση του αδρανούς υλικού.



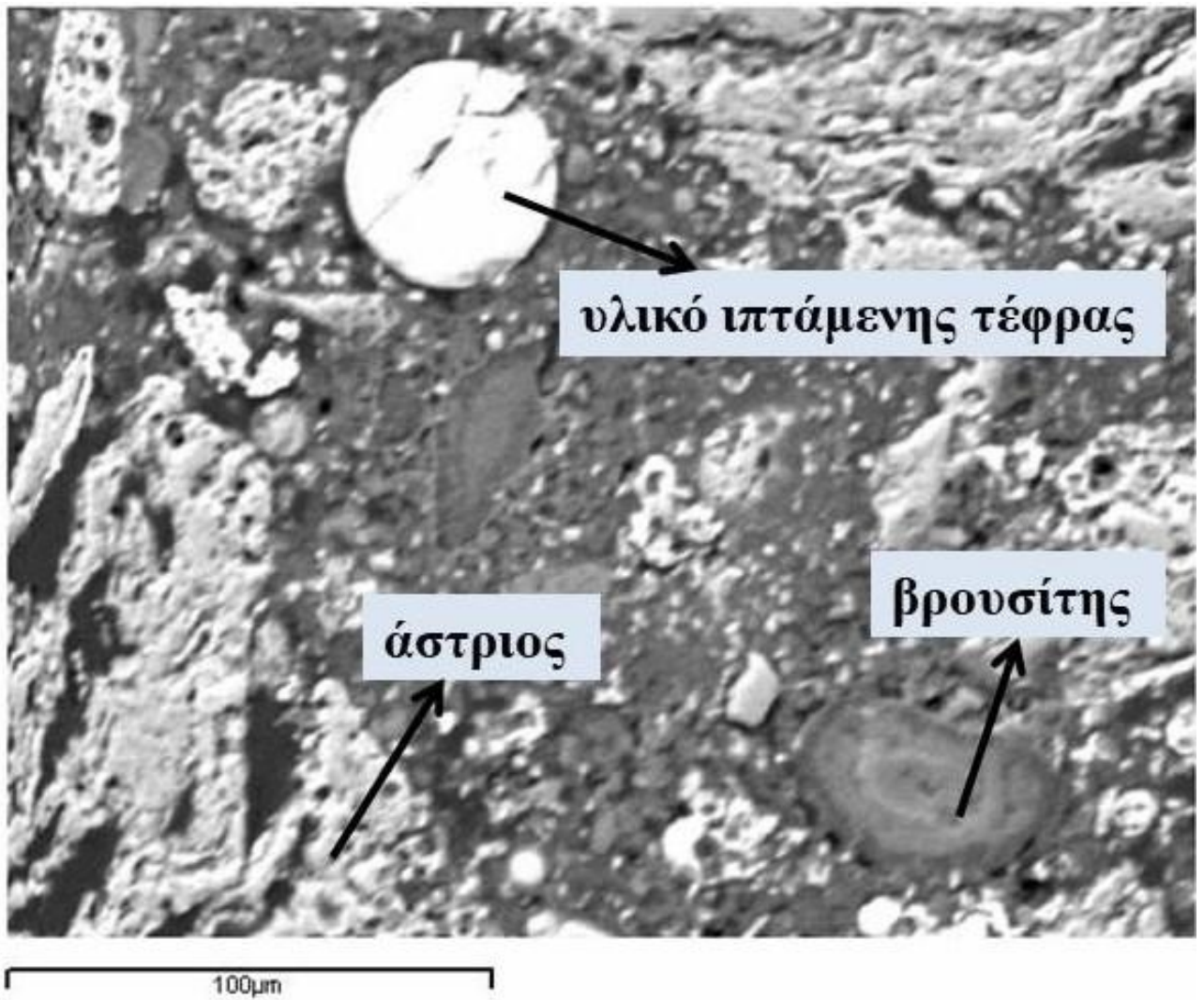
Εικόνα17 α: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM



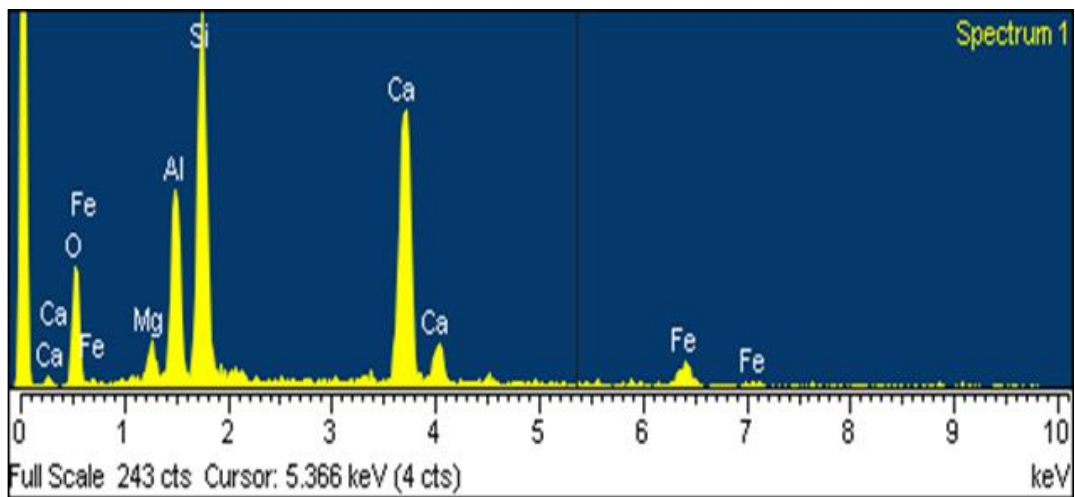


Εικόνα17 b: Χημική ανάλυση του βρουσίτη

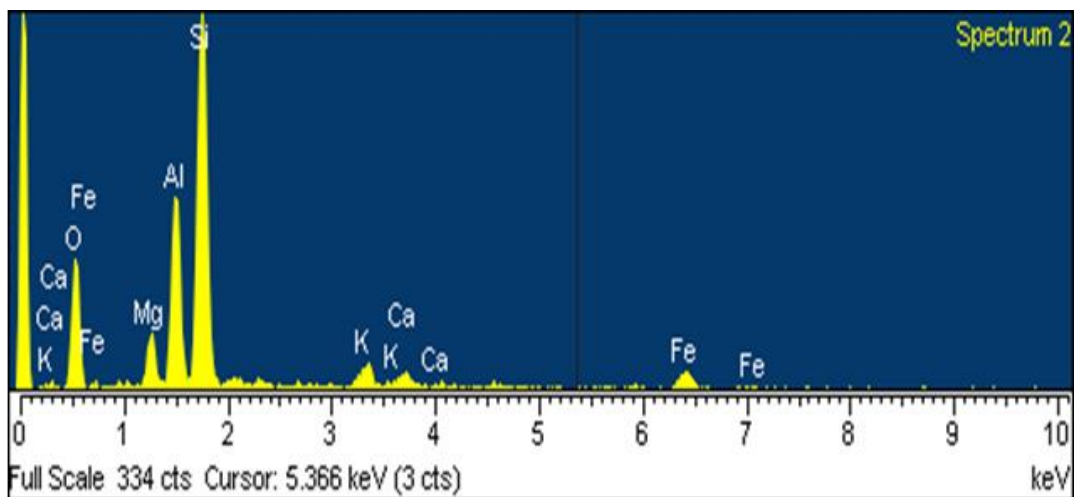
Το πυρίτιο και το θείο οφείλονται σε ορυκτά και φάσεις πολύ κοντά στο βρουσίτη



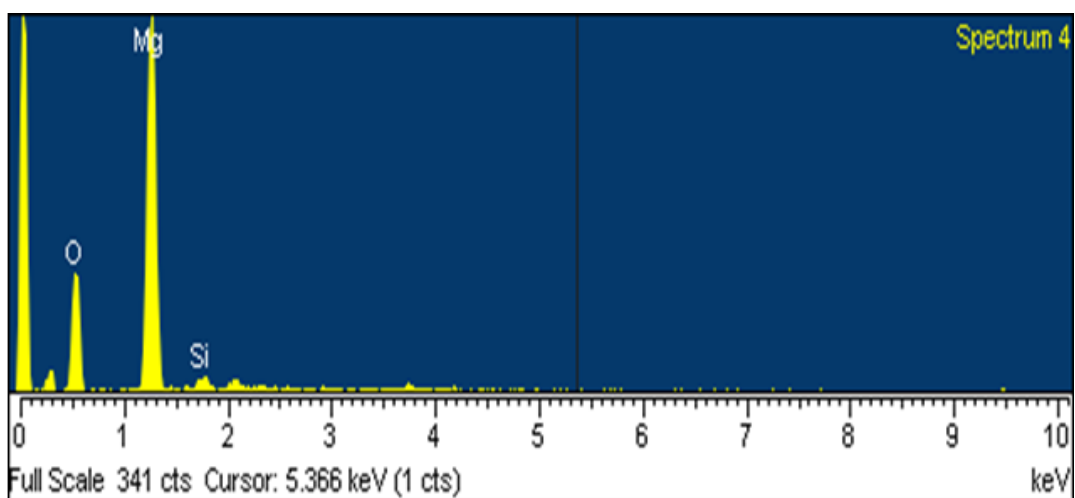
Εικόνα18 α: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM



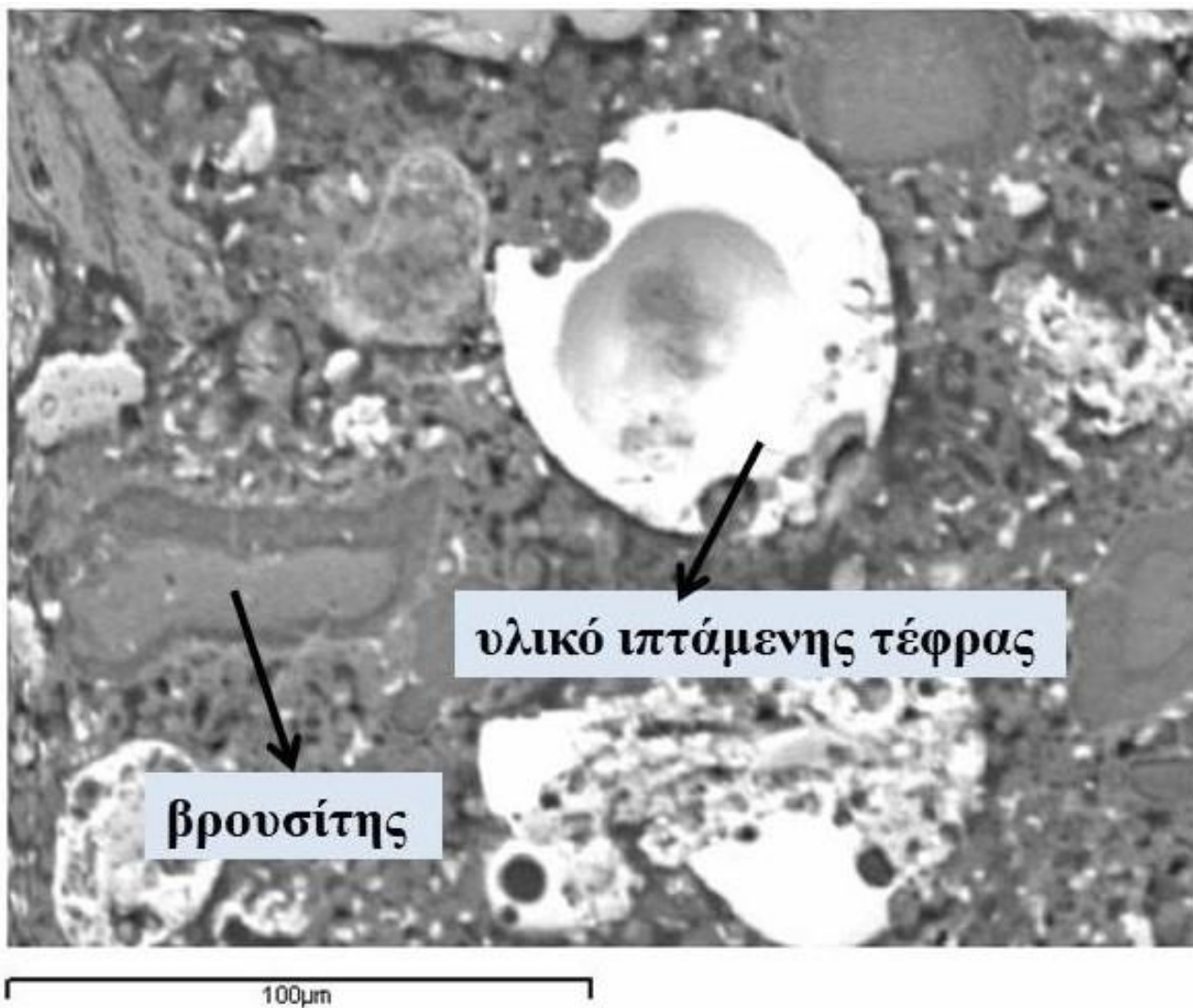
Εικόνα18 b: Χημική ανάλυση του υλικού ιπτάμενης τέφρας



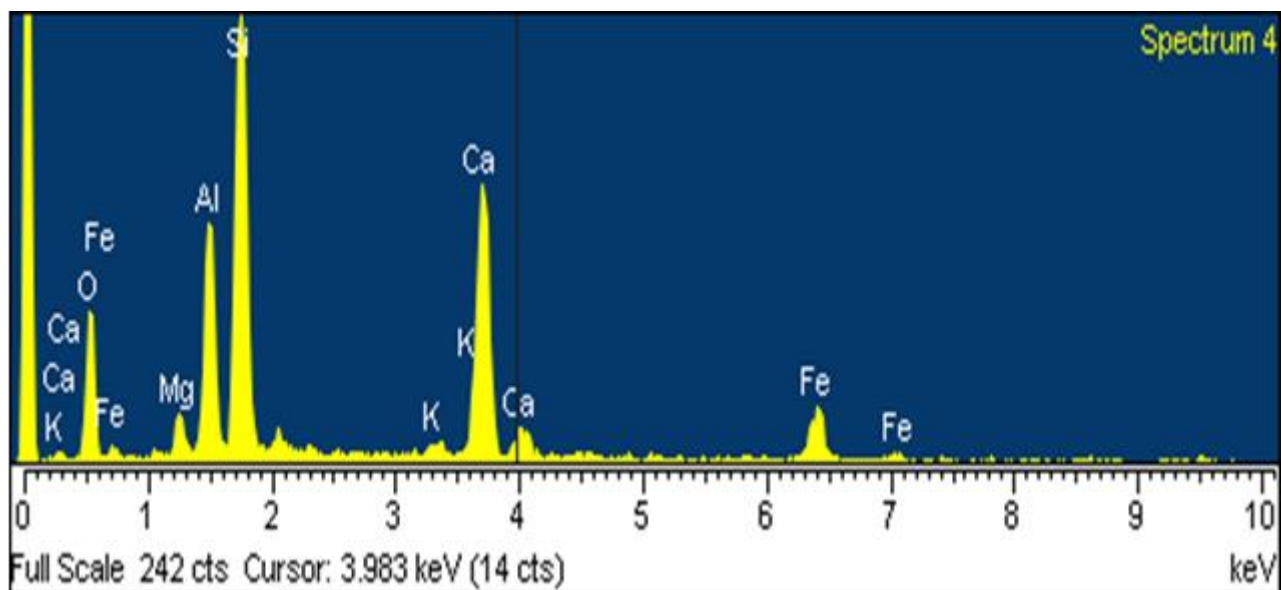
Εικόνα18 c: Χημική ανάλυση του αστρίου



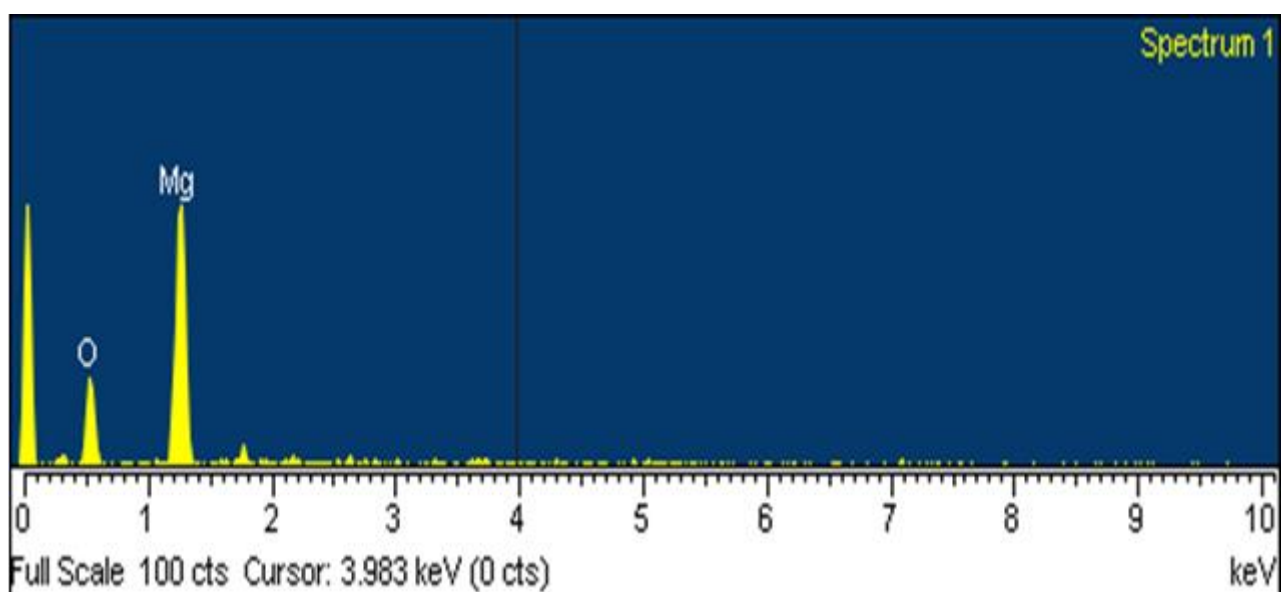
Εικόνα18 d: Χημική ανάλυση του βρουσίτη



Εικόνα19 α: Εικόνα κονιάματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης από το SEM



Εικόνα19 b: Χημική ανάλυση του υλικού ιπτάμενης τέφρας



Εικόνα19 c: Χημική ανάλυση του βρουσίτη