

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

# Ορυκτοποίηση CO<sub>2</sub> και αξιοποίηση νεσκεχονίτη στην ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καστρινάκης Αντώνιος

Επιβλέπουσα: Μαρία Περράκη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΉΝΑ, ΟΚΤΏΒΡΙΟΣ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

# Ορυκτοποίηση CO<sub>2</sub> και αξιοποίηση νεσκεχονίτη στην ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καστρινάκης Αντώνιος

Επιβλέπουσα: Μαρία Περράκη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή στις 27/10/2021

Περράκη Μαρία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Τσακαλάκης Κωνσταντίνος, Καθηγητής

Τσακιρίδης Πέτρος, Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΉΝΑ, ΟΚΤΏΒΡΙΟΣ 2021

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Περράκη Μαρία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, τόσο για την επίβλεψη της εργασίας και την καθοδήγησή της, όσο και για την προτροπή της να ασχοληθώ με το παρόν θέμα. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τσακαλάκη Κωνσταντίνο, Καθηγητή, για τις συμβουλές του πάνω στο αντικείμενο της εργασίας, καθώς και τον κ. Τσακιρίδη Πέτρο, Επίκουρο Καθηγητή, για την βοήθεια του στην εργασία μου και στην κατανόηση και εκπόνηση των εργαστηριακών αναλυτικών μεθόδων. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σκληρό Βασίλη, Υποψήφιο Διδάκτορα, για την παρακίνηση του να ασχοληθώ με το παρόν θέμα και τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας.

# <u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τη σύνθεση ενός νέου δομικού υλικού (τσιμέντου), περιβαλλοντικά φιλικότερου από το τσιμέντο Πόρτλαντ, κυρίως όσον αφορά τις εκλύσεις διοξειδίου του άνθρακα, αλλά ταυτόχρονα με ανταγωνιστικές συγκριτικά αντοχές. Υπό αυτό το πρίσμα, συντέθηκαν στο εργαστήριο «πράσινα» τσιμέντα, που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας, και στα οποία προστέθηκε νεσκεχονίτης. Ο νεσκεχονίτης αποτελεί το θερμοδυναμικά σταθερότερο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου και η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά, καθώς η απαιτούμενη πειραματική διάταξη είναι απλή και απαιτεί συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, στα «πράσινα» τσιμέντα προστέθηκε φυσική ποζολάνη, με στόχο τη μείωση του κόστους παραγωγής των εν λόγω τσιμέντων και την απαιτούμενη ποσότητα των πρώτων υλών. Οι πρώτες ύλες εξετάστηκαν με αναλυτικές μεθόδους.

Με χρήση των παραπάνω «πράσινων» τσιμέντων έγινε σύνθεση κονιαμάτων που περιείχαν καυστική μαγνησία, φυσική ποζολάνη και νεσκεχονίτη. Έπειτα, τα κονιάματα τοποθετήθηκαν σε καλούπια και αφέθηκαν να ενυδατωθούν. Μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης και μετά εξετάστηκαν με αναλυτικές μεθόδους με στόχο τον χαρακτηρισμό τους. Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οπτική μικροσκοπία, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD) και θερμοβαρυτομετρία (TG).

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των αναλυτικών μεθόδων για το συνθετικό νεσκεχονίτη υποδεικνύει πως η σύνθεσή του αποτελεί έναν βιώσιμο και ασφαλή τρόπο αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα μέσω ορυκτοποίησης. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων και των δοκιμών της μονοαξονικής θλίψης δείχνουν πως τα «πράσινα» τσιμέντα που συντέθηκαν αναπτύσσουν ικανοποιητικές αντοχές, τέτοιες ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κατασκευαστικά υλικά. Η παραγωγή των προϊόντων αυτών σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να αποτελέσει μέρος των ενεργειών της Ευρωπαϊκής Ένωσης με στόχο την εφαρμογή του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας.

# **ABSTRACT**

This thesis investigates the synthesis of a new building material (cement), which is environmentally friendlier than Portland Cement, mainly concerning CO<sub>2</sub> emissions, and at the same time presents competitive comprehensive strength in comparison with other magnesium cements. Eco-cements based on hydration of reactive magnesia with the subsequent addition of nesquehonite were synthesized in the laboratory. Nesquehonite is the most thermodynamically stable hydrated carbonate of magnesium. It was synthesized in the laboratory since the required experimental setup is simple and possible under ambient conditions. In addition, natural pozzolan was added to the eco-cements, in order to reduce the production cost and the quantity of the raw materials required. Raw materials and products were thoroughly characterized by analytical methods.

Eco-cements were used for the synthesis of mortars containing reactive magnesia, natural pozzolan and nesquehonite. The mortars were then placed in molds and allowed to hydrate. After 28 days of hydration, the specimens were subjected to uniaxial compression test and then tested by analytical methods for their characterization. The analytical methods used were optical microscopy, XRD, TG and SEM.

The study of the analytical methods' results for synthetic nesquehonite proves 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 eco-cements synthesized herein develop sufficient strength to be used as building materials. Potential production of these products on an industrial scale could be part of the European Union's actions aimed towards the application of the circular economy model.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ				
1. Εισ	σαγωγή	13		
1.1.	Περιβαλλοντικό πρόβλημα CO₂	13		
1.2.	Τσιμέντο Πόρτλαντ	15		
1.3.	Δέσμευση και Αποθήκευση CO2 (Carbon Capture and Storage, CCS)	16		
1.4.	Πράσινα τσιμέντα			
1.5.	Κυκλική Οικονομία	21		
1.6.	Έρευνα και συγγραφή εργασίας	22		
2. Avo	αλυτικές Μέθοδοι	24		
2.1.	Οπτική μικροσκοπία	24		
2.2.	Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	25		
2.3.	Θερμική Ανάλυση (TG)	25		
2.4.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	26		
2.5.	Μονοαξονική Θλίψη	27		
3. Νεα	σκεχονίτης			
3.1.	Σχηματισμός στην φύση			
3.2.	Αντιδράσεις Σύνθεσης	29		
3.3.	Πλεονεκτήματα	31		
4. Πρώτες Ύλες				
4.1.	Καυστική μαγνησία			
4.2.	Φυσικές ποζολάνες	34		
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ				
5. Συνθέσεις				
5.1.	Εργαστηριακή σύνθεση νεσκεχονίτη			

	5.1.3	1.	Σύνθεση νεσκεχονίτη με χρήση ανθρακικού νατρίου	. 36		
	5.1.2	2.	Σύνθεση νεσκεχονίτη με χρήση αερίου διοξειδίου του άνθρακα	. 40		
5	.2.	Κονι	οποίηση	. 41		
5	.3.	Σύνθ	θεση Κονιαμάτων	. 44		
6.	Αντι	δράσ	εις Ενυδάτωσης	. 47		
6	.1.	Αντι	δράσεις ενυδάτωσης καυστικής μαγνησίας	. 47		
6	.2.	Αντι	δράσεις του συστήματος MgO - SiO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	. 49		
7.	Απο	τελέα	σματα αναλυτικών μεθόδων	. 50		
7	.1.	Μικ	ροσκοπική μελέτη νεσκεχονίτη	. 50		
7	.2.	Μελ	έτη νεσκεχονίτη μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD)	. 50		
7	.3.	Μελ	έτη ποζολάνης και καυστικής μαγνησίας μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD)	. 52		
7	.4.	Δοκι	μές μονοαξονικής θλίψης	. 53		
7 S	.5. EM, C	Ορυ ΟΤΑ) .	κτολογικός χαρακτηρισμός συνδετικού υλικού και κονιάματος (XRD, οπτική μικροσκοπί	ία, . 55		
7	.6.	Οπτ	ική παρατήρηση συνδετικού υλικού και κονιάματος	. 58		
	7.6.:	1.	Οπτική παρατήρηση συνδετικού υλικού	. 58		
	7.6.2	2.	Οπτική παρατήρηση κονιάματος	. 67		
7	.7.	Ορυ	κτοχημικές αναλύσεις φάσεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	. 79		
	7.7.2	1.	Συνδετικό υλικό (binder)	. 79		
	7.7.2	2.	Κονίαμα (mortar)	. 98		
8.	8. Συμπεράσματα1					
9.	. Βιβλιογραφία					

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και ετήσιες εκπομπές (1750-2019)

<u>Εικόνα 5.1 και Εικόνα 5.2</u>: Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Αριστερά: χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl<sub>2</sub>). Δεξιά: ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Εικόνα 5.3: Μαγνητικός αναδευτήρας

Εικόνα 5.4: Περισταλτική αντλία

Εικόνα 5.5: Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη

Εικόνα 5.6: Συνθετικός νεσκεχονίτης μετά από καθίζηση 24 ωρών

<u>Εικόνα 5.7:</u> Διάταξη διήθησης με αντλία κενού

Εικόνα 5.8: Συνθετικός νεσκεχονίτης μετά την ξήρανσή του

Εικόνα 5.9: Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη με αέριο CO2

<u>Εικόνα 5.10:</u> Ο αναδευτήρας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Εικόνα 5.11: Κονιάματα χυτευμένα στα καλούπια

Εικόνα 5.12: Τελικό δοκίμιο μετά το πέρας 28 ημερών

<u>Εικόνα 7.1 και Εικόνα 7.2:</u> (Αριστερά) Στερεοσκοπική εικόνα του συνθετικού νεσκεχονίτη. (Δεξιά) Εικόνα πρισματικών κρυστάλλων νεσκεχονίτη που σχηματίζουν ροζέτα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Εικόνα 7.3: Εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού

Εικόνα 7.4: Εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος

Εικόνα 7.5: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού

Εικόνα 7.6: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού

<u>Εικόνα 7.7</u> Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού

Εικόνα 7.8: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού

Εικόνα 7.9: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού

Εικόνα 7.10: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού Εικόνα 7.11: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού Εικόνα 7.12: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού Εικόνα 7.13: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού Εικόνα 7.14: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.15: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.16: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.17: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.18: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.19: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.20: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.21: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.22: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.23: Μικροφωτογραφία του κονιάματος Εικόνα 7.24: Μικροφωτογραφία του κονιάματος

Εικόνα 7.25: Μικροφωτογραφία του κονιάματος

<u>Εικόνα 7.26:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου

<u>Εικόνα 7.27:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.28:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.29:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.

<u>Εικόνα 7.30:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου

<u>Εικόνα 7.31:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.32:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.33:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.34:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών ασβεστίτη

<u>Εικόνα 7.35:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.36</u>: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου

<u>Εικόνα 7.37:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.38:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.39:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.40:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.41:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.42:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

10

<u>Εικόνα 7.43:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών του συνδετικού υλικού

<u>Εικόνα 7.44:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.45:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.46:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη

<u>Εικόνα 7.47:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.48:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου

Εικόνα 7.49: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών χαλαζία

<u>Εικόνα 7.50:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.51:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

<u>Εικόνα 7.52:</u> Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης

### ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 3.1:</u> Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε στοιχεία <u>Πίνακας 3.2:</u> Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε ενώσεις <u>Πίνακας 7.1:</u> Συγκεντρωτικός πίνακας μέγιστων αντοχών δοκιμίων <u>Πίνακας 8.1:</u> Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε ενώσεις/οξείδια

### ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου Πόρτλαντ

<u>Σχήμα 3.1:</u> Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων  $H_2CO_{3 (aq)}$ ,  $HCO_{3}^{-}$  και  $CO_{3}^{2-}$  σε υδατικό διάλυμα, σε εύρος pH 4-12 του διαλύματος στο σύστημα  $CO_{2}$ -H<sub>2</sub>O

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας καυστικής μαγνησίας

Σχήμα 5.1: Λογαριθμικά διαγράμματα κατανομής κόκκων της ποζολάνης πριν (πάνω) και μετά (κάτω) την κονιοποίηση

Σχήμα 5.2: Λογαριθμικά διαγράμματα κατανομής κόκκων της καυστικής μαγνησίας πριν (πάνω) και μετά (κάτω) την κονιοποίηση

Σχήμα 5.3: Λογαριθμικό διάγραμμα κατανομής κόκκων του νεσκεχονίτη

Σχήμα 7.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που συντέθηκε με ανθρακικό νάτριο

Σχήμα 7.2: Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που συντέθηκε με αέριο CO2

Σχήμα 7.3: Ακτινοδιάγραμμα XRD της καυστικής μαγνησίας

Σχήμα 7.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ποζολάνης

Σχήμα 7.5: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Pozz\_Cem1 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών

Σχήμα 7.6: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Pozz\_Cem2 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών

<u>Σχήμα 7.7:</u> Ακτινοδιάγραμμα XRD του binder

Σχήμα 7.8: Καμπύλες TG, DTA, DTG θερμικής ανάλυσης του binder

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. Εισαγωγή

### 1.1. Περιβαλλοντικό πρόβλημα CO<sub>2</sub>

Η δημιουργία και ανάπτυξη των κοινωνιών βασίζεται στην εκμετάλλευση από τον άνθρωπο των φυσικών πόρων του πλανήτη. Από τα τέλη του 18<sup>ου</sup> αιώνα η λογική της εκμηχάνισης της παραγωγής ήταν διάχυτη και μέχρι το 1850 η βιομηχανική επανάσταση είχε κορυφωθεί. Η μαζική και πλέον αυτοματοποιημένη παραγωγή προϊόντων και υποδομών οδήγησε σε ραγδαία βελτίωση του βιοτικού επιπέδου· επέφερε όμως και σημαντικά περιβαλλοντικά ζητήματα που καλείται η επιστημονική κοινότητα να λύσει.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) είναι συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης. Η ύπαρξή του στην ατμόσφαιρα είναι υψίστης σημασίας, καθώς ανακλά μέρος της επιβλαβούς για τον άνθρωπο ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ παράλληλα δεν αφήνει τη θερμότητα να διαφύγει γρήγορα από τη γήινη ατμόσφαιρα, με συνέπεια τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στην Γη. Το CO<sub>2</sub> συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα και μέσω των φυσικών διεργασιών του κύκλου του άνθρακα εν τέλει διασπάται. Αν δεν υπήρχαν στην ατμόσφαιρα η υγρασία και αέρια όπως το CO<sub>2</sub>, το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), το όζον (O<sub>3</sub>) και τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) ο πλανήτης θα ήταν πολύ κρύος, καθιστώντας αδύνατη την επιβίωση του ανθρώπινου είδους.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το κύριο αέριο στο οποίο οφείλεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου και απελευθερώνεται τόσο από φυσικές (π.χ. αναπνοή, ηφαιστειακές εκρήξεις) όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. καύση ορυκτών καυσίμων, αποψίλωση δέντρων). Η ανεξέλεγκτη εκτέλεση αυτών των δραστηριοτήτων μετά το ζενίθ της βιομηχανικής επανάστασης το 1850, οδήγησε σε μια αύξηση κατά σχεδόν 49% της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα (<u>https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/</u>). Πιο συγκεκριμένα, για την περίοδο 2000-2014, οι ευρωπαϊκές χώρες και οι Η.Π.Α. μείωσαν τις εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά περίπου 20%. Ταυτόχρονα όμως, η Κίνα και η Ινδία παρουσίασαν αύξηση των εκπομπών τους μεγαλύτερη του 50% (Global Carbon Project, 2020). Το γεγονός αυτό οδηγεί σταδιακά στην υπερθέρμανση του πλανήτη, καθώς και στην επιδείνωση προβλημάτων υγείας των ανθρώπινων οργανισμών.



<u>Εικόνα 1.1:</u> Διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και ετήσιες εκπομπές (1750-2019) (πηγή: <u>https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-</u> <u>carbon-dioxide</u>)

Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του διοξειδίου του άνθρακα είναι ένα από τα πιο σημαντικά σύγχρονα/επιστημονικά προβλήματα. Οι κυριότερες πηγές έκλυσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων (Morrison et al., 2016), η βιομηχανική και η ανθρώπινη δραστηριότητα (θέρμανση, μέσα μεταφοράς κ.λπ.). Οι εκθετικά αυξανόμενες υλικές και ενεργειακές ανάγκες των σύγχρονων κοινωνιών καθιστούν εξαιρετικά δύσκολη την μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (Morrison et al., 2016). Καθώς η απεξάρτηση μιας κοινωνίας από τον άνθρακα είναι απαραίτητη η εύρεση μιας λύσης για τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη και την βελτίωση ή έστω διατήρηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

Η περιεκτικότητα του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα αυξάνεται συνεχώς εξαιτίας των προαναφερθέντων δραστηριοτήτων. Η τσιμεντοβιομηχανία είναι μια από τις μεγαλύτερες πηγές εκπομπής CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από την ανθρωπογενή δραστηριότητα, καθώς της αντιστοιχεί το 5-7% των παγκόσμιων εκπομπών (Benhelal et al., 2013).

### 1.2. Τσιμέντο Πόρτλαντ

Τσιμέντο ονομάζεται μια υδραυλική κονία, η οποία όταν αναμειχθεί με νερό σχηματίζει πάστα, που πήζει και σκληρύνεται, έχοντας την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές και τη σταθερότητα της ακόμα και κάτω από το νερό (Τσακαλάκης, 2010). Κατά συνέπεια, αποτελεί την κύρια συνδετική ύλη δομικών υλικών που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές (κτήρια, σήραγγες, γέφυρες κ.λπ.).

Είναι λεπτοαλεσμένο, ανόργανο υλικό αποτελούμενο κυρίως από κλίνκερ, αλλά και ένα μικρό ποσοστό αδρανών υλικών (πχ ποζολάνη). Το κλίνκερ (clinker) είναι το προϊόν της έψησης των πρώτων υλών σε κεκλιμένη περιστροφική κάμινο. Ο πιο διαδεδομένος τύπος τσιμέντου είναι το τσιμέντο Πόρτλαντ (Portland Cement). Υπάρχουν ποικίλες παραλλαγές αυτού μέσω προσθήκης συστατικών, με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων / χαρακτηριστικών του.



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου Πόρτλαντ

Η παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ είναι σημαντικότατη όσον αφορά τις σύγχρονες τσιμεντοβιομηχανίες, καθώς στα κοινά τσιμέντα το κλίνκερ συμμετέχει σ' ένα ποσοστό που αρκετές φορές ξεπερνά το 90%. Η παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ, όμως, είναι κοστοβόρα, ενεργοβόρα (Madlool et al., 2011) και έχει ως αποτέλεσμα αυξημένες εκπομπές σκόνης, αιωρούμενων σωματιδίων CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> κ.λπ. (Chatterjee, 2011). Συγκεκριμένα, το τσιμέντο Portland, κατά την κλινκεροποίησή του παράγει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα.

Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του κλίνκερ είναι κυρίως ηλεκτρική ή θερμική και αξιοποιείται στην θραύση και λειοτρίβηση των πρώτων υλών, στην πυρομεταλλουργική διεργασία και στην λειτουργία άλλων διατάξεων και μηχανημάτων. Για την εκμετάλλευση και μεταφορά ασβεστολίθου, κύρια πρώτη ύλη του κλίνκερ, χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια, αλλά και υγρά καύσιμα. Η πυρομεταλλουργική διεργασία είναι άκρως ενεργοβόρα και συγκεκριμένα χρειάζονται μεγάλα ποσά ενέργειας για την λειτουργία, περιστροφή και ψύξη της περιστροφικής καμίνου, μέσα στην οποία λαμβάνουν χώρα η πύρωση των πρώτων υλών και πολλές χημικές αντιδράσεις. Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία φλόγας και για την περιστροφή και ψύξη της καμίνου αντίστοιχα, προέρχεται από στερεά καύσιμα και ηλεκτρικό ρεύμα (Madlool et al., 2011).

Πέραν την μεγάλης ενεργειακής κατανάλωσης, καθ' όλη την διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ παρατηρούνται σημαντικές εκπομπές οργανικών και ανόργανων ουσιών, σκόνης και αερίων που δυσχεραίνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παραδείγματα τέτοιων αέριων εκπομπών είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), τα οξείδια του θείου (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και η αιωρούμενη σκόνη.

Ένα ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα εκλύεται από τα χωματουργικά αυτοκίνητα που μεταφέρουν τις πρώτες ύλες στην μονάδα παραγωγής του κλίνκερ. Περίπου το 40% των εκπομπών CO<sub>2</sub> των βιομηχανιών τσιμέντου προέρχεται από την καύση στερεών καυσίμων για την λειτουργία της περιστροφικής καμίνου (Benhelal et al., 2013). Ένα ακόμα 50% του διοξειδίου του άνθρακα εκλύεται κατά την πύρωση του ασβεστολίθου στους 1450°C σύμφωνα με την αντίδραση (Benhelal et al., 2013):

CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>, όπου CaO: 56.03% και CO<sub>2</sub>:2 43.97%

#### 1.3. Δέσμευση και Αποθήκευση CO<sub>2</sub> (Carbon Capture and Storage, CCS)

Τα παραπάνω στοιχεία αναδεικνύουν το πως η βιομηχανία τσιμέντου συμβάλλει στην έκλυση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα, τόσο άμεσα (καύσιμα μηχανημάτων, χημικές αντιδράσεις) όσο και έμμεσα (χρήση ηλεκτρικής ενέργειας). Για τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, πέραν της καλύτερης διαχείρισης των δραστηριοτήτων που το εκλύουν, όπως η διάσπαση του CaCO<sub>3</sub>, κατά την παραγωγή τσιμέντου, υπάρχει και η ανάγκη δέσμευσης του εκλυόμενου CO<sub>2</sub>.

Οι μέθοδοι δέσμευσης και αποθήκευσης του CO<sub>2</sub> (Carbon Capture & Storage, CCS) θα πρέπει να έχουν χαμηλό ενεργειακό κόστος και να μπορούν να εφαρμοστούν με ευκολία σε πολλές και διαφορετικές περιοχές του πλανήτη. Επιπλέον, πρέπει να εγγυώνται μακροχρόνια και ασφαλή αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα και να μην διαταράσσουν το εκάστοτε οικοσύστημα (Ballirano et al., 2010).

Μία από τις λύσεις που εξετάζονται είναι η δέσμευση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub>, μετά τον διαχωρισμό του από άλλες αέριες ενώσεις, σε γεωλογικούς ταμιευτήρες (Morisson et al., 2016), βαθείς υδροφόρους

ορίζοντες ή εξαντλημένους ταμιευτήρες φυσικού αερίου ή πετρελαίου. Αν και η τεχνολογία για την πραγματοποίηση της λύσης αυτής είναι διαθέσιμη και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε παγκόσμιο επίπεδο, υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα που αποθαρρύνουν την επιστημονική κοινότητα.

Καταρχάς, το κόστος δέσμευσης και αποθήκευσης ανά τόνο διοξειδίου του άνθρακα με αυτή την διαδικασία είναι υψηλό (Mazzoti et al., 2005). Το CO<sub>2</sub> πρέπει να είναι σε υπερκρίσιμη κατάσταση για την δέσμευση και μεταφορά του, γεγονός που απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας (Herzog & Golomb, 2004) και η μεταφορά αυτή απαιτεί μεγάλες επενδύσεις από πολλά κράτη (Morrison et al., 2016). Έπειτα, παρουσιάζονται περαιτέρω προβλήματα που σχετίζονται με την αποθήκευση του διοξειδίου στους γεωλογικούς ταμιευτήρες. Η προσβασιμότητα στους ταμιευτήρες αυτούς είναι περιορισμένη και η διαδικασία αποθήκευσης του CO<sub>2</sub> είναι χρονοβόρα (Shukla et al., 2010). Η γεωλογία της περιοχής είναι ακόμα ένας απρόβλεπτος παράγοντας, καθώς η συμπεριφορά του CO<sub>2</sub> σε πορώδεις και περατούς γεωλογικούς σχηματισμούς και οι πιθανές φυσικοχημικές αλλαγές που μπορεί να προκληθούν είναι απρόβλεπτες (Soong et al., 2006, Holloway et al., 2007). Τέλος, η σταθερότητα του αποθηκευμένου διοξειδίου είναι ακόμη υπό έρευνα (Morisson et al., 2016) και υπάρχει πάντα η περίπτωση διαρροής του από μη προβλέψιμους παράγοντες, όπως της τεκτονικής της περιοχής (Shukla et al., 2010).

Εναλλακτικός τρόπος ασφαλούς και μόνιμης δέσμευσης και αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η ορυκτοποίηση αυτού (Ferrini et al., 2009), η οποία μπορεί να λάβει χώρα με τους εξής τρόπους:

- Αντίδραση αερίου CO<sub>2</sub> με ασβεστιτικά ή μαγνησιούχα πετρώματα
- Αντίδραση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν ανθρακικές/δισανθρακικές ρίζες με υδατικά διαλύματα που περιέχουν σε μεγάλη περιεκτικότητα μεταλλικά ιόντα (Lackner, 2002)

Για την ορυκτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα απαιτούνται μία πηγή πλούσια σε κατιόντα μαγνησίου και μία πλούσια σε αέριο CO<sub>2</sub> ή διαλύματα ανθρακικών ή δισανθρακικών ριζών (Morrison et al., 2016, Ferrini, et al., 2009). Εστιάζουμε περισσότερο στη δημιουργία μαγνησιούχων ανθρακικών ορυκτών, καθώς περιέχουν μεγαλύτερη αναλογία βάρους CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα αντίστοιχα ασβεστούχα (Ferrini et al., 2009). Για παράδειγμα, το 52% της μάζας του μαγνησίτη (MgCO<sub>3</sub>) είναι διοξείδιο του άνθρακα, ενώ στον ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>) το αντίστοιχο ποσοστό είναι 42%. Επιπλέον, το μαγνήσιο και τα ορυκτά παράγωγά του χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας ως πρώτες ύλες, αποτελώντας υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Γίνεται, λοιπόν, κατανοητό πως η ορυκτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της αποθήκευσής του σε γεωλογικούς ταμιευτήρες. Η ορυκτοποίηση του CO<sub>2</sub> αποτελεί σημαντική διαδικασία στη φύση (Ballirano et al., 2010), αλλά είναι αργή και έτσι η in situ ορυκτοποίηση είναι μη αποδοτική ως μέθοδος, ακόμα και αν υπάρχει συνεχής παροχή διοξειδίου στα μαγνησιούχα πετρώματα. Έτσι, η έρευνα επικεντρώνεται στην εργαστηριακή σύνθεση μαγνησιούχων ορυκτών, στα οποία δύναται να αποθηκευτεί το CO<sub>2</sub> με ασφάλεια. Παρόλαυτα, η ποσότητα των ορυκτών που θα συντεθεί εργαστηριακά πρέπει να μπορεί να αξιοποιηθεί σε βιομηχανικό επίπεδο, με σκοπό την δημιουργία χρήσιμων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

#### 1.4. Πράσινα τσιμέντα

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, τα κύρια μειονεκτήματα της παραγωγής του κοινού τσιμέντου είναι οι εκλύσεις αερίων, και συγκεκριμένα του CO<sub>2</sub>, καθώς και η υψηλή ενεργειακή κατανάλωση. Η εύρεση μιας πιο οικονομικής και σαφώς πιο φιλικής προς το περιβάλλον λύσης για την παραγωγή συνδετικού υλικού είναι επιτακτική. Το συνδετικό υλικό αυτό χρησιμοποιείται στον κατασκευαστικό τομέα και πρέπει να ικανοποιεί τις ίδιες ποιοτικές απαιτήσεις με τα κοινά τσιμέντα, και κυρίως το τσιμέντο Πόρτλαντ. Υπό αυτό το πρίσμα, τα «πράσινα» τσιμέντα με βάση την καυστική μαγνησία είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση για συγκεκριμένες δομικές εφαρμογές.

Για τη δημιουργία περιβαλλοντικά φιλικότερων δομικών υλικών είναι απαραίτητη η εύρεση νέων εναλλακτικών «κλίνκερ» (alternative cement clinker). Εναλλακτικό «κλίνκερ» ονομάζεται το συνθετικό, ανόργανο υλικό το οποίο όταν λειοτριβηθεί σε κοκκομετρία φαρίνας είναι ικανό να αντιδράσει ταχύτατα με το νερό ή το CO<sub>2</sub> προς δημιουργία κονιάματος, το οποίο πήζει και σκληρύνεται γρήγορα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό (Gartner et al., 2018).

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

Κατά την ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας σε συνθήκες περιβάλλοντος, το νερό αντιδρά ταχύτατα με την επιφάνεια των κόκκων της, δημιουργώντας ένα φιλμ Mg(OH)<sub>2</sub> γύρω από κάθε κόκκο, που όμως πιθανώς 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 διοξειδίου του άνθρακα (carbonation), διαδικασία η οποία προσδίδει επιπλέον αντοχές στο κονίαμα. Ωστόσο, η δημιουργία του Mg(OH)<sub>2</sub> στην επιφάνεια των κόκκων καθιστά πολύ αργή την ενυδάτωση του υπόλοιπου οξειδίου του μαγνησίου και τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> (Dung & Unluer, 2017). Έτσι, το κονίαμα που περιέχει μόνο καυστική μαγνησία και αναμειγνύεται με νερό δεν αποκτά τόσο γρήγορα τις αντοχές που απαιτούνται ώστε να χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό. Τέτοια κονιάματα είναι αποδοτικά μόνο όταν προστεθούν σε αυτά θειικά, χλωριούχα ή φωσφορικά ανιόντα (Kuenzel et al., 2018), με πιο διαδεδομένα τα τσιμέντα Sorel.

Την τελευταία δεκαετία, οι μελέτες έχουν δείξει πως η προσθήκη ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου όπως του νεσκεχονίτη (MgCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ή Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·2H<sub>2</sub>O), δυπινγγίτη (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) και υδρομαγνησίτη (Mg(CO<sub>3</sub>)·5(H<sub>2</sub>O)) στα κονιάματα καυστικής μαγνησίας της προσδίδουν νέες φυσικές ιδιότητες και αλλάζουν τον μηχανισμό ενυδάτωσής της (Kuenzel et al., 2018, Flatt et al., 2012). Η κρυσταλλική δομή των ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου είναι σημαντική, καθώς η ινώδης/βελονοειδής ανάπτυξη των κρυστάλλων τους συνδράμει στην επίδοση του τελικού προϊόντος (Ruan & Unluer, 2017). Τα κονιάματα αυτά πήζουν πιο γρήγορα και αποκτούν εν τέλει μεγαλύτερες αντοχές. Έτσι, δημιουργείται ένα νέο εναλλακτικό «κλίνκερ», το οποίο περιέχει καυστική μαγνησία και νεσκεχονίτη και αποτελεί πρώτη ύλη για την δημιουργία των «πράσινων» τσιμέντων και κονιαμάτων που συντέθηκαν και παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Η ορυκτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις, όπως ο νεσκεχονίτης, οδηγεί στην δέσμευση των ποσοτήτων CO<sub>2</sub> που εκλύθηκαν στα στάδια παραγωγής του «πράσινου» τσιμέντου. Έτσι, η δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα (CCS) είναι ασφαλής και συγχρόνως βιώσιμη. Η προσθήκη του νεσκεχονίτη σε «πράσινα» τσιμέντα καυστικής μαγνησίας ωφελεί με δύο τρόπους. Καταρχάς, η παραγωγή των «πράσινων» τσιμέντων καυστικής μαγνησίας και νεσκεχονίτη έχει μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα άνθρακα σε σύγκριση με αυτή του κοινού κλίνκερ (Morrison et al., 2016). Δεύτερον, τα «πράσινα» τσιμέντα καυστικής μαγνησίας και νεσκεχονίτη αποκτούν βελτιωμένα μηχανικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τα τσιμέντα Πόρτλαντ, όταν οι συνθήκες σκλήρυνσης είναι κατάλληλες (Liska & Al-Tabbaa, 2009), οπότε και καθίσταται δυνατή η χρήση τους στον κατασκευαστικό τομέα.

Τα πλεονεκτήματα των «πράσινων» τσιμέντων που βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας αφορούν επίσης και τη δυνατότητα ενσωμάτωσης σε αυτά βιομηχανικών παραπροϊόντων και ποζολανών (Unluer & Al-Tabbaa, 2013). Η προσθήκη τέτοιων υλικών σε χρήσιμα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας συμβάλλει με πολλούς τρόπους στην παραγωγή τους. Οι φυσικές ποζολάνες είναι υλικά που ήδη χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία (ποζολανικά τσιμέντα), λόγω των καλών υδραυλικών ιδιοτήτων τους 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 καλύτερα μηχανικά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν.

Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα είναι υλικά τα οποία δεν θεωρούνται χρήσιμα από τον παραγωγό, θεωρούνται απορρίμματα και γενικά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την εξαγωγή μετάλλων ή άλλων ουσιών. Παρόλαυτα, είναι δυνατή η προσθήκη ενός παραπροϊόντος σε νέα προϊόντα, ανάλογα με τα φυσικά, χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά, καθώς και το κόστος διαχείρισής του. Έτσι, στον κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας μη τοξικά και μη ραδιενεργά βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η ιπτάμενη τέφρα και ο πυριτικός καπνός, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη (Ercikdi et al, 2009).

Η χρήση υλικών, όπως παραπροϊόντων μεταλλευτικής δραστηριότητας, τα οποία δημιουργούν ποζολανικές αντιδράσεις για την παραγωγή τσιμέντων, μειώνει το κόστος της διαχείρισής τους, τον απαιτούμενο χώρο απόθεσης και το περιβαλλοντικό αποτύπωμά τους. Επιπροσθέτως, μειώνει τις απαιτούμενες ορυκτές πρώτες ύλες και το κόστος παραγωγής του τσιμέντου, συμβάλλοντας έτσι στην μείωση της εκμετάλλευσης των ορυκτών πόρων.

20

#### 1.5. Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι ένα οικονομικό μοντέλο που στοχεύει στην μείωση της σπατάλης των πόρων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία, δίνοντας έμφαση στην αξιοποίηση ανανεώσιμων πόρων και στην ανάκτηση και εκ νέου χρήση συγκεκριμένων αποβλήτων σε νέα προϊόντα. Είναι πλέον σαφές πως το γραμμικό μοντέλο παραγωγής στο οποίο βασίστηκε ως τώρα η οικονομία δεν είναι πλέον βιώσιμο. Η γραμμική οικονομία ακολουθεί το κλασικό μοντέλο «προμήθεια, παραγωγή, απόρριψη», το οποίο πλέον δεν συνάδει με την συνεχώς αυξανόμενη ανησυχία για εξάντληση των φυσικών πόρων και υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Η εφαρμογή των αρχών της κυκλικής οικονομίας σε όλους τους τομείς και τις βιομηχανίες έχει τη δυνατότητα να παράγει καθαρό οικονομικό όφελος ύψους 1,8 τρισ. ευρώ έως το 2030, να αποφέρει περισσότερες από ένα (1) εκατομμύριο νέες θέσεις εργασίας στην Ευρωπαϊκή Ένωση και να διαδραματίσει κεντρικό ρόλο στη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου και ιδιαίτερα του διοξειδίου του άνθρακα (European Commission, 2019).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ως στόχο την επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης για τα κράτη - μέλη της και προς αυτό τον στόχο προωθεί τη λογική της κυκλικής οικονομίας. Τα «πράσινα» τσιμέντα που συντέθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιοποιούν υλικά και παραπροϊόντα τα οποία υπό διαφορετικές συνθήκες θα είχαν αποτεθεί ως απόβλητα ή απλά δεν θα είχαν χρησιμοποιηθεί. Όταν ο κύκλος ζωής ενός «πράσινου» τσιμέντου ολοκληρωθεί, τότε το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να αποτελέσει πηγή οξειδίου του μαγνησίου (Unluer & Al-Tabbaa, 2013), κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με το τσιμέντο πόρτλαντ, το οποίο μετά το πέρας της ζωής του αποτίθεται ως απόρριμμα, καθώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διαφορετικό τρόπο. Επιπλέον, η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη σε μεγάλη κλίμακα δύναται να αξιοποιήσει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> βιομηχανικών μονάδων. Έτσι, μειώνεται η έκλυση CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και δεν απαιτείται λήψη και διαχείριση αυτού ως απόρριμμα, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται ένα ορυκτό το οποίο ενσωματώνεται σε προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας («πράσινο»).

#### 1.6. Έρευνα και συγγραφή εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση «πράσινων» τσιμέντων, βασισμένα στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας και κονιαμάτων (mortars). Για το σκοπό αυτό, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι συνθετικός νεσκεχονίτης και καυστική μαγνησία. Επιπλέον, έγινε αντικατάσταση μέρους της καυστικής μαγνησίας με φυσική ποζολάνη, με στόχο την μείωση του κόστους παραγωγής των «πράσινων» τσιμέντων.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη με αντίδραση αερίου διοξειδίου του άνθρακα με MgCl<sub>2</sub> και νερό. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των «πράσινων» τσιμέντων και κονιαμάτων. Αρχικά, υπολογίστηκαν και ζυγίστηκαν οι πρώτες ύλες, οι οποίες αναμείχθηκαν μεταξύ τους. Στη συνέχεια, κάθε «πράσινο» τσιμέντο αναμείχθηκε με πρότυπη άμμο και την απαραίτητη ποσότητα νερού. Τα κονιάματα «πράσινων» τσιμέντων χυτεύτηκαν σε καλούπια και αφέθηκαν προς ενυδάτωση για 28 ημέρες σε προστατευμένο περιβάλλον.

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής συντέθηκε ένα (1) κονίαμα από το οποίο χυτεύτηκαν τρία (3) ίδια δοκίμια. Εικοσιοκτώ ημέρες μετά την σύνθεσή του, τα δύο (2) εκ των τριών δοκιμίων υποβλήθηκαν σε μονοαξονική θλίψη. Έπειτα, το κονίαμα μελετήθηκε με μεθόδους περιθλασιμετρίας ακτινών Χ, θερμικής ανάλυσης και με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Παράλληλα με την σύνθεση του κονιάματος έγινε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των «πράσινων» τσιμέντων, σχετικά με τη σύνθεση τους και τη χρήση αυτών στην αγορά. Επιπλέον, συλλέχθηκαν στοιχεία για τις πρώτες ύλες (καυστική μαγνησία και φυσική ποζολάνη) και τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων. Μετά τις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης των δύο εκ των τριών δοκιμίων που συντέθηκαν, ξεκίνησαν οι αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό του κονιάματος. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων των αναλύσεων εξήχθησαν συμπεράσματα για τις ιδιότητες των κονιαμάτων.

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρονται οι αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες διενεργήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών και των κονιαμάτων. Το 3° και το 4° Κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, με έμφαση στο νεσκεχονίτη. Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη και των κονιαμάτων. Στο Κεφάλαιο 6 περιγράφονται οι αντιδράσεις ενυδάτωσης που λαμβάνουν χώρα. Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των πρώτων

22

υλών και των κονιαμάτων. Τέλος, στο Κεφάλαιο 8 γίνεται εκτενής σχολιασμός των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων.

# 2. Αναλυτικές Μέθοδοι

Για τον προσδιορισμό της καταλληλότητας και την επιλογή των πρώτων υλών ήταν απαραίτητος ο πλήρης χαρακτηρισμός τους. Αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με την ορυκτολογική και χημική σύσταση των πρώτων υλών, καθώς και χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, αποκτήθηκαν μέσω αναλύσεων μικροσκοπίας, θερμικής ανάλυσης και περιθλασιμετρίας ακτινών Χ. Ορισμένες από τις παραπάνω μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν και για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων που συντέθηκαν εργαστηριακά. Οι αναλυτικές μέθοδοι που αξιοποιήθηκαν και θα αναλυθούν στη συνέχεια είναι οι εξής:

- Οπτική μικροσκοπία
- Περιθλασιμετρία ακτινών-Χ (X-Ray Diffraction, XRD)
- Θερμική Ανάλυση (TG)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)
- Μονοαξονική θλίψη

### 2.1. Οπτική μικροσκοπία

Το οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του ορατού φάσματος του φωτός (400–700 nm). Το οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο είναι το οπτικό σύστημα που αποτελείται από μια πηγή λευκού φωτός και ένα πλήθος φακών πάνω και κάτω από την τράπεζα του μικροσκοπίου, στην οποία και τοποθετείται το προς ανάλυση δείγμα.

Για την ορθή παρατήρηση των δειγμάτων γίνεται προετοιμασία αυτών σε λεπτές γυάλινες τομές πάχους 30 μm, ώστε το φως να διαπερνάει το δείγμα (διερχόμενο φως). Έτσι, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος, ενώ σε μερικές περιπτώσεις είναι εμφανείς και οι αντιδράσεις που έχουν πραγματοποιηθεί. Το οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Zeiss 40.

#### 2.2. Περιθλασιμετρία Ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτινών X (X-Ray Diffraction) είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον ακριβή χαρακτηρισμό της ορυκτολογικής σύστασης του δείγματος και της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών. Συγκεκριμένα, προσδιορίζονται οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων των κρυστάλλων, καθώς και ο προσανατολισμός των κρυστάλλων του υπό ανάλυση υλικού. Παράλληλα, η ανάλυση XRD δύναται να ταυτοποιήσει πολλαπλά ορυκτά σε κάθε δείγμα, παρέχοντας έτσι έναν ακριβή ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος.

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση των ακτινών X από τους κρυστάλλους των υλικών. Η παραγόμενη ακτίνα προσπίπτει στο δείγμα και διαθλάται με τρόπο διαφορετικό 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 παραγόμενης ακτινοβολίας, *d* η απόσταση μεταξύ των ατόμων, την οποία και ψάχνουμε να προσδιορίσουμε και *θ* η γωνία περίθλασης της ακτίνας. Από την ανάλυση παράγεται ένα διάγραμμα με κορυφές, το λεγόμενο ακτινόγραμμα. Κάθε κορυφή δίνει πληροφορίες για κάποια υπάρχουσα ορυκτολογική φάση στο δείγμα, τη συγκέντρωση της, το μέγεθος των κρυστάλλων και την ποσότητα της άμορφης φάσης. Το περιθλασίμετρο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Brucker D8 Focus. Για την επεξεργασία των ακτινογραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό EVA.

### 2.3. Θερμική Ανάλυση (TG)

Η θερμική ανάλυση είναι μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης υλικών (Ορφανουδάκη & Περράκη, 2005), για τη μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ουσιών και τον χαρακτηρισμό φάσεων και ουσιών μέσω της έψησης του προς ανάλυση υλικού, μετρώντας παράλληλα και την καθαρότητα του δείγματος.

Κατά την έψηση του δείγματος, το αναλυτικό όργανο το ζυγίζει συνεχώς το δείγμα ώστε να προσδιοριστεί η απώλεια βάρους του υλικού, καθώς και η ταχύτητα πραγματοποίησης της αντίδρασης. Η θερμική ανάλυση χαρακτηρίζει το είδος της αντίδρασης βάσει διαφόρων παραμέτρων της (αλλαγή κρυσταλλικής δομής, διάσπαση ορυκτής φάσης, δημιουργία νέων φάσεων κ.ά.), την ταχύτητά της και το αν είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Για τον χαρακτηρισμό της αντίδρασης ως ενδόθερμη ή εξώθερμη, η μέθοδος προσδιορίζει το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την διάρκεια χημικών αντιδράσεων ή μεταβολών φάσεων στο δείγμα. Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιείται με μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος κι ενός αδρανούς υλικού αναφοράς, όταν και τα δύο υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Το υλικό αναφοράς είναι συνήθως μικρά γυάλινα σφαιρίδια, οξείδιο του αργιλίου ή καρβίδιο του πυριτίου.

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ένα γράφημα με τρεις (3) καμπύλες, την καμπύλη της μεταβολής του βάρους (TGA), την καμπύλη ταχύτητας μεταβολής του βάρους/πραγματοποίησης της αντίδρασης (DTG) και την καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Η καμπύλη DTA δείχνει τη διαφορά ΔT= T<sub>s</sub>-T<sub>r</sub> μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος (T<sub>s</sub>) και της θερμοκρασίας του αδρανούς υλικού (T<sub>r</sub>) για κάθε θερμοκρασία του πειράματος (Τζαμτζής - Πιλάλης, 2009). Ο θερμοζυγός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου METTLER-TOLEDO TGA/SDTA 851.

#### 2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

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

Το στερεό δείγμα εισάγεται στο SEM και η επιφάνειά του βομβαρδίζεται και σαρώνεται παλινδρομικά από μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (αντί φωτός). Από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα απελευθερώνονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία πέφτουν πάνω στην φθορίζουσα οθόνη (αναλυτή) του μηχανήματος. Όσα περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια πέσουν σε ένα σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο φωτίζεται το συγκεκριμένο σημείο. Από τα δεδομένα αυτά δημιουργείται μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος, άθροισμα των σημείων των προσπιπτόντων στον αναλυτή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM τύπου JEOL JSM-6380LV.

### 2.5. Μονοαξονική Θλίψη

Η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης είναι απλή στην διεξαγωγή αλλά βασικότατη δοκιμή, καθώς η μελέτη αντοχής του σκυροδέματος υπό θλίψη είναι η κύρια παράμετρος για την καταλληλότητα αυτού σε κατασκευαστικά έργα.

Μετά από κατάλληλη προετοιμασία, το δοκίμιο τοποθετείται στη μηχανή θλίψης και συμπιέζεται από δύο χαλύβδινες πλάκες, οι οποίες ασκούν ένα σταθερά αυξανόμενο φορτίο μέχρι την αστοχία του δοκιμίου. Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (σ) υπολογίζεται από τον τύπο (Νομικός, 2015):

 $\sigma=P{\cdot}A$ 

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

# 3. Νεσκεχονίτης

## 3.1. Σχηματισμός στην φύση

Το όνομα Νεσκεχονίτης προέρχεται από την περιοχή Nesquehoning της Πενσυλβάνια των Η.Π.Α., όπου και εντοπίστηκε για πρώτη φορά το ορυκτό σε ορυχείο άνθρακα το 1888 (Giester et al., 2000). Αποτελεί το πιο σταθερό ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου και ο χημικός του τύπος είναι MgCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ή Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·2H<sub>2</sub>O. Σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοδυναμικές συνθήκες (πίεση 1 atm και θερμοκρασία έως 40°C) και συναντάται σε αλκαλικά εδάφη, σε έγκοιλα και ως προϊόν εξαλλοίωσης υπερμαφικών πετρωμάτων (Ferrini et al., 2009).

Στη φύση προκύπτει από υδροθερμική εξαλλοίωση των πλούσιων σε μαγνήσιο πετρωμάτων. Τα υδροθερμικά ρευστά απαιτείται να έχουν βασικό pH και υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακική ή δισανθρακική ρίζα. Ο νεσκεχονίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης και αποκτά υδραυλικές ιδιότητες, γεγονός που τον καθιστά ιδανικό για την δημιουργία δομικών υλικών. Στην Ελλάδα εντοπίζεται στα μεταλλεία του Λαυρίου (Giester et al., 2000).

Η περιεκτικότητα του νεσκεχονίτη σε στοιχεία και οξείδια φαίνονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα.

Στοιχεία	Ποσοστό (%)
Mg	17.57
Н	4.37
С	8.68
0	69.38

Πίνακας 3.1: Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε στοιχεία

Πίνακας 3.2: Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε ενώσεις

Ενώσεις	Ποσοστό (%)
MgO	29.13
CO <sub>2</sub>	31.81
H <sub>2</sub> O	39.06

#### 3.2. Αντιδράσεις Σύνθεσης

Ο νεσκεχονίτης συντίθεται εργαστηριακά με αντιδράσεις υδατικών διαλυμάτων τα οποία περιέχουν κατιόντα μαγνησίου και ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες. Τα υδατικά αυτά διαλύματα μπορούν ακόμα να αντιδράσουν και με αέριο CO<sub>2</sub>. Η επιλογή των εκάστοτε αντιδρώντων γίνεται βάσει κόστους και διαθεσιμότητας αυτών.

Προτιμητέα πηγή κατιόντων μαγνησίου στην διεθνή βιβλιογραφία είναι το χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl<sub>2</sub>), αλλά κατά περιπτώσεις χρησιμοποιείται και το MgSO₄·7H<sub>2</sub>O (Gao et. al, 2014). Το MgCl<sub>2</sub> είναι ένα ευδιάλυτο άλας, το οποίο συναντάται στη φύση υπό τη μορφή του μπισοφίτη (MgCl<sub>2</sub>·6H2O) και βρίσκεται συνήθως σε θαλάσσια εβαποριτικά πετρώματα. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης, όπως και ο νεσκεχονίτης και αποτελείται από ινώδεις κρυστάλλους.

Το χλωριούχο μαγνήσιο είναι βασικό παραπροϊόν της βιομηχανίας λιπασμάτων, καθώς χρησιμοποιείται πολύ συχνά ως συστατικό των υγρών λιπασμάτων. Οι μεγαλύτερες ποσότητες MgCl<sub>2</sub> λαμβάνονται από κοιλότητες με διαλύματα αλάτων ή από λίμνες απόθεσης αποβλήτων. Υπολογίζεται πως περίπου 20 εκατομμύρια τόνοι MgCl<sub>2</sub> παράγονται ανά έτος ως παραπροϊόν της βιομηχανίας καλιούχων λιπασμάτων στην περιοχή Qinghai της Κίνας (Wang et al., 2008). Το χλωριούχο μαγνήσιο αποτελεί πρώτη ύλη για παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου (Mg), οξειδίου (MgO), αλλά και υδροξειδίου του μαγνησίου (Mg(OH)<sub>2</sub>). Συνεπώς, η απόθεση μεγάλων ποσοτήτων του ως απόρριμμα σε τεχνητές λίμνες αποτελεί σπατάλη πηγών μαγνησίου, ενώ συγχρόνως απαιτεί μεγάλες εκτάσεις και έχει τεράστιο διαχειριστικό κόστος (Dong et. al, 2008).

Ως πηγή ανθρακικής ή δισανθρακικής ρίζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν υδατικά διαλύματα ή αέριο CO<sub>2</sub>. Τα υδατικά διαλύματα ποικίλουν ανάλογα με το pH στο οποίο πρέπει να γίνει η αντίδραση και το επιθυμητό τελικό υδατικό προϊόν που θα περιέχει κάποιο χλωριούχο άλας. Τα προτιμητέα υδατικά διαλύματα για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), το όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO<sub>3</sub>) και το ανθρακικό άλας του αμμωνίου ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Η αντίδραση υδατικού διαλύματος χλωριούχου μαγνησίου με αέριο CO<sub>2</sub> μπορεί να γίνει απευθείας (σε 1 στάδιο) με ταυτόχρονη παραγωγή υδροχλωρίου ή σε 2 στάδια παρουσία υδροξειδίου του αμμωνίου (NH<sub>4</sub>OH) με ταυτόχρονη παραγωγή

Παρακάτω δίνονται οι αντιδράσεις σύνθεσης νεσκεχονίτη που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα:

• <u>Mε NaHCO<sub>3</sub> και CO<sub>2</sub> (Ferrini et al., 2009)</u>:

 $MgCl_{2} \cdot 6H_{2}O(aq) + 2NaHCO_{3}(aq) + 3CO_{2} \rightarrow MgCO_{3} \cdot 3H_{2}O(s) + 2NaCl(aq) + 4H_{2}CO_{3}(aq)$ 

• <u>Με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Kloprogge et al., 2003)</u>:

 $\mathsf{MgCl}_2 \cdot \mathsf{6H}_2\mathsf{O}(\mathsf{aq}) + \mathsf{Na}_2\mathsf{CO}_3(\mathsf{aq}) \rightarrow \mathsf{MgCO}_3 \cdot \mathsf{3H}_2\mathsf{O}(\mathsf{s}) + 2\mathsf{NaCl}(\mathsf{aq}) + \mathsf{3H}_2\mathsf{O}(\mathsf{l})$ 

• <u>Mε (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Wang et al., 2008):</u>

 $\mathsf{MgCl}_2 \cdot \mathsf{6H}_2\mathsf{O}(\mathsf{aq}) + (\mathsf{NH}_4)_2\mathsf{CO}_3 (\mathsf{aq}) \rightarrow \mathsf{MgCO}_3 \cdot \mathsf{3H}_2\mathsf{O}(\mathsf{s}) + 2\mathsf{NH}_4\mathsf{Cl}(\mathsf{aq}) + \mathsf{3H}_2\mathsf{O}(\mathsf{l})$ 

<u>Mε MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O και (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> (Gao et al., 2014):</u>

 $MgSO_4 \cdot 7H_2O (aq) + (NH_4)HCO_3(aq) \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O(s) + NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) + 4H_2O(l)$ 

• <u>Με NH<sub>4</sub>OH και αέριο CO<sub>2</sub> σε δύο στάδια (Hao et al., 2014):</u> MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(aq) + 2NH<sub>4</sub>OH(aq) + 2CO<sub>2</sub>(g) → Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq) + 2NH<sub>4</sub>Cl(aq) + 6H<sub>2</sub>O(l) Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq) + NH<sub>4</sub>OH(aq) + 2H<sub>2</sub>O(l) → MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(s) +(NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>(aq)

• <u>Με αέριο CO<sub>2</sub> σε ένα στάδιο (Ferrini et al., 2009):</u>

 $MgCl_2 \cdot 6H2O(aq) + CO_2(g) \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O(s) + 2HCl(aq) + 2H_2O(l)$ 

Σε κάθε περίπτωση, οι συνθήκες σύνθεσης του νεσκεχονίτη είναι ίδιες: θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση (Ferrini et al., 2009). Επιπλέον, για να την κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη, το pH της αντίδρασης πρέπει να είναι βασικό, ώστε να υπάρχουν διαλυμένες οι ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες. Μελετώντας το Σχήμα 3.1 παρατηρούμε πως η βέλτιστη περιοχή pH είναι μεταξύ 8,5 έως 10,5.



Σχήμα 3.1: Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων H<sub>2</sub>CO<sub>3 (aq)</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> σε υδατικό διάλυμα, σε εύρος pH 4-12 του διαλύματος στο σύστημα CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Heaver, 2017).

#### 3.3. Πλεονεκτήματα

Βάσει των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν στο υποκεφάλαιο 3.2, η σύνθεση του νεσκεχονίτη έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Η εργαστηριακή σύνθεσή του είναι οικονομική, καθώς απαιτεί ένα διάλυμα πλούσιο σε Mg<sup>2+</sup> και ένα διάλυμα πλούσιο σε HCO<sup>3-</sup> (Ferrini, et al., 2009). Επιπλέον, η σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι εύκολη, με απλή ανάμειξη των παραπάνω διαλυμάτων.
- Σε χαμηλές θερμοδυναμικές συνθήκες, η χημική αντίδραση των δύο αυτών διαλυμάτων είναι αυθόρμητη (ΔG°<0).</p>
- Είναι θερμοδυναμικά σταθερός σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για προϊόν ορυκτοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα (Kloprogge et al., 2003).
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σύνθετο χημικό πρόσθετο στην παραγωγή δομικών υλικών λόγω των υδραυλικών ιδιοτήτων του.

# 4. Πρώτες Ύλες

## 4.1. Καυστική μαγνησία

Η παραγωγή "πράσινων" τσιμέντων απαιτεί σε μεγάλο ποσοστό ως πρώτη ύλη καυστική μαγνησία (caustic/reactive magnesia, MgO), κοινώς οξείδιο του μαγνησίου. Σημαντικές ιδιότητές της είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια και ενεργότητα, χαρακτηριστικά ιδιαίτερα χρήσιμα για τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την πήξη του τσιμέντου (Unluer & Al-Tabbaa, 2014).

Το MgO προέρχεται από την πύρωση μαγνησιούχων ορυκτών, όπως είναι ο δολομίτης [(Ca,Mg)CO<sub>3</sub>] και ο μαγνησίτης (MgCO<sub>3</sub>) ή παράγεται συνθετικά από θαλασσινό νερό ή άλμη (Ruan & Unluer, 2017). Δευτερεύουσες πηγές μαγνησίου αποτελούν οι εγκαταλελειμμένες ποσότητες αλάτων πλούσιες σε μαγνήσιο (Canterford, 1985, Ruan & Unluer, 2017), διάφορες εβαποριτικές αποθέσεις αλάτων (πχ. στις αλυκές), αλατώδη υδατικά απόβλητα ως παραπροϊόν των παραγωγών πετρελαίου και φυσικού αερίου, καθώς και άλμες από αφαλατώσεις (Ferrini et al., 2009).

Για την παραγωγή της καυστικής μαγνησίας πραγματοποιείται εξόρυξη, θραύση και λειοτρίβηση του δολομίτη/μαγνησίτη ή των εγκαταλελειμμένων ποσοτήτων αλάτων πλούσιων σε μαγνήσιο. Στη συνέχεια γίνεται προθέρμανση και έψηση των πρώτων υλών και τέλος ψύξη των προϊόντων. Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη θερμική συσκευή για την εκτέλεση των διαδικασιών αυτών είναι η φρεατώδης κάμινος (European Commission, Joint Research Centre, 2010). Καθ' όλη την διαδικασία παραγωγής παρατηρούνται ελάχιστες έως καθόλου εκπομπές οξειδίων θείου (SO<sub>x</sub>) και αζώτου (NO<sub>x</sub>), γεγονός που αποδίδεται στην μη ύπαρξη προσμίξεων στον δολομίτη/μαγνησίτη ή στο θαλασσινό νερό/άλμη (Ruan & Unluer, 2017). Η πύρωση του μαγνησίτη προς παραγωγή καυστικής μαγνησίας λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C (Vandeperre & Al-Tabbaa, 2007) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



 $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2(g)$ , όπου MgO: 47,80% και CO<sub>2</sub>:2 52,20%

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας καυστικής μαγνησίας

Η θερμοκρασία της πύρωσης και ο χρόνος παραμονής των πρώτων υλών στην κάμινο καθορίζουν τις ιδιότητες του προϊόντος, όπως ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους των κόκκων και ενεργότητα, καθώς και την καθαρότητά του (Canterford, 1985). Το είδος της πηγής από την οποία παράγεται το MgO, καθώς και πιθανές ακαθαρσίες/προσμίξεις της πρώτης ύλης επίσης δύνανται να επηρεάσουν τις ιδιότητες του προϊόντος (Liu et al., 2007).

Η καυστική μαγνησία αποτελείται από μικρούς κρυστάλλους και χαρακτηρίζεται από ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από εκείνη του μαγνησίτη, μέτρια έως υψηλή ενεργότητα και ανοιχτό πορώδες (Birchal et al., 2000, Liu et al., 2007; Canterford, 1985).

Η ειδική επιφάνεια της καυστικής μαγνησίας επηρεάζεται από τις συνθήκες παραγωγής της και γενικά είναι μεγαλύτερη των 25 m<sup>2</sup>/g (Canterford, 1985). Καθοριστικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία της πύρωσης και συγκεκριμένα, όσο η θερμοκρασία πύρωσης του μαγνησίτη αυξάνεται τόσο η ειδική επιφάνεια του παραγόμενου προϊόντος μειώνεται (Canterford, 1985). Από την άλλη, ο χρόνος παραμονής στην κάμινο δεν επηρεάζει σημαντικά την ειδική επιφάνεια (Birchal et al., 2000).

Ως ενεργότητα ορίζεται το πόσο γρήγορα αντιδρά ένα στερεό υλικό, δηλαδή πόσα είναι τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα της επιφάνειάς του και πόσο γρήγορα καταλαμβάνονται από το αντιδρών. Γίνεται λοιπόν κατανοητό πως η ενεργότητα συνδέεται άμεσα με την ειδική επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη η ειδική επιφάνεια του στερεού, τόσο μεγαλύτερη η ενεργότητά του (Birchal et al., 2000) και άρα χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης του μαγνησίτη οδηγούν σε προϊόν με μεγαλύτερη ενεργότητα (Liu et al., 2007).

Η ενεργότητα ενός στερεού υπολογίζεται άμεσα/απευθείας από/με την μέτρηση του χρόνου αντίδρασης εξουδετέρωσης ενός οξέος (συχνά οξικού ή κιτρικού) με καυστική μαγνησία (Canterford, 1985, Chau and Li, 2008, Merwe et al., 2004). Όπως προαναφέρθηκε, η καυστική μαγνησία χαρακτηρίζεται από μέτρια ως υψηλή ενεργότητα, η οποία αντιστοιχεί σε τιμές ενεργότητας 180-300 sec. και μικρότερες από 60 sec. αντίστοιχα (Merwe et al., 2004).

Το πορώδες της καυστικής μαγνησίας οφείλεται στην πύρωση του μαγνησίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες δεν είναι αρκετές για την πυροσυσσωμάτωση των κρυστάλλων του. Καθώς το CO₂ απομακρύνεται, δημιουργούνται κενά στην μάζα του υλικού, ενώ το κρυσταλλικό πλέγμα του μαγνησίτη καταρρέει. Έτσι, σχηματίζονται κρύσταλλοι περίκλαστου, οι οποίοι έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς του μαγνησίτη (Birchal et al., 2000).

33

#### 4.2. Φυσικές ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες είναι πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία παρουσία υγρασίας και σε πολύ μικρές κοκκομετρίες αντιδρούν με υδράσβεστο (Ca(OH)<sub>2</sub>), δημιουργώντας υδραυλικές πάστες. Η σύνθεση πρώιμων δομικών υλικών με χρήση ποζολάνης συνέβαινε ήδη τους προηγούμενους αιώνες, καθώς είχε βρεθεί πως η πάστα που πρόκυπτε από την ανάμιξη ποζολανών, νερού και άλλων υλικών πήζει και σκληρύνεται με το πέρασμα του χρόνου, συμπεριφορά όμοια με του σημερινού τσιμέντου (Μοροπούλου, 2014).

Οι ποζολάνες διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές. Στις φυσικές ποζολάνες ανήκουν διάφορες ηφαιστειακές γαίες, όπως η θηραϊκή γη, η ιταλική pozzolana, η γερμανική trass (τόφφος), οι διατομίτες και οι ζεόλιθοι (Φραγκούλης, 2016), ενώ οι τεχνητές παράγονται κυρίως με πύρωση σχιστολίθων και αργίλων. Υπάρχουν και άλλα υλικά τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ποζολανικά, εφόσον πληρούν τις προϋποθέσεις του ευρωπαϊκού (EN-450) ή του αμερικανικού (ASTM C618) προτύπου. Παραδείγματα αυτών είναι οι σκωρίες της μεταλλουργίας, η ιπτάμενη τέφρα, η πυριτική παιπάλη (silica flour) ή οι πυριτικοί ατμοί (silica fumes). Σε γενικές γραμμές, ποζολανικά υλικά θεωρούνται τα υλικά με πάνω από 25% ενεργό πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό και αποτελούμενα από πολύ λεπτομερή τεμάχια κοκκομετρίας κάτω των 35 μm (Τσακαλάκης, 2010).

Ως ενεργό πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό νοείται η ποσότητα του οξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) που αντιδρά με την υδράσβεστο προς σχηματισμό ενυδατωμένων αργιλοπυριτικών ενώσεων υψηλής αντοχής. Το δραστικό SiO<sub>2</sub> είναι το κύριο ενεργό συστατικό των ποζολανών. Το διαχωρίζουμε από το κρυσταλλικό πυρίτιο που εμφανίζεται στη φύση ως χαλαζίας ή πολύμορφα αυτού και από το πυρίτιο του κρυσταλλικού πλέγματος των αστρίων (Φραγκούλης, 2016). Πολλές τεχνικές έχουν προταθεί με στόχο την ενίσχυση της δραστικότητας των ποζολανών, όπως η απομάκρυνση των μη ενεργών στοιχείων μέσω πύρωσης, εκτενούς άλεσης ή αντίδρασης με οξέα (Habert et al., 2008).

Καθοριστικός παράγοντας για την ταχύτητα και το εύρος της ποζολανικής αντίδρασης είναι η ειδική επιφάνεια των ποζολανών, ενώ οι ιδιότητες του παραγόμενου κονιάματος εξαρτώνται από την ορυκτολογική και χημική σύσταση των ποζολανών. Άλλες ιδιότητες των ποζολανών που καθορίζουν την τελική επίδοση του προϊόντος είναι το ειδικό βάρος, η κοκκομετρία, το σχήμα των κόκκων και η λεπτότητά τους (Φραγκούλης, 2016).

Στην τσιμεντοβιομηχανία οι φυσικές και τεχνητές ποζολάνες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο υλικό και αντικαθιστούν μέρος του κλίνκερ. Μειώνοντας την ποσότητα του κλίνκερ που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του τσιμέντου μειώνονται και οι εκλύσεις του CO<sub>2</sub> καθώς και το κόστος παραγωγής του κλίνκερ (Sabir et al., 2001, Shi, 2001). Οι πυριτικές και αργιλικές φάσεις της ποζολάνης αντιδρούν με την υδράσβεστο ή/και την ελεύθερη άσβεστο (CaO) κατά την ενυδάτωση των φάσεων του τσιμέντου, προς σχηματισμό ασβεστοπυριτικών και άσβεστο-αργιλοπυριτικών φάσεων, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ισχυρού συνδετικού υλικού (Τσακαλάκης, 2015). Η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από την ποιότητα της ποζολάνης, δηλαδή την ποσότητα αργιλοπυριτικών φάσεων σε αυτή, την ενεργότητά (ποζολανικότητά) της και την κοκκομετρία της (Shannag & Yeginobali 1994).

Η προσθήκη ποζολανών στο τσιμέντο μειώνει το κόστος παραγωγής του και τις απαιτούμενες ποσότητες των πρώτων υλών. Το τελικό προϊόν έχει καλύτερες επιδόσεις και η συμπεριφορά του τσιμέντου μετά την σκλήρυνσή του είναι βελτιωμένη. Συγκεκριμένα, η προσθήκη ποζολανών προσδίδει στο τσιμέντο μειωμένο πορώδες, ελεγχόμενη διόγκωση τυχόν ενώσεων αλκαλίων που υπάρχουν μέσα του, αυξημένη αντίσταση στην προσβολή από χημικούς παράγοντες, μειωμένη διαπερατότητα και μείωση των ρωγματώσεων μετά την πήξη του, καθώς η αντίδραση της ποζολάνης με υδράσβεστο εκλύει λιγότερη θερμότητα (Τσακαλάκης, 2015). Παρόλαυτα, η προσθήκη ποζολανών μειώνει την ταχύτητα των αντιδράσεων ενυδάτωσης (Τσακαλάκης, 2015) και το τσιμέντο έχει μειωμένες πρώιμες αντοχές (Shi, 2001).

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# 5. Συνθέσεις

## 5.1. Εργαστηριακή σύνθεση νεσκεχονίτη

### 5.1.1. Σύνθεση νεσκεχονίτη με χρήση ανθρακικού νατρίου

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η σύνθεση του νεσκεχονίτη στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε με υδατικά διαλύματα χλωριούχου μαγνησίου (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) και ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Εικόνες 5.1 και 5.2). Τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια επιλέχθηκαν λόγω του χαμηλού κόστους. Επιπλέον, η πειραματική διάταξη για την σύνθεση του μικροκρυσταλλικού νεσκεχονίτη είναι απλή και αποδοτική και η διαδικασία γρήγορη.



<u>Εικόνα 5.1 και Εικόνα 5.2:</u> Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Αριστερά: χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl<sub>2</sub>). Δεξιά: ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Παρασκευάζονται αρχικά δύο υδατικά διαλύματα. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 40,6g MgCl<sub>2</sub>, τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως. Σε αυτό προστίθενται 400ml απιονισμένου νερού. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα (βλ. Εικόνα 5.3) μέχρι το διάλυμα του MgCl<sub>2</sub> να γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, ζυγίζονται 21,2g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 400ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> τοποθετείται επίσης στον μαγνητικό αναδευτήρα έως ότου να γίνει διαυγές.


Εικόνα 5.3: Μαγνητικός αναδευτήρας

Εικόνα 5.4: Περισταλτική αντλία

Το διάλυμα του MgCl₂ μεταφέρεται στη συνέχεια σε κωνική φιάλη, η οποία υποβάλλεται σε ανάδευση. Για την ανάμειξη των δύο υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιείται περισταλτική αντλία (Εικόνα 5.10), μέσω της οποίας διοχετεύεται με ρυθμό 5 ml/min το διάλυμα του Na₂CO₃ στο διάλυμα του MgCl₂, το οποίο βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση (Εικόνα 5.5). Η χημική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

$$\mathsf{MgCl}_2 \cdot \mathsf{6H}_2\mathsf{O}_{(\mathsf{aq})} + \mathsf{Na}_2\mathsf{CO}_{3(\mathsf{aq})} \rightarrow \mathsf{MgCO}_3 \cdot \mathsf{3H}_2\mathsf{O}_{(\mathsf{s})} + 2\mathsf{NaCl}_{(\mathsf{aq})} + \mathsf{3H}_2\mathsf{O}$$

Κατά την ανάμιξη των δυο διαλυμάτων συντίθεται ο νεσκεχονίτης (MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O). Έχει χαρακτηριστικό λευκό χρώμα και καθιζάνει στον πυθμένα της κωνικής φιάλης. Η ποσότητα του νεσκεχονίτη που καθιζάνει στην κωνική φιάλη με αυτή τη μέθοδο είναι περίπου 27,6g. Μετά το τέλος της ανάμιξης των δύο υδατικών διαλυμάτων, η κωνική φιάλη αφήνεται σε ηρεμία για τουλάχιστον 24 ώρες (βλ. Εικόνα 5.6).



Εικόνα 5.5: Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη.



Εικόνα 5.6: Συνθετικός νεσκεχονίτης μετά από καθίζηση 24 ωρών

Η κωνική φιάλη μετά το πέρας των 24 ωρών περιέχει το στερεό προϊόν της αντίδρασης (νεσκεχονίτης) μέσα σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl). Για τον διαχωρισμό αυτών χρησιμοποιείται

διάταξη διήθησης με αντλία κενού (βλ. Εικόνα 5.7). Στο στόμιο της κωνικής φιάλης προσαρμόζεται φίλτρο με διηθητικό χαρτί. Το διάλυμα του νεσκεχονίτη ρίχνεται τμηματικά στο φίλτρο και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ο νεσκεχονίτης κατακρατάται στο φίλτρο, ενώ το υδατικό διάλυμα NaCl περνά στην κωνική φιάλη. Έπειτα, ο νεσκεχονίτης συλλέγεται και αφήνεται σε φούρνο στους 40°C για τουλάχιστον 24 ώρες ώστε να ξηραθεί (βλ. Εικόνα 5.8).



Εικόνα 5.7: Διάταξη διήθησης με αντλία κενού



Εικόνα 5.8: Συνθετικός νεσκεχονίτης μετά την ξήρανσή του

#### 5.1.2. Σύνθεση νεσκεχονίτη με χρήση αερίου διοξειδίου του άνθρακα

Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε σύνθεση του νεσκεχονίτη με μια εναλλακτική μέθοδο, χρησιμοποιώντας αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως πηγή της ανθρακικής ρίζας. Ένα μέρος της διαδικασίας παρέμεινε ίδιο.

Παρασκευάζονται δύο υδατικά διαλύματα. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 40g MgCl<sub>2</sub>, τα οποία τοποθετούνται σε κωνική φιάλη. Σε αυτή προστίθενται 400ml απιονισμένου νερού (διάλυμα A). Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται στον μαγνητικό αναδευτήρα υπό συνεχή ανάδευση. Σε ποτήρι ζέσεως δημιουργούμε υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας 35% σε αμμωνία (NH<sub>3</sub>). Ένα ποσοστό της αμμωνίας δε λαμβάνει μέρος στην αντίδραση και κρατάει το pH βασικό σε τιμή μεταξύ 8,5-10, ώστε σύμφωνα με το διάγραμμα (Kεφ. 3, Σχήμα 3.1) οι ανθρακικές ρίζες να παραμένουν διαλελυμένες και να επιτυγχάνεται η καθίζηση του νεσκεχονίτη. Στο διάλυμα Α που βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση παρέχεται αέριο CO<sub>2</sub> και μέσω ροόμετρου (βλ. Εικόνα 5.9) ορίζουμε τον ρυθμό παροχής στα 3ml/min. Ταυτόχρονα, στο διάλυμα Α διοχετεύεται με χρήση της περισταλτικής αντλίας το διάλυμα αμμωνίας περιεκτικότητας 35% με ρυθμό 7ml/min. Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

(A) MgCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>(aq)</sub> + CO<sub>2(g)</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> + 2HCl<sub>(aq)</sub>

(B) HCl +  $NH_3 \rightarrow NH_4Cl$ 

Το παραγόμενο υδροχλώριο (HCl) από την αντίδραση (A) αντιδρά με ένα ποσοστό της αμμωνίας με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή του (αντίδραση B) και την σύνθεση άλατος χλωριούχου αμμωνίου (NH<sub>4</sub>Cl). Ταυτόχρονα, παρατηρείται η κρυστάλλωση και συγχρόνως η καθίζηση του νεσκεχονίτη στην κωνική φιάλη. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το τελικό διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για τουλάχιστον 24 ώρες ώστε να καθιζάνει πλήρως ο νεσκεχονίτης. Στη συνέχεια, με τη χρήση αντλίας κενού διαχωρίζεται το στερεό περιεχόμενο της κωνικής φιάλης (νεσκεχονίτης) από το υγρό και συγχρόνως ο νεσκεχονίτης ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Τέλος, ο νεσκεχονίτης ξηραίνεται σε φούρνο στους 40°C για τουλάχιστον 24 ώρες.



Εικόνα 5.9: Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη με αέριο CO2

#### 5.2. Κονιοποίηση

Πριν την σύνθεση των κονιαμάτων «πράσινων» τσιμέντων, πραγματοποιήθηκε κονιοποίηση των πρώτων υλών και συγκεκριμένα της ποζολάνης και της καυστικής μαγνησίας με στόχο την μείωση του μεγέθους των κόκκων που ισοδυναμεί με αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας, ενώ ταυτόχρονα μελετήθηκε η κοκκομετρία του νεσκεχονίτη. Έπειτα, με την μέθοδο Malvern ταυτοποιήθηκε η μείωση της κοκκομετρίας των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα:

- Η κοκκομετρία της ποζολάνης, έπειτα από κονιοποίηση μίας ώρας, μειώθηκε από 19,17 μm σε 14,03 μm (D50).
- Η κοκκομετρία της καυστικής μαγνησίας, έπειτα από κονιοποίηση μίας ώρας, μειώθηκε από 15,41 μm σε 6,68 μm (D50).
- Η κοκκομετρία του νεσκεχονίτη μετρήθηκε 23,05 μm (D50).



Σχήμα 5.1: Ημιλογαριθμικά διαγράμματα κατανομής κόκκων της ποζολάνης πριν (πάνω) και μετά (κάτω) την κονιοποίηση



Σχήμα 5.2: Ημιλογαριθμικά διαγράμματα κατανομής κόκκων της καυστικής μαγνησίας πριν (πάνω) και μετά (κάτω) την κονιοποίηση



Σχήμα 5.3: Ημιλογαριθμικό διάγραμμα κατανομής κόκκων του νεσκεχονίτη

#### 5.3. Σύνθεση Κονιαμάτων

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η χρήση νεσκεχονίτη προς σύνθεση «πράσινων» τσιμέντων. Χυτεύτηκαν τρία (3) ίδια δοκίμια κονιαμάτων (mortars) αναμειγνύοντας καυστική μαγνησία, ποζολάνη, συνθετικό νεσκεχονίτη, πρότυπη χαλαζιακή άμμο και νερό.

Η αναλογία συνδετικού υλικού και πρότυπης άμμου στο εκάστοτε κονίαμα είναι 40%-60%. Όσον αφορά τα ποσοστά ανάμιξης των πρώτων υλών για την δημιουργία του συνδετικού υλικού (binder) είναι 40% καυστική μαγνησία, 50% ποζολάνη και 10% νεσκεχονίτης. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη αναλογεί στο 40% επί της τελικής ποσότητας συνδετικού υλικού.

Η σύνθεση κάθε κονιάματος περιλάμβανε το συνδετικό υλικό, το οποίο αποτελούσε το 40% του δοκιμίου, όπου αυτό αποτελούταν από 40% καυστική μαγνησία, 50% ποζολάνη και 10% νεσκεχονίτη. Για την ανάμιξη των πρώτων υλών για το συνδετικό υλικό πραγματοποιήθηκε ανάμιξη σε κονιοποιητή. Το υπόλοιπο 60% του κονιάματος αποτελούταν από πρότυπη χαλαζιακή άμμο. Τέλος, κατά την ανάμιξη των συστατικών του κονιάματος προστέθηκε νερό που αναλογεί στο 40% επί της τελικής ποσότητας του συνδετικού υλικού. Η ανάμιξη για την σύνθεση των κονιαμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αναδευτήρα (μίξερ) του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών (βλ. Εικόνα 5.10). Στον αναδευτήρα προστίθεται το εκάστοτε μίγμα, καθώς και το απαιτούμενο νερό και αφήνεται σε ανάδευση για τουλάχιστον 10 λεπτά έως ότου να δημιουργηθεί μια ημίρρευστη πάστα.

Μετά το πέρας της ανάδευσης, η εκάστοτε πάστα χυτεύεται σε καλούπι διαστάσεων 5×5×5 (βλ. Εικόνα 5.11) και οδηγείται σε τράπεζα δόνησης. Τα δοκίμια παραμένουν εκεί για λίγα δευτερόλεπτα, έτσι ώστε η πάστα να καταλάβει όλο τον όγκο του καλουπιού. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετούνται σε κλειστό χώρο μαζί με ένα δοχείο με ποσότητα νερού για 28 ημέρες. Η παρουσία νερού είναι απαραίτητη για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης, με σκοπό την πήξη και σκλήρυνση των δοκιμίων.

Μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια (βλ. Εικόνα 5.12) αφαιρέθηκαν από τα καλούπια και τα 2 εκ των 3 οδηγήθηκαν προς μονοαξονική θλίψη. Στη συνέχεια διενεργούνται αναλύσεις βάσει των μεθόδων που περιεγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2, με στόχο τον χαρακτηρισμό των φάσεων που έχουν δημιουργηθεί στα δοκίμια.



<u>Εικόνα 5.10:</u> Ο αναδευτήρας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων

Μεταλλουργών



Εικόνα 5.11: Κονιάματα χυτευμένα στα καλούπια



Εικόνα 5.12: Τελικό δοκίμιο μετά το πέρας 28 ημερών

# 6. Αντιδράσεις Ενυδάτωσης

Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης των «πράσινων» τσιμέντων είναι αντίστοιχες με εκείνες του Τσιμέντου Πόρτλαντ. Όταν τα συστατικά του τσιμέντου που χρησιμοποιήσαμε έρχονται σε επαφή με το νερό συμβαίνουν αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του τσιμέντου και αντιδράσεις ενυδάτωσης. Η φυσική ποζολάνη που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σε μικρό ποσοστό οξείδια όπως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> κ.λπ. Τα οξείδια αυτά αντιδρούν εν δυνάμει μεταξύ τους κατά την φάση της ενυδάτωσης και δίνουν ενώσεις, οι οποίες όμως δεν επηρεάζουν σημαντικά την ενυδάτωση του τσιμέντου και την τελική αντοχή του κονιάματος.

Η διάρκεια των αντιδράσεων ενυδάτωσης μπορεί να φτάσει και τους 6 μήνες, όμως το μεγαλύτερο μέρος των αντιδράσεων έχει ολοκληρωθεί μέσα στις πρώτες 28 ημέρες και έπειτα, η ταχύτητα των αντιδράσεων μειώνεται. Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι κυρίως ενυδατωμένες φάσεις του μαγνησίου και γέλες του συστήματος MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Οι διάφορες φάσεις και τα συστατικά των παραπάνω προϊόντων συμβάλλουν σε διαφορετικούς βαθμούς στην ανάπτυξη των αντοχών του κονιάματος.

#### 6.1. Αντιδράσεις ενυδάτωσης καυστικής μαγνησίας

Η μελέτη του μηχανισμού ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας οδήγησε στο συμπέρασμα πως η ενυδάτωση πραγματοποιείται σε πολλαπλά, διαδοχικά στάδια. Σε περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm) οι αντιδράσεις είναι αυθόρμητες. Συγκεκριμένα, τα πέντε (5) στάδια που λαμβάνουν χώρα είναι:

- Χημική προσρόφηση νερού ή της υγρασίας του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια γίνεται φυσική προσρόφηση των μορίων του νερού πάνω στους κόκκους του MgO και διάχυση αυτών στην πορώδη δομή του. Έτσι, καλύπτεται όλη η επιφάνεια του MgO με μια μεμβράνη νερού (Smithson & Bakhshi, 1969, Vlassopoulos, 2013, Χαλικιά, 1995)
- Αντίδραση της επιφάνειας του MgO με το νερό (Dung & Unluer, 2016, Vlassopoulos, 2013) βάσει της αντίδρασης:

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(I)} \rightarrow Mg(OH)^+_{(surface)} + OH^-_{(aq)}$$

 Προσρόφηση των ανιόντων υδροξυλίου στα μόρια θετικού φορτίου (Dung & Unluer, 2016) βάσει της αντίδρασης:

$$Mg(OH)^{+}_{(surface)} + OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Mg(OH)^{+} OH^{-}_{(surface)}$$

 Τα ανιόντα υδροξυλίου εκροφώνται από την επιφάνεια του MgO στο νερό που περιβάλλει τους κόκκους, με αποτέλεσμα τη διάλυση των ιόντων Mg₂+ στο νερό (Dung & Unluer, 2016, Vlassopoulos 2013) βάσει της αντίδρασης:

 $Mg(OH)^{+} OH^{-}_{(surface)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$ 

5) Όταν το διάλυμα είναι πλέον κορεσμένο σε ιόντα μαγνησίου και υδροξύλια τότε πραγματοποιείται αντίδραση κατακρήμνισης μεταξύ τους, με τελικό προϊόν στερεό βρουσίτη (Dung & Unluer, 2016, Vlassopoulos, 2013) βάσει της αντίδρασης:

$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Mg(OH)^{2}_{(s)}$$

Ο βρουσίτης δημιουργεί ένα φιλμ πάνω στην επιφάνεια της καυστικής μαγνησίας, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η περαιτέρω ενυδάτωσή της. Το πιο αργό στάδιο της ενυδάτωσης είναι το 4° στάδιο, αποτελώντας έτσι το ελέγχων στάδιο της διαδικασίας (Smithson & Bakhshi, 1969, Vlassopoulos, 2013). Παρόλαυτα, ο βρουσίτης δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες και ως αποτέλεσμα ένα κονίαμα καυστικής μαγνησίας μετά την ενυδάτωσή του δεν είναι δυνατό να αποκτήσει αντοχές (Al-Tabbaa, 2013).

Ο προαναφερθείς μηχανισμός ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας μεταβάλλεται όταν στο κονίαμα του «πράσινου» τσιμέντου προστεθεί κάποιο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου (Kuenzel et al., 2018, Flatt et al., 2012). Στην περίπτωσή μας, η προσθήκη νεσκεχονίτη αλλάζει το 5° στάδιο του μηχανισμού ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας. Ο βρουσίτης που κατακρημνίζεται χαρακτηρίζεται από ινώδεις κρυστάλλους (Vlassopoulos, 2013) και λόγω της ύπαρξης του νεσκεχονίτη, μεγάλη ποσότητα του βρουσίτη «συγκρατείται» από τις ροζέτες του νεσκεχονίτη, αντί να αποτίθεται πάνω στις ενεργές επιφάνειες του MgO, αφήνοντάς τες έτσι ελεύθερες για περαιτέρω ενυδάτωση (Vlassopoulos, 2013).

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

#### 6.2. Αντιδράσεις του συστήματος MgO - SiO<sub>2</sub> - $H_2O$

Όλα τα «πράσινα» τσιμέντα τα οποία συντέθηκαν περιέχουν ένα ποσοστό οξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Το πυρίτιο αντιδρά, παρουσία νερού, με τα υπόλοιπα συστατικά του τσιμέντου και δημιουργεί φάσεις, οι οποίες προσδίδουν στα κονιάματα την αντοχή τους, όπως συμβαίνει και στα Τσιμέντα Πόρτλαντ. Οι μαγνησιοπυριτικές φάσεις που δημιουργούνται είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων του συστήματος MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι γέλες ένυδρων πυριτικών ορυκτών του μαγνησίου (hydrated magnesium silicates, M-S-H gels). Γέλες ονομάζονται τα άμορφα υλικά, που εν προκειμένω 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)<sub>x</sub>- (SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> χωρίς σαφή κρυσταλλική μορφή, μπορούν δε να χαρακτηριστούν έως άμορφα υλικά. Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις του συστήματος MgO – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O είναι οι ιδιότητες των πρώτων υλών, η θερμοκρασία, το pH και οι λόγοι Mg/Si, CaO/SiO<sub>2</sub> και νερού προς στερεά W/S (Bernard, 2017).

# 7. Αποτελέσματα αναλυτικών μεθόδων

## 7.1. Μικροσκοπική μελέτη νεσκεχονίτη

Αρχικά, ο συνθετικός νεσκεχονίτης εξετάστηκε με στερεοσκόπιο και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Παρατηρείται πως σχηματίζει επιμήκεις ινώδεις κρυστάλλους και χαρακτηρίζεται από λευκό χρώμα, διαφάνεια και υαλώδη λάμψη.



Εικόνα 7.1 και Εικόνα 7.2: (Αριστερά) Στερεοσκοπική εικόνα του συνθετικού νεσκεχονίτη. (Δεξιά) Εικόνα πρισματικών κρυστάλλων νεσκεχονίτη που σχηματίζουν ροζέτα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

## 7.2. Μελέτη νεσκεχονίτη μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD)

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD) ταυτοποίηση του νεσκεχονίτη που συντέθηκε με ανθρακικό νάτριο (βλ. κεφάλαιο 5.4.1), καθώς και του νεσκεχονίτη που συντέθηκε με την χρήση αέριου διοξειδίου του άνθρακα (κεφάλαιο 5.4.2)



Σχήμα 7.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που συντέθηκε με ανθρακικό νάτριο



Σχήμα 7.2: Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που συντέθηκε με αέριο CO2

Από τα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα ταυτοποιείται το ορυκτό νεσκεχονίτης, με βάση τις χαρακτηριστικές κορυφές στα d=6.52, 3.86, 3.04, 2.62, 2.51 and 1.92 Å, οι οποίες αντιστοιχούν στους δείκτες Miller [-101], [200], [-211], [021], [-301] and [400] (Stephan & MacGillavry, 1972).

# 7.3. Μελέτη ποζολάνης και καυστικής μαγνησίας μέσω περιθλασιμετρίας ακτινώνX (XRD)

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την διαδικασία σύνθεσης του νεσκεχονίτη εξετάστηκαν επίσης με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD). Με βάση τα ακτινοδιαγράμματα (βλ. Σχήμα 7.3 και 7.4) η καυστική μαγνησία περιέχει κυρίως περίκλαστο (MgO), ενώ η ποζολάνη κυρίως χαλαζία (SiO<sub>2</sub>), Κ-άστριο (ορθόκλαστο) και ιλλίτη/μοσχοβίτη. Στο ακτινοδιάγραμμα της ποζολάνης παρατηρείται μία αναθόλωση στην περιοχή 20-30°, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη άμορφου υλικού σε αυτήν.



Σχήμα 7.3: Ακτινοδιάγραμμα XRD της καυστικής μαγνησίας



Σχήμα 7.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ποζολάνης

## 7.4. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Από τα τρία (3) δοκίμια τα δύο (2) εξετάστηκαν, μετά από ενυδάτωση 28 ημερών, ως προς την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Τα αποτελέσματα των δοκιμών φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 7.1 και στις Εικόνες 7.1 και 7.2.

<u>nevakaç 7.11</u> 20 prevepultikos nevakaş pertotur avtozur boktpiar	<u>Πίνακας 7.1:</u> Συγι	κεντρωτικός πίνακ	ας μέγιστων	αντοχών	δοκιμίων
--	--------------------------	-------------------	-------------	---------	----------

Δοκίμιο	Αντοχή (MPa)	
Pozz_Cem1	21.87	
Pozz_Cem2	20.73	



Σχήμα 7.5: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Pozz\_Cem1 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών



Σχήμα 7.6: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου Pozz\_Cem2 έπειτα από ενυδάτωση 28 ημερών

# 7.5. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός συνδετικού υλικού και κονιάματος (XRD, οπτική μικροσκοπία, SEM, DTA)

Ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) πραγματοποιήθηκε μόνο στο συνδετικό υλικό (binder) με σκοπό την αναγνώριση των νέων φάσεων που δημιουργήθηκαν μετά τις 28 μέρες ενυδάτωσης των δοκιμίων παρουσία νερού. Βάσει των αποτελεσμάτων παρατηρούμε υψηλή συγκέντρωση της φάσης του υδροξειδίου του μαγνησίου (Mg(OH)<sub>2</sub>), το οποίο υποδεικνύει πως η καυστική μαγνησία αντέδρασε κατά την 28-ήμερη περίοδο ενυδάτωσης. Η ορυκτολογική ανάλυση του συνδετικού υλικού δείχνει την ύπαρξη βρουσίτη, χαλαζία, χριστοβαλίτη, ορθόκλαστου, ασβεστίτη, μοσχοβίτη και στιλβίτη (ζεόλιθος). Πέραν αυτών, στο συνδετικό υλικό περιέχονται και άμορφες φάσεις.



Σχήμα 7.7: Ακτινοδιάγραμμα XRD του συνδετικού υλικού

Η θερμική ανάλυση του συνδετικού υλικού έδειξε μια συνολική απώλεια μάζας της τάξης του 20%. Η απώλεια μάζας μεταξύ 25°C και 120°C ήταν περίπου 3%. Στην καμπύλη DTA μετά τους 200°C παρατηρούνται δύο ενδόθερμες αντιδράσεις, εκ των οποίων η μία αφορά την αφυδροξυλίωση και η άλλη τη διάσπαση της ανθρακικής ρίζας. Η αφυδροξυλίωση ξεκίνησε περίπου στους 300°C και ολοκληρώθηκε περίπου στους 460°C, με αποτέλεσμα απώλεια μάζας του δείγματος της τάξης του 10%.

Η διάσπαση των ανθρακικών ριζών πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Η πρώτη κορυφή παρατηρείται περίπου μεταξύ 460 και 510°C και αναλογεί σε 1% απώλεια μάζας. Η δεύτερη κορυφή παρατηρείται περίπου μεταξύ 630 και 680°C και αναλογεί σε 2% απώλεια μάζας.



Σχήμα 7.8: Καμπύλες TG, DTA, DTG θερμικής ανάλυσης του συνδετικού υλικού

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ελήφθησαν εικόνες από την γενικότερη δομή του συνδετικού υλικού (binder) και του κονιάματος.



Εικόνα 7.3: Εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού



Εικόνα 7.4: Εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος

Από την ανάλυση του κονιάματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (βλ. υποκεφάλαιο 7.7.2) ταυτοποιήθηκε η παρουσία της ανθρακικής ρίζας (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) στις άμορφες φάσεις που σχηματίστηκαν από την αντίδραση μεταξύ νεσκεχονίτη, ποζολάνης και καυστικής μαγνησίας.

# 7.6. Μελέτη σε οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός συνδετικού υλικού και κονιάματος

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε οπτική παρατήρηση σε οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός και λήψη μικροφωτογραφιών δείγματος του συνδετικού υλικού (binder) και του κονιάματος.

#### 7.6.1. Οπτική παρατήρηση συνδετικού υλικού



Εικόνα 7.5: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X5). Είναι εμφανείς οι μικροκρυσταλλικές φάσεις του υλικού, καθώς και άστριοι.



Εικόνα 7.6: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X20). Είναι εμφανείς οι μικροκρυσταλλικές φάσεις του υλικού, καθώς και άμορφες φάσεις.



Εικόνα 7.7: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X50). Διακρίνονται οι άστριοι και οι άμορφες φάσεις του υλικού. Στο κέντρο της μικροφωτογραφίας διακρίνεται κρύσταλλος βρουσίτη με περιθώρια αντίδρασης ενδεικτικό του ότι η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει ολοκληρωθεί.



Εικόνα 7.8: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X50). Στο κέντρο της μικροφωτογραφίας υπάρχει κρύσταλλος αστρίου στην μάζα του συνδετικού υλικού



50µm

Εικόνα 7.9: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X50). Είναι εμφανείς οι άστριοι και άμορφες φάσεις του υλικού. Στο κέντρο της μικροφωτογραφίας διακρίνεται κρύσταλλος βρουσίτη με περιθώρια αντίδρασης (εκεί, η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει ολοκληρωθεί).



Εικόνα 7.10: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X50). Διακρίνονται άστριοι και μοσχοβίτης, καθώς επίσης και κρύσταλλοι περικλάστων με εμφανή περιθώρια αντίδρασης (εκεί, η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει ολοκληρωθεί).



Εικόνα 7.11: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (παράλληλα πολαροειδή, X50). Διακρίνονται οι άμορφες φάσεις του υλικού.



Εικόνα 7.12: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (κάθετα πολαροειδή, X50). Είναι εμφανείς οι άμορφες φάσεις (σε κατάσβεση, καθώς είναι ισότροπες) και μοσχοβίτης (με έντονα χρώματα πόλωσης).



Εικόνα 7.13: Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού (κάθετα πολαροειδή, X50). Είναι εμφανείς οι άμορφες φάσεις (σε κατάσβεση, καθώς είναι ισότροπες) και μοσχοβίτης (με έντονα χρώματα πόλωσης).

### 7.6.2. Οπτική παρατήρηση κονιάματος



Εικόνα 7.14: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, Χ5). Διακρίνονται τα αδρανή (χαλαζίας) σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις, ενώ ο χώρος μεταξύ αυτών καταλαμβάνεται από το συνδετικό υλικό (binder).



Εικόνα 7.15: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X10). Διακρίνονται τα αδρανή (χαλαζίας) σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις, ενώ ο υπόλοιπος χώρος καταλαμβάνεται από το συνδετικό υλικό (binder).



Εικόνα 7.16: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X10). Διακρίνονται τα αδρανή (χαλαζίας) σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις, ενώ ο υπόλοιπος χώρος καταλαμβάνεται από το συνδετικό υλικό (binder).



Εικόνα 7.17: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (κάθετα πολαροειδή, X10) στην ίδια ακριβώς περιοχή όπου ελήφθη η Εικόνα 7.16. Διακρίνονται τα αδρανή (χαλαζίας, άστριοι) σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις, ενώ ο υπόλοιπος χώρος καταλαμβάνεται από το συνδετικό υλικό (binder).



Εικόνα 7.18: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (κάθετα πολαροειδή, X10). Διακρίνονται τα αδρανή (χαλαζίας, άστριος) σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις, ενώ ο υπόλοιπος χώρος καταλαμβάνεται από το συνδετικό υλικό (binder).



Εικόνα 7.19: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X10), στην ίδια ακριβώς περιοχή όπου ελήφθη η Εικόνα 7.18. Διακρίνονται τα αδρανή (χαλαζίας) σε διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις, ενώ ο υπόλοιπος χώρος καταλαμβάνεται από το συνδετικό υλικό (binder).


Εικόνα 7.20: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X50) που απεικονίζει μόνο συνδετικό υλικό. Διακρίνονται οι άμορφες φάσεις και στο κέντρο κρύσταλλος βρουσίτη που περιβάλλεται από περιθώριο αντίδρασης (εκεί, η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει ολοκληρωθεί).



Εικόνα 7.21: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (κάθετα πολαροειδή, X50), στην ίδια ακριβώς περιοχή όπου ελήφθη η Εικόνα 7.20, και απεικονίζει μόνο συνδετικό υλικό. Διακρίνεται κρύσταλλος βρουσίτη που περιβάλλεται από περιθώριο αντίδρασης (εκεί, η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει ολοκληρωθεί), καθώς και μοσχοβίτη (με έντονα χρώματα πόλωσης).



<u>Εικόνα 7.22:</u> Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X50). Ξεχωρίζουν η άμορφη φάση του υλικού, καθώς και άστριοι.



Εικόνα 7.23: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (κάθετα πολαροειδή, X50), στην ίδια ακριβώς περιοχή όπου ελήφθη η Εικόνα 7.22. Διακρίνεται η άμορφη φάση του υλικού (σε κατάσβεση λόγω ισοτροπίας)



50µm

Εικόνα 7.24: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X50). Διακρίνεται η άμορφη φάση του υλικού, δύο (2) άστριοι, καθώς και κρύσταλλος βρουσίτη με περιθώριο αντίδρασης στο κέντρο της εικόνας (εκεί, η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει ολοκληρωθεί).



Εικόνα 7.25: Μικροφωτογραφία του κονιάματος (παράλληλα πολαροειδή, X50). Διακρίνεται η άμορφη φάση του υλικού, καθώς και πολλαπλοί άστριοι.

- 7.7. Ορυκτοχημικές αναλύσεις φάσεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης
- 7.7.1. Συνδετικό υλικό (binder)



Οξείδια	Ποσοστό
Na <sub>2</sub> O	3.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.77
SiO <sub>2</sub>	80.59
K <sub>2</sub> O	5.19
	100%



Εικόνα 7.26: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00%



Εικόνα 7.27: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	21.26
CO <sub>2</sub>	78.74
	100.00%

100µm

Electron Image 1



Εικόνα 7.28: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας (CO<sub>2</sub>).



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.29: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	7.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.03
SiO <sub>2</sub>	73.66
K <sub>2</sub> O	8.19
	100.00%

Spectrum 1 Spectrum 1 Spectrum 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 1 Full Scale 230 cts Cursor: 2.576 (3 cts) keV

Εικόνα 7.30: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει άστριος.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	93.18
SiO <sub>2</sub>	6.82
	100.00%



Εικόνα 7.31: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.32: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.33: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
CaO	55.66
CO <sub>2</sub>	44.34
	100.00%

							Spectr	rum 1
		<u>И</u> ,	<del></del>			<del></del>		<del>,</del>
0 1 2	3	4	5	6	7	8	9	10
Full Scale 314 cts (	Cursor: 2.57	6 (4 cts	)					keV

Εικόνα 7.34: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών ασβεστίτη.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό έχει σχηματιστεί ασβεστίτης (CaCO₃).



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.35: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	30.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.56
SiO <sub>2</sub>	55.84
K₂O	4.33
	100.00%

Spectrum 2 Spectrum 2 Spectrum 2 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Full Scale 314 cts Cursor: 2.576 (2 cts) keV

Εικόνα 7.36: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει άστριος.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00





Εικόνα 7.37: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	30.17
CO <sub>2</sub>	63.60
SiO <sub>2</sub>	6.23
	100.00%

Electron Image 1



Εικόνα 7.38: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας (CO<sub>2</sub>) και χαλαζία (SiO<sub>2</sub>) λόγω των αδρανών.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.39: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	19.20
CO <sub>2</sub>	79.76
CaO	1.04
	100.00%

100µm

Electron Image 1



Εικόνα 7.40: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της περιοχικής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στην περιοχή αυτή κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας. Επίσης, παρατηρείται περίπου 1% ασβέστιο.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	18.17
CO <sub>2</sub>	81.27
CaO	0.56
	100.00%



Εικόνα 7.41: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της περιοχικής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στην περιοχή αυτή κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας. Επίσης, παρατηρείται περίπου 0.5% ασβέστιο.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	89.15
SiO <sub>2</sub>	10.85
	100.00%



Εικόνα 7.42: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της περιοχικής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στην περιοχή αυτή, η οποία βρίσκεται στο περιθώριο αντίδρασης του βρουσίτη, κυριαρχεί το άμορφο υλικό.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	54.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.95
SiO <sub>2</sub>	36.53
CaO	3.62
	100.00%



Εικόνα 7.43: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών του συνδετικού υλικού.

Η παρούσα ανάλυση αποτελεί μια γενικότερη περιοχική χημική ανάλυση μέσα στο δείγμα συνδετικού υλικού.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	42.50
CO <sub>2</sub>	41.95
SiO <sub>2</sub>	13.83
CaO	1.72
	100.00%

Spectrum 1 Spectrum 1 Spectrum 1 Spectrum 1 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Full Scale 170 cts Cursor: 2.576 (3 cts) keV

Εικόνα 7.44: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της περιοχικής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στην περιοχή αυτή κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας, ασβεστίου, πυριτίου και μεγάλης ποσότητας μαγνησίου.

## 7.7.2. Κονίαμα (mortar)



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.45: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει βρουσίτης. Είναι, επίσης, εμφανή τα περιθώρια αντίδρασής του.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	100.00



Εικόνα 7.46: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών βρουσίτη.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει βρουσίτης. Είναι, επίσης, εμφανή τα περιθώρια αντίδρασής του.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	40.70
CO <sub>2</sub>	29.23
SiO <sub>2</sub>	30.07
	100.00



Εικόνα 7.47: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας, μαγνησίου και πυριτίου.



Οξείδια	Ποσοστό
Na₂O	2.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.40
SiO <sub>2</sub>	82.44
K <sub>2</sub> O	3.69
	100.00

Spectrum 1 Spectrum 1 Spectrum 1 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Full Scale 128 cts Cursor: 2.576 (5 cts) keV

Εικόνα 7.48: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών κόκκου αστρίου.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει άστριος.



Οξείδια	Ποσοστό
SiO <sub>2</sub>	100.00



Εικόνα 7.49: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών χαλαζία.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό υπάρχει χαλαζίας από τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	15.93
CO <sub>2</sub>	84.07
	100.00



Εικόνα 7.50: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	22.58
CO <sub>2</sub>	69.23
SiO <sub>2</sub>	8.19
	100.00

	Mg							Spectr	um 1
6	<b>a</b>								
<b>O</b> T	T								
┍┸╵╵┝┅┯		<u> Yeştişi</u>	<mark>, na</mark>	<u>, a na n</u>	<u>in an an</u>	<u></u>	a the spatial sector	<del></del>	<mark>़ → </mark>
D 1	2	3	4	5	6	7	8	9	- 10
Full Scale	96 cts Cur:	sor: 2.57	6 (4 cts	3)					ke∀

Εικόνα 7.51: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στο σημείο αυτό κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας, μαγνησίου και πυριτίου.



Οξείδια	Ποσοστό
MgO	23.81
CO <sub>2</sub>	76.19
	100.00



Εικόνα 7.52: Εικόνα οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων του κονιάματος, ημιποσοτική μικροανάλυση και φάσμα διασποράς ενεργειών άμορφης φάσης.

Από τα αποτελέσματα της περιοχικής ανάλυσης, καταλαβαίνουμε πως στην περιοχή αυτή κυριαρχεί η άμορφη φάση, παρουσία ανθρακικής ρίζας.

## 8. Συμπεράσματα

Ένας εκ των στόχων της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το 2030 είναι η μείωση των εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου κατά 40% (Lackner, 2002).% σε σχέση με τις αντίστοιχες ποσότητες του 1990. Μια τέτοια μείωση απαιτεί μεγάλες επενδύσεις από την Ε.Ε., τις βιομηχανίες και τις επιχειρήσεις με στόχο την εφαρμογή των υφιστάμενων Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΤΔ) και την εύρεση νέων, καινοτόμων τεχνολογιών. Σημειωτέον ότι η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου και κυρίως του CO<sub>2</sub> είναι αναπόφευκτη, ακόμη και αν μειωθούν δραστικά οι εκλυόμενες στην ατμόσφαιρα ποσότητες μέχρι το 2030.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή σύνθεση νεσκεχονίτη με αντίδραση MgCl<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>, και με στόχο την δέσμευση του CO<sub>2</sub> μέσω της ορυκτοποίησης. Βάσει των αποτελεσμάτων, ο νεσκεχονίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο σε νέα μαγνησιούχα τσιμέντα με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και ανταγωνιστικές αντοχές, τα οποία θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στον κατασκευαστικό τομέα π.χ. με εφαρμογές στην τοιχοποιία.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία της ορυκτοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα παράγει 2 moles υδροχλωρικού οξέος (HCl) για κάθε mole CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται (Ferrini et al., 2009). Καθώς χρησιμοποιούμε υδατικό διάλυμα αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) 32% για να διατηρήσουμε το pH βασικό, σε τιμή μεταξύ 8,5-10, το παραγόμενο υδροχλώριο αντιδρά με ένα ποσοστό της παρεχόμενης αμμωνίας προς σύνθεση άλατος χλωριούχου αμμωνίου (NH<sub>4</sub>Cl) βάσει της παρακάτω αντίδρασης:

## $HCI_{(aq)} + NH_{3 (aq)} \rightarrow NH_4CI_{(aq)}$

Το υδατικό διάλυμα αυτό που περιέχει χλωριούχο αμμώνιο δεν είναι απαραίτητο να απορριφθεί ως παραπροϊόν. Μία πιθανή λύση είναι η ανακύκλωση αυτού προς παραγωγή αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) και υδροχλωρίου (HCl). Η αμμωνία μπορεί να εισαχθεί εκ νέου στην διαδικασία ορυκτοποίησης, ενώ το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως επεξεργασία δερμάτων, κατασκευαστικά έργα και προϊόντα καθαριότητας. Επιπλέον, από το υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου μπορεί να παραχθεί κρυσταλλικό/στερεό χλωριούχο αμμώνιο, προϊόν που βρίσκει εφαρμογή σε συγκεκριμένα πεδία όπως φαρμακευτικά προϊόντα, λιπάσματα, βαφές, ηλεκτρολύτης σε μπαταρίες ξηρού τύπου κ.λπ. (Ferrini et al., 2009). Η εργαστηριακή σύνθεση ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου είναι μια από τις προτεινόμενες μεθόδους δέσμευσης και αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>. Η σύνθεσή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση διαφόρων πρώτων υλών, οι οποίες πρέπει να περιέχουν μαγνήσιο και ανθρακικές ή δισανθρακικές ρίζες σε μεγάλες ποσότητες. Ο νεσκεχονίτης (Mg(HCO<sub>3</sub>)OH·2H<sub>2</sub>O) είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου σε θερμοκρασία 25-40°C και πίεση 1 atm.

Ενώσεις	Ποσοστό (%)
MgO	29.13
CO <sub>2</sub>	31.81
H <sub>2</sub> O	39.06

<u>Πίνακας 8.1:</u> Ποσοστιαία περιεκτικότητα νεσκεχονίτη σε ενώσεις/οξείδια

Η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι απλή και δεν απαιτεί πολύπλοκη πειραματική διάταξη. Οι αντιδράσεις σύνθεσής του είναι γρήγορες και αυθόρμητες, ανεξάρτητα από τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται και ως πρώτη ύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Συνεπώς, το CO<sub>2</sub> των απαερίων μιας βιομηχανικής μονάδας μπορεί να ενσωματωθεί σ' ένα προϊόν (νεσκεχονίτης) από τη στιγμή που διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα απαέρια, χωρίς να είναι απαραίτητη η προσωρινή του αποθήκευση. Η περιεκτικότητα του νεσκεχονίτη σε CO<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερη από 30% (Πίνακας 8.1) και συγκεκριμένα σε κάθε 1t νεσκεχονίτη περιέχονται 318kg CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, η πηγή του μαγνησίου που απαιτείται μπορεί να είναι αλατούχα παραπροϊόντα, απόβλητα αφαλάτωσης ή παραγωγής φυσικού αερίου και πετρελαίου. Η εκμετάλλευση αυτών είναι μια φιλική προς το περιβάλλον επιλογή, καθώς μειώνεται η ανάγκη εξόρυξης των πρώτων υλών (π.χ. από κοιτάσματα μαγνησίτη, σερπεντίνη κ.λπ.) για την λήψη μαγνησίου και αξιοποιούνται απόβλητα και παραπροϊόντα, τα οποία σε διαφορετική περίπτωση θα επιβάρυναν περαιτέρω το περιβάλλον.

Βάσει των παραπάνω δεδομένων και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων, ο συνθετικός νεσκεχονίτης αποτελεί ιδανικό μέσο αποθήκευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Η ορυκτοποίηση του CO<sub>2</sub> με σύνθεση νεσκεχονίτη είναι εύκολη, γρήγορη, δεν απαιτεί περίπλοκη πειραματική διάταξη ούτε υψηλή ποσότητα ενέργειας και είναι αποδοτική, καθώς περιέχει μεγάλο ποσοστό άνθρακα. Η σύνθεση αυτή είναι ενεργειακά φιλική προς το περιβάλλον, διότι απαιτεί μικρή ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας και μηδενική θερμική ενέργεια, καθώς πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο νεσκεχονίτης είναι σταθερός σε συνθήκες περιβάλλοντος και ασφαλής ως προς τη μη διαρροή του διοξειδίου του άνθρακα, συνεπώς αποτελεί μια βιώσιμη και οικονομικά συμφέρουσα μέθοδο αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>.

Πέραν από απλά μέσο αποθήκευσης του CO<sub>2</sub>, ο νεσκεχονίτης, έναντι άλλων μαγνησιούχων ανθρακικών ορυκτών, μπορεί να αξιοποιηθεί στην βιομηχανία και συγκεκριμένα ως πρώτη ύλη σε κατασκευαστικά υλικά (τούβλα, κονιάματα κλπ.), ενώ σε περίπτωση απόρριψής του ως απόβλητο δεν ενέχει κινδύνους προς το περιβάλλον. Στην κατηγορία των κατασκευαστικών υλικών, η χρήση του νεσκεχονίτη προσδίδει στο προϊόν ανταγωνιστική τιμή και αντοχές συγκριτικά με μαγνησιακά τσιμέντα (πχ τσιμέντα Sorel).

Το κονίαμα που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής απεδείχθη πως έχει ανταγωνιστική αντοχή σε μονοαξονική θλίψη συγκριτικά με μαγνησιακά τσιμέντα της αγοράς (πχ τσιμέντα Sorel) (Yang, 2017). Το κονίαμα με χρήση ποζολάνης πέτυχε αντοχή μονοαξονικής θλίψης σχεδόν 22 MPa. Η ενυδάτωση του MgO εντός του κονιάματος για 28 ημέρες, παρουσία νερού, οδήγησε στην σύνθεση Mg(OH)<sub>2</sub>. Η προσθήκη νεσκεχονίτη στο μίγμα επιτάχυνε την ενυδάτωση του MgO και δημιούργησε νέες θέσεις ενυδάτωσης στο MgO, βοηθώντας έτσι στην ανάπτυξη μεγαλύτερης αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

Η προσθήκη ποζολάνης (η οποία περιέχει πυριτικές και αργιλικές ενώσεις - βλ. Εικόνα 7.4) και ποσότητας πρότυπης χαλαζιακής άμμου οδηγεί στην ανάπτυξη δευτερευόντων προϊόντων (λόγω της αντίδρασης με την παραγόμενη φάση του Mg(OH)<sub>2</sub>) με βελτιωμένες υδραυλικές ιδιότητες. Οι πυριτικές και αργιλικές ενώσεις της ποζολάνης είναι υπεύθυνες για τη σκλήρυνση και την ανάπτυξη υψηλότερων αντοχών του κονιάματος με το πέρας του χρόνου (γήρανση), ενισχύοντας ταυτόχρονα τη μικροδομή του συνθετικού υλικού. Αξίζει να σημειωθεί πως η παρουσία της ορυκτής φάσης του στιλβίτη στην ποζολάνη (βλ. Εικόνα 7.7) βοήθησε στην περαιτέρω βελτίωση της αντοχής του κονιάματος (Valipour et al., 2013). Το κονίαμα ανέπτυξε μια μέγιστη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη σχεδόν 22 MPa. Η σύνθεση ενός οικολογικού κονιάματος με βάση τον νεσκεχονίτη αποτελεί μη ενεργοβόρα διαδικασία. Ακόμα, η σύνθεση του ίδιου του νεσκεχονίτη απαιτεί απλή πειραματική διάταξη, συνθήκες περιβάλλοντος και είναι γρήγορη και οικολογικό διαδικασία.

Γίνεται, επομένως, κατανοητό πως ο νεσκεχονίτης που παράγεται με χρήση διοξειδίου του άνθρακα είναι ένα πολλά υποσχόμενο «πράσινο» κατασκευαστικό υλικό με ανταγωνιστικές ιδιότητες, το οποίο δύναται να αποτελέσει ένα ουσιαστικό βήμα προς την εφαρμογή του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας σε βιομηχανικό επίπεδο (Kastrinakis et al. 2021).

Ακόμα και αν εν τέλει η προτεινόμενη μέθοδος του νεσκεχονίτη θεωρηθεί συμπληρωματική για την δέσμευση του CO<sub>2</sub>, σε ορισμένες χώρες όπου οι διαθέσιμες πηγές μαγνησίου είναι περισσότερες ή/και πιο εύκολα εκμεταλλεύσιμες είναι δυνατόν η διαδικασία αυτή να αποτελέσει την κύρια προσέγγιση για

108
την μείωση των επιπέδων διοξειδίου του άνθρακα. Η χρησιμοποίηση του νεσκεχονίτη έστω και ως συμπληρωματική λύση για την αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα ενισχύει την προσπάθεια ελάττωσης εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου των βιομηχανοποιημένων χωρών και εν συνεχεία την επίτευξη των στόχων του Πρωτοκόλλου του Κιότο.

Μελλοντικά και για την πλήρη αξιοποίηση της μεθόδου αυτής θα πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω ορισμένες παράμετροι. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να διερευνηθεί η ποσότητα του CO<sub>2</sub> σε βιομηχανική κλίμακα που δύναται να δεσμευθεί κατά την παραγωγή των απαερίων μιας βιομηχανικής μονάδας με την μέθοδο που περιγράφεται στην παρούσα εργασία. Επιπλέον, σημαντική παράμετρο αποτελεί η αφθονία σε MgCl<sub>2</sub>, κάτι το οποίο διερευνάται από την επιστημονική κοινότητα. Τέλος, κρίνεται αναγκαίο σε κάθε πιλοτική διαδικασία σε βιομηχανική κλίμακα να διερευνηθεί εκτενώς το οικονομοτεχνικό σκέλος σε θεωρητικό και αργότερα σε πρακτικό επίπεδο κατά την πιλοτική εφαρμογή του. Μέσα από την παρούσα εργασία, ο νεσκεχονίτης διαφαίνεται πως είναι ένα προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας, που ως χημικό πρόσθετο σε μαγνησιούχα τσιμέντα τους δίνει τη δυνατότητα να αντικαταστήσουν ένα μέρος των ήδη υπάρχοντων στην αγορά προϊόντων.

## 9. Βιβλιογραφία

Al-Tabbaa, A. "Reactive Magnesia Cement." In Eco-Efficient Concrete, 523–43. Elsevier, 2013.

Ballirano, Paolo, Caterina De Vito, Vincenzo Ferrini, and Silvano Mignardi. "The Thermal Behaviour and Structural Stability of Nesquehonite, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Evaluated by in Situ Laboratory Parallel-Beam X-Ray Powder Diffraction: New Constraints on CO<sub>2</sub> Sequestration within Minerals." Journal of Hazardous Materials 178, no. 1–3 (June 2010): 522–28.

Benhelal, Emad, Gholamreza Zahedi, Ezzatollah Shamsaei, and Alireza Bahadori. "Global Strategies and Potentials to Curb CO<sub>2</sub> Emissions in Cement Industry." *Journal of Cleaner Production* 51 (July 2013): 142–61.

Bernard, Ellina, Barbara Lothenbach, Daniel Rentsch, Isabelle Pochard, and Alexandre Dauzères. "Formation of Magnesium Silicate Hydrates (M-S-H)." Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 99 (June 2017): 142–57.

Birchal, V.S.S, S.D.F Rocha, and V.S.T Ciminelli. "The Effect of Magnesite Calcination Conditions on Magnesia Hydration." Minerals Engineering 13, no. 14–15 (December 2000): 1629–33.

Brew, D.R.M., and F.P. Glasser. "Synthesis and Characterisation of Magnesium Silicate Hydrate Gels." Cement and Concrete Research 35, no. 1 (January 2005): 85–98.

Canterford, J. H. "Magnesia—An Important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses." Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 2, no. 1–2 (October 1985): 57–104.

Chatterjee, Anjan K. "Chemistry and Engineering of the Clinkerization Process — Incremental Advances and Lack of Breakthroughs." Cement and Concrete Research 41, no. 7 (July 2011): 624–41.

Chau, Chung Kong, and Zongjin Li. "Accelerated Reactivity Assessment of Light Burnt Magnesium Oxide." Journal of the American Ceramic Society 91, no. 5 (May 2008): 1640–45.

Dong, M., Cheng, W., Li, Z., Duan, D. and Demopoulos, G.P. "The solubility and stability of nesquehonite (MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) in Na-Mg-NH<sub>4</sub>-Cl brines", Hydrometallurgy 2008: Proceedings of the 6th International Symposium (January 2008): 1166.

Dung, N.T., and C. Unluer. "Improving the Performance of Reactive MgO Cement-Based Concrete Mixes." Construction and Building Materials 126 (November 2016): 747–58.

Dung, N.T., and C. Unluer. "Sequestration of CO₂ in Reactive MgO Cement-Based Mixes with Enhanced Hydration Mechanisms." Construction and Building Materials 143 (July 2017): 71–82.

Ercikdi, Bayram, Ferdi Cihangir, Ayhan Kesimal, Haci Deveci, and İbrahim Alp. "Utilization of Industrial Waste Products as Pozzolanic Material in Cemented Paste Backfill of High Sulphide Mill Tailings." Journal of Hazardous Materials 168, no. 2–3 (September 2009): 848–56.

European Commission, "Reflection Paper - Towards a Sustainable Europe by 2030" (February 2019), 132.

European Commission. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). LU: Publications Office, 2013.

Ferrini, Vincenzo, Caterina De Vito, and Silvano Mignardi. "Synthesis of Nesquehonite by Reaction of Gaseous CO<sub>2</sub> with Mg Chloride Solution: Its Potential Role in the Sequestration of Carbon Dioxide." Journal of Hazardous Materials 168, no. 2–3 (September 2009): 832–37.

Flatt, Robert J., Nicolas Roussel, and Christopher R. Cheeseman. "Concrete: An Eco Material That Needs to Be Improved." Journal of the European Ceramic Society 32, no. 11 (August 2012): 2787–98.

Gao, Y.-., Yan, P.-K., Wang, Y.-L., Tian, H.-S., Xue, G.-L. and Lu, Z.-Q. "Study on the synthesis and growth mechanism of the radial nesquehonite crystal", Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals, vol. 43, no. 4 (January 2014): 886-892.

Gartner, Ellis, and Tongbo Sui. "Alternative Cement Clinkers." Cement and Concrete Research 114 (December 2018): 27–39.

Giester, G, C L Lengauer, and B Rieck. "The Crystal Structure of Nesquehonite, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, from Lavrion, Greece," (February 2000), 11.

Global Carbon Project. "Supplemental data of National Carbon Emissions 2020 (Version 1.0) [Data set]", (2020).

Habert, G., N. Choupay, J.M. Montel, D. Guillaume, and G. Escadeillas. "Effects of the Secondary Minerals of the Natural Pozzolans on Their Pozzolanic Activity." *Cement and Concrete Research* 38, no. 7 (July 2008): 963–75.

Hao, Rui, and Abir Al-Tabbaa. "A CCS Mineralization Process: Investigation of the Production of Magnesium Carbonates from Magnesium Chloride Solution." Energy Procedia 63 (2014): 8017–25.

Heaver, Edward. "Internal stress corrosion cracking of shale gas flowlines." Materials Performance 56 (August 2017): 50-53.

Herzog, Howard, and Dan Golomb. "Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use." In Encyclopedia of Energy, 277–87. Elsevier, 2004.

Holloway, S, J Pearce, V Hards, T Ohsumi, and J Gale. "Natural Emissions of CO<sub>2</sub> from the Geosphere and Their Bearing on the Geological Storage of Carbon Dioxide." Energy 32, no. 7 (July 2007): 1194–1201.

Kastrinakis, A., Skliros, V., Tsakiridis, P., and Perraki, M., "CO<sub>2</sub>-mineralised nesquehonite: a new "green" building material", 2021.

Kuenzel, C., F. Zhang, V. Ferrándiz-Mas, C.R. Cheeseman, and E.M. Gartner. "The Mechanism of Hydration of MgO-Hydromagnesite Blends." Cement and Concrete Research 103 (January 2018): 123– 29.

Kloprogge, J T, W N Martens, L Nothdurft, L V Duong, and G E Webb. "Low Temperature Synthesis and Characterization of Nesquehonite," (June 2003): 5.

Lackner, Klaus S. "Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon." Annual Review of Energy and the Environment 27, no. 1 (November 2002): 193–232.

Liska, M., and A. Al-Tabbaa. "Ultra-Green Construction: Reactive Magnesia Masonry Products." Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management 162, no. 4 (November 2009): 185–96. h

Liu, B., P. S. Thomas, A. S. Ray, and J. P. Guerbois. "A TG Analysis of the Effect of Calcination Conditions on the Properties of Reactive Magnesia." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 88, no. 1 (April 2007): 145–49.

Madlool, N.A., R. Saidur, M.S. Hossain, and N.A. Rahim. "A Critical Review on Energy Use and Savings in the Cement Industries." Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, no. 4 (May 2011): 2042– 60. Mazzotti, M. & Abanades, Juan & Allam, Rodney & Lackner, K.S. & Meunier, Francis & Rubin, E. & Sanchez, J.C. & Yogo, K. & Zevenhoven, R.. "Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide." IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (January 2005). 319-338.

Merwe, E. M. van der, Christiena Strydom, and A. Botha. "Hydration of Medium Reactive Industrial Magnesium Oxide with Magnesium Acetate." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 77, no. 1 (2004): 49–56.

Morrison, Jennie, Guillaume Jauffret, Jose Luis Galvez-Martos, and Fredrik P. Glasser. "Magnesium-Based Cements for CO<sub>2</sub> Capture and Utilisation." *Cement and Concrete Research* 85 (July 2016): 183– 91.

Ruan, S., and C. Unluer. "Effect of Air Entrainment on the Performance of Reactive MgO and PC Mixes." Construction and Building Materials 142 (July 2017): 221–32.

Ruan, S., and C. Unluer. "Influence of Mix Design on the Carbonation, Mechanical Properties and Microstructure of Reactive MgO Cement-Based Concrete." Cement and Concrete Composites 80 (July 2017): 104–14.

Sabir, B.B, S Wild, and J Bai. "Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: A Review." Cement and Concrete Composites 23, no. 6 (December 2001): 441–54.

Shannag, M.Jamal, and Asim Yeginobali. "Properties of Pastes, Mortars and Concretes Containing Natural Pozzolan." Cement and Concrete Research 25, no. 3 (April 1995): 647–57.

Shi, Caijun. "An Overview on the Activation of Reactivity of Natural Pozzolans" 28 (2001): 9.

Shukla, R., P. G. Ranjith, S. K. Choi, and A. Haque. "Study of Caprock Integrity in Geosequestration of Carbon Dioxide." International Journal of Geomechanics 11, no. 4 (August 2011): 294–301.

Smithson, G. L., and N. N. Bakhshi. "The Kinetics and Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide in a Batch Reactor." The Canadian Journal of Chemical Engineering 47, no. 6 (December 1969): 508– 13.

Soong, Y., D.L. Fauth, B.H. Howard, J.R. Jones, D.K. Harrison, A.L. Goodman, M.L. Gray, and E.A. Frommell. "CO<sub>2</sub> Sequestration with Brine Solution and Fly Ashes." Energy Conversion and Management 47, no. 13–14 (August 2006): 1676–85.

Stephan, G. W., and C. H. MacGillavry. "The Crystal Structure of Nesquehonite, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O." Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry 28, no. 4 (April 1, 1972): 1031–33.

Torp, Tore A, and John Gale. "Demonstrating Storage of  $CO_2$  in Geological Reservoirs: The Sleipner and SACS Projects." Energy 29, no. 9–10 (July 2004): 1361–69.

Unluer, C., and A. Al-Tabbaa. "Impact of Hydrated Magnesium Carbonate Additives on the Carbonation of Reactive MgO Cements." Cement and Concrete Research 54 (December 2013): 87–97.

Unluer, C., and A. Al-Tabbaa. "Enhancing the Carbonation of MgO Cement Porous Blocks through Improved Curing Conditions." Cement and Concrete Research 59 (May 2014): 55–65.

Valipour, Mahdi, Farhad Pargar, Mohammad Shekarchi, and Sara Khani. "Comparing a Natural Pozzolan, Zeolite, to Metakaolin and Silica Fume in Terms of Their Effect on the Durability Characteristics of Concrete: A Laboratory Study." *Construction and Building Materials* 41 (April 2013): 879–88.

Vandeperre, L. J., and A. Al-Tabbaa. "Accelerated Carbonation of Reactive MgO Cements." Advances in Cement Research 19, no. 2 (April 2007): 67–79.

Vlasopoulos, N. Cheeseman, C.R., "Binder Composition" US8496751B2 Patent (2013), https://patents.google.com/patent/US8496751B2/en

Wang, Yong, Zhibao Li, and George P. Demopoulos. "Controlled Precipitation of Nesquehonite (MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) by the Reaction of MgCl<sub>2</sub> with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>." Journal of Crystal Growth 310, no. 6 (March 2008): 1220–27.

Yang, N., Tran, M.H., Scott, A., Dhakal, R.P., Watson, M., Shi, CJ. "Properties of Magnesium Based Cements." The New Zealand Concrete Industry. (2017), conference paper

Ιστοσελίδα της NASA για την παγκόσμια κλιματική αλλαγή, Ημερομηνία Πρόσβασης 21/9/2021, <u>https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/</u>, τελευταία ανανέωση 1/9/2021

Ιστοσελίδα της NASA για την παγκόσμια κλιματική αλλαγή, Ημερομηνία Πρόσβασης 21/9/2021, https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmosphericcarbon-dioxide, τελευταία ανανέωση 14/8/2020 Μοροπούλου Α., «Δομικά Υλικά», διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Δομικά Υλικά 9ου εξαμήνου Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2014

Νομικός Π., «Εισαγωγή στην Μηχανική των Πετρωμάτων» (2015), Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Ορφανουδάκη Α., Περράκη Θ., «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Ορυκτολογία, Συστηματική – Οπτική (2005), Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Τζαμτζής-Πιλάλης Νικόλαος, «Αναλυτική Χημεία, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης» (2009), Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Τσακαλάκης Κωνσταντίνος. «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος» (2010), Σημειώσεις Μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Τσακαλάκης Κωνσταντίνος. «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος» (2015), Ημερομηνία Πρόσβασης 21/9/2021, https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/METAL109/CCPT 5.pdf

Φραγκούλης, Δ., «Μελέτη ποζολανικών υλικών βιογενούς και ηφαιστειακής προελεύσεως: παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη αντοχών στο τσιμέντο» (2016), Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Χαλικιά, Η., «Χημική κινητική εφαρμογή στη Μεταλλουργία» (1995), Σημειώσεις Μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.