



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μαγνησιούχων δομικών  
υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη

Διδακτορική Διατριβή

Βασίλειος Γ. Σκληρός

MSc Γεωλόγος

ΑΘΗΝΑ, 2023

---





## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΣΚΛΗΡΟΣ**

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:** ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΡΑΚΗ, Καθηγήτρια ΕΜΠ.

**ΜΕΛΗ:** ΜΙΧΑΗΛ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΜΑΡΙΑ ΤΑΞΙΑΡΧΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΡΑΚΗ, Καθηγήτρια ΕΜΠ.

ΜΙΧΑΗΛ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΜΑΡΙΑ ΤΑΞΙΑΡΧΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΤΣΑΚΑΛΑΚΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΑΠΟΥΛΗΣ, Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΕΤΡΟΣ ΤΣΑΚΙΡΙΔΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΥ, Επίκουρη Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Πατρών





Αφιερώνεται  
στην οικογένεια μου  
και στους φίλους μου



## Πρόλογος

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη. Η μελέτη του θέματος εστιάστηκε στην σύνθεση μαγνησιούχων κονιαμάτων με βάση τον νεσκεχονίτη. Ο νεσκεχονίτης πρόκειται για ένα ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου με υδραυλικές ιδιότητες, το οποίο στη φύση σχηματίζεται από την εξαλλοίωση μαγνησιούχων πετρωμάτων. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ο νεσκεχονίτης αποτέλεσε προϊόν εργαστηριακής σύνθεσης. Η εκπόνηση της Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Φτάνοντας στο τέλος, αναγνωρίζει κανείς την ανάγκη να ευχαριστήσει όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διδακτορικής του διατριβής.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα, Καθηγήτρια Μαρία Περράκη, η οποία με εμπιστεύτηκε και μου έδωσε όλα τα εφόδια για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διατριβής. Χωρίς την καθοδήγησή της και την στήριξή της δεν θα μπορούσε να είχε ολοκληρωθεί η διατριβή αυτή.

Στον Ομότιμο Καθηγητή Μιχαήλ Σταματάκη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, θα ήθελα να του εκφράσω τις ευχαριστίες μου για τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μαρία Ταξιάρχου, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, την ευχαριστώ για όλες τις εύστοχες επισημάνσεις της και υποδείξεις της στο κείμενο της διατριβής.

Τον Επίκουρο Καθηγητή Πέτρο Τσακιρίδη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον ευχαριστώ για όλη την βοήθεια που προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια της διδακτορικής έρευνας.

Τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, τον Καθηγητή Δημήτρη Παπούλη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Λαμπροπούλου τους ευχαριστώ για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθώς και για τις επισημάνσεις τους και τα σχόλια τους στο κείμενο της διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Παναγιώτη Παπαζώτο και στον Υπ. Διδάκτορα Γιώργο Γεωργόπουλο για τις πολύτιμες γνώσεις τους και τις συμβουλές τους που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια της εκπόνησης του διδακτορικού.

Ευχαριστώ τον Τομέα Γεωλογικών Επιστημών και τον Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών του ΕΜΠ για την υλικοτεχνική υποστήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ όλο το προσωπικό και τους υποψήφιους διδάκτορες της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Μηχανικών του ΕΜΠ, καθώς υπήρξαν μια μεγάλη οικογένεια όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και όλους τους φίλους μου για όλη την στήριξή τους σε όλο αυτό το διάστημα της εργασίας μου.

## Περιεχόμενο Κεφαλαίων

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>18</b>
SUMMARY .....	21
<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>25</b>
1.1 Τσιμέντο Portland.....	25
1.2 Κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της παραγωγής του τσιμέντου Portland .....	27
1.3 Τσιμέντα χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος .....	30
1.4 Αντικείμενο και σκοπός της διδακτορικής διατριβής .....	31
1.5 Δομή της διατριβής .....	32
<b>2. Μαγνησιούχα δομικά υλικά.....</b>	<b>35</b>
2.1 Καυστική Μαγνησία - MgO .....	35
2.2 Το MgO στα τσιμέντα .....	37
2.3 Τσιμέντα MgO με ανάμειξη ένυδρων ανθρακικών ορυκτών .....	41
<b>3 Νεσκεχονίτης.....</b>	<b>44</b>
3.1 Το τριαδικό σύστημα MgO–CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	45
3.2 Συνθετικός νεσκεχονίτης.....	48
3.3 Εργαστηριακές συνθέσεις νεσκεχονίτη .....	49
<b>4. Πρώτες ύλες για την ανάπτυξη των μαγνησιούχων κονιαμάτων με βάση τον νεσκεχονίτη.....</b>	<b>52</b>
4.1 Καυστική μαγνησία .....	52
4.2.1 Πειραματικός προσδιορισμός της αντιδραστικότητας της καυστικής μαγνησίας... ..	54
4.2 Φυσική ποζολάνη .....	55
<b>5 Πειραματικό μέρος - Μέθοδοι σύνθεσης νεσκεχονίτη.....</b>	<b>58</b>
5.1 Σύνθεση του νεσκεχονίτη με τη μέθοδο αντίδρασης του MgCl <sub>2</sub> με CO <sub>2</sub> και NaHCO <sub>3</sub> ..	59
5.2 Σύνθεση του νεσκεχονίτη με τη μέθοδο αντίδρασης του MgCl <sub>2</sub> με CO <sub>2</sub> και NH <sub>3</sub> .....	59
5.3 Στοιχειομετρική ανάλυση της αντίδρασης MgCl <sub>2</sub> με CO <sub>2</sub> .....	61
5.4 Αντιδράσεις σύνθεσης του νεσκεχονίτη με τη μέθοδο αντίδρασης του CO <sub>2</sub> .....	61
5.5 Σύνθεση του νεσκεχονίτη από την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	64
5.6 Μηχανισμός κρυστάλλωσης του νεσκεχονίτη .....	66
<b>6 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του νεσκεχονίτη.....</b>	<b>72</b>
6.1 Ορυκτολογικός προσδιορισμός του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NaHCO <sub>3</sub> .....	72
6.2 Ορυκτολογικός προσδιορισμός του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση του διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NH <sub>4</sub> .....	75
6.3 Ορυκτολογικός προσδιορισμός του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	76

6.4 Μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση $MgCl_2$ με $Na_2CO_3$ .....	78
6.5 Φυσικός χαρακτηρισμός της ειδικής επιφάνειας και των πόρων του νεσκεχονίτη (Δείγμα NQ_kl).....	82
6.6 Υπολογισμός της ενθαλπίας και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης $Mg^{2+}+CO_3^{2-}+H_2O$ .....	83
6.7 Δείκτης κορεσμού των ιόντων μαγνησίου.....	84
<b>7 Ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη.....</b>	<b>88</b>
7.1 Σύνθεση νεσκεχονίτη.....	88
7.2 Πειραματική διαδικασία θερμικής ανάλυσης του νεσκεχονίτη.....	89
7.3 Θερμική ανάλυση του νεσκεχονίτη.....	89
7.4 Θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη.....	95
7.5 Σύνοψη αποτελεσμάτων.....	97
Mg(HCO <sub>3</sub> )(OH)·H <sub>2</sub> O.....	98
Mg(HCO <sub>3</sub> )(OH).....	98
Μετασηματισμός της φάσης Mg(HCO <sub>3</sub> )(OH) σε Mg <sub>3</sub> O(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	99
Mg <sub>3</sub> O(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	99
7.6 Χημικός τύπος νεσκεχονίτη.....	101
<b>8. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών για την ανάπτυξη των μαγνησιούχων κονιαμάτων.....</b>	<b>104</b>
8.1 Νεσκεχονίτης.....	104
8.2 Προϊόν ALFAMAG.....	104
8.2.1 Λειοτρίβηση του προϊόντος ALFAMAG.....	106
8.3 Πρότυπη άμμος.....	108
8.4 Θηραϊκή Γη (δείγμα POZ).....	109
8.5 Ρευστοποιητής Sika.....	112
<b>9. Σύνθεση μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση των νεσκεχονίτη.....</b>	<b>113</b>
9.1 Ανάμειξη των συστατικών των κονιαμάτων.....	113
9.2 Μονοαξονική αντοχή σε θλίψη.....	116
9.3 Κονιάματα CMN_R και CMN_Rs.....	116
9.4 Κονιάματα CMN_Rs_1000_1 και CMN_Rs_1000_2.....	117
9.5 Κονιάματα CMN_W(9), CMN_W(8) και CMN_W(40).....	118
9.6 Κονιάματα CMN_(15), CMN_(20), CMN_(25), CMN_(30).....	120
9.7 Κονιάματα CMN_kl, CMN_km και CMN_kh.....	121
9.8 Κονιάματα CMN_w_1, CMN_w_2, CMN_w_3, CMN_w_7 και CMN_w_28.....	123
9.9 Κονιάματα CMN_mp_1 και CMN_mp_2.....	124
9.10 Κονιάματα CMN_POZ_1 και CMN_POZ_2.....	125
<b>10. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των κονιαμάτων.....</b>	<b>128</b>
10.1 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός κονιαμάτων.....	129

10.1.1 Κονίαμα CMN_W(40) .....	129
10.1.2 Κονίαμα _CMN_mp_1 .....	146
10.1.3 Κονίαμα _CMN_POZ_2 .....	158
10.2 Συμπεράσματα .....	168
<b>11. Συζήτηση.....</b>	<b>170</b>
11.1 Σύνθεση του νεσκεχονίτη.....	170
11.1.1 Εργαστηριακές συνθήκες.....	170
11.1.2. Ανάπτυξη νεσκεχονίτη .....	171
11.1.3 Χρόνος ηρεμίας διαλύματος-κοκκομετρική διαβάθμιση νεσκεχονίτη .....	171
11.1.4 Αντίδραση MgCl <sub>2</sub> με CO <sub>2</sub> – Ορυκτοποίηση CO <sub>2</sub> .....	172
11.1.5 Αντίδραση MgCl <sub>2</sub> με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	173
11.2 Χημικός τύπος του νεσκεχονίτη .....	174
11.3 Χλωριούχο μαγνήσιο - MgCl <sub>2</sub> .....	176
11.5 Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη .....	177
11.6 Ο ρόλος του λόγου νερού προς συνδετικό υλικό (W/C).....	178
11.7 Μηχανισμός ενυδάτωσης του MgO στα κονιάματα.....	179
11.8 Άμορφες φάσεις ανθρακικού μαγνησίου .....	182
11.9 Ο ρόλος της πυριτικής ποζολάνης.....	183
11.10 Θεωρητική βιομηχανική προσέγγιση της παραγωγής μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη .....	184
11.11 Μελλοντική έρευνα.....	186
<b>Συμπεράσματα-Επίλογος.....</b>	<b>187</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>190</b>
<b>Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των ορυκτών πρώτων υλών και των προϊόντων .....</b>	<b>208</b>
Οπτική Μικροσκοπία.....	208
Περιθλασιμετρία Ακτίνων -X (X-Ray Diffraction, XRD).....	209
Φθοροσιμετρία Ακτίνων – X (X-Ray Fluorescence, XRF), .....	210
Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, TG/DTA).....	210
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	211
Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	212
Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) .....	213
Δοκιμή Μονοαξονικής Θλίψης.....	213
Ανάλυση κοκκομετρίας σωματιδίων με περίθλαση λέιζερ .....	214
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης, (Transmission Electron Microscopy, TEM) .....	214
<b>Συμμετοχή σε συνέδρια-δημοσιεύσεις.....</b>	<b>215</b>





## Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1 Ποσοστιαία κατανομή των εκπομπών CO <sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από την παραγωγή του τσιμέντου Portland στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α. (πηγή: Boesch & Hellweg, 2010).....	27
Εικόνα 2.1 Τριαδικά διαγράμματα MgO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Walling & Provis, 2016).....	38
Εικόνα 3.1: Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του νεσκεχονίτη σε προβολές παράλληλες ως προς τα επίπεδα α) [001] και β) [010] (Giester et al., 2000).....	45
Εικόνα 3.2 Σχηματική απεικόνιση του τριαδικού συστήματος MgO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O και προβολή των ορυκτών φάσεων του συστήματος (Hopkinson et al., 2012).....	46
Εικόνα 4.1 Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας της καυστικής μαγνησίας.....	53
Εικόνα 5.1 (α) Πειραματική διάταξη για την αντίδραση CO <sub>2</sub> με MgCl <sub>2</sub> για το σχηματισμό νεσκεχονίτη και (β,γ) το τελικό προϊόν της αντίδρασης με CO <sub>2</sub> , ο νεσκεχονίτης.....	60
Εικόνα 5.2 Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων: (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)), (HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) και (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) σε υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH του διαλύματος στο σύστημα CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (Drever, 1997).....	63
Εικόνα 5.3 Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη.....	65
Εικόνα 5.4 (α) Διάταξη διήθησης υδατικού διαλύματος, (β) ο συνθετικός νεσκεχονίτης αμέσως μετά τη διήθηση και (γ) ο συνθετικός νεσκεχονίτης μετά τη ξήρασή του.....	66
Εικόνα 5.5 Ιστογράμματα κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του νεσκεχονίτη σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης Α) 50rpm Β) 400rpm (Wang et al., 2008).....	70
Εικόνα 5.6 Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου “διαλύματος-υγρού-στερεού” για την ανάπτυξη κρυστάλλων νεσκεχονίτη σύμφωνα με τους Wang et al. (2008).....	71
Εικόνα 6.1 Ακτινοδιάγραμμα XRD του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NaHCO <sub>3</sub> (Skliros et al., 2017).....	72
Εικόνα 6.2 Εικόνα TEM (αριστερά) και φάσμα SAED (Selected Area Electron Diffraction, δεξιά) του κρυστάλλου νεσκεχονίτη, το οποίο υποδεικνύει πλήρη κρυσταλλικότητα.....	73
Εικόνα 6.3 Στερεοσκοπική εικόνα του συνθετικού νεσκεχονίτη, που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NaHCO <sub>3</sub> .....	73
Εικόνα 6.4 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων του συνθετικού νεσκεχονίτη, που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NaHCO <sub>3</sub> . Ο νεσκεχονίτης αναπτύσσεται σε βελόνες ακτινωτά γύρω από έναν πυρήνα δημιουργώντας δομές ροζέτας.....	74
Εικόνα 6.5 Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών (EDS) του συνθετικού νεσκεχονίτη, που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NaHCO <sub>3</sub> .....	74
Εικόνα 6.6 Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NH <sub>4</sub> .....	75
Εικόνα 6.7 Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με CO <sub>2</sub> και NH <sub>4</sub> .....	75
Εικόνα 6.8 Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	76
Εικόνα 6.9 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , όπου διακρίνονται οι ροζέτες που σχηματίζει ο νεσκεχονίτης κατά την κρυστάλλωσή του.....	77
Εικόνα 6.10 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του NQ_kl.....	79
Εικόνα 6.11 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του NQ_km.....	80
Εικόνα 6.12 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του NQ_kh.....	80
Εικόνα 6.13 Αθροιστική καμπύλη της κατανομής της διαμέτρου των πόρων του συνθετικού νεσκεχονίτη που προέκυψε από την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	82
Εικόνα 6.14 Κατανομή του όγκου που καταλαμβάνουν οι πόροι στον νεσκεχονίτη που προέκυψε από την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	83
Εικόνα 7.1 Ακτινοδιαγράμματα XRD στα οποία φαίνεται η προσδευτική αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του νεσκεχονίτη με την αύξηση της θερμοκρασίας (Skliros et al., 2019).....	90
Εικόνα 7.2 Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	91
Εικόνα 7.3 Φάσματα Raman του αρχικού και του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη (Skliros et al., 2019).....	92
Εικόνα 7.4 Φάσματα FT-IR του αρχικού και του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη (Skliros et al., 2019).....	93
Εικόνα 7.5 Καμπύλες θερμικής ανάλυσης (TG-DTD-DTA) του νεσκεχονίτη (Skliros et al., 2019).....	94
Εικόνα 8.1 Ακτινοδιάγραμμα του προϊόντος ALFAMAG, με τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του περίκλαστου.....	105

Εικόνα 8.2 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη του προϊόντος ALFAMAG .....	106
Εικόνα 8.3 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη της λειοτριβημένης καυστικής μαγνησίας ALFAMAG (κωδ. Δείγματος ALFAMAG_pul) .....	107
Εικόνα 8.4 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη της άμμου που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη διατριβή. ....	109
Εικόνα 8.5 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος POZ .....	109
Εικόνα 8.6 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος POZ_pul .....	110
Εικόνα 8.7 Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος POZ_pul .....	111
Εικόνα 9.1 Το μίγμα μαγνησιούχου συνδετικού υλικού και άμμου μετά το τέλος της ανάδευσης, πριν την χύτευση των κονιαμάτων στα καλούπια. ....	114
Εικόνα 9.2 Χύτευση κονιαμάτων σε καλούπια διαστάσεων 5x5x5cm .....	115
Εικόνα 9.3 Το κονίαμα CMN_Rs έπειτα από την 28-ήμερη ενυδάτωση του .....	117
Εικόνα 9.4 Καμπύλη μονοαξονικής θλίψης των δειγμάτων CMN_R και CMN_Rs.....	117
Εικόνα 9.5 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN_Rs_1000_1 και CMN_Rs_1000_2.....	118
Εικόνα 9.6 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN_W(9), CMN_W(8) και CMN_W(40). ....	119
Εικόνα 9.7 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN_NQ(15), CMN_NQ(20), CMN_NQ(25) και CMN_NQ(30) ...	120
Εικόνα 9.8 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των δειγμάτων CMN_kl, CMN_km και CMN_kh.....	122
Εικόνα 9.9 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των δοκιμών CMN_w_1, CMN_w_2, CMN_w_3, CMN_w_7 και CMN_w_28. ....	123
Εικόνα 9.10 Χύτευση των κονιαμάτων CMN_mp_1 και CMN_mp_2 σε καλούπια διαστάσεων 5x5x5 cm.....	124
Εικόνα 9.11 Διαγράμματα από τις δοκιμές μονοαξονικής αντοχής των δειγμάτων CMN_mp_1 και CMN_mp_2.....	125
Εικόνα 9.12 Φωτογραφία του CMN_POZ_2 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.....	126
Εικόνα 9.13 Διαγράμματα μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN_POZ_1 και CMN_POZ_2. ....	126
Εικόνα 10.1 Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος Cement_CMN_W(40) (brc: βρουσίτης, per: περικλαστο, cal: ασβεσίτης, qtz: χαλαζίας, ol: ολιβίνης, MSH: ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση, MS: μαγνησιοπυριτική φάση).....	130
Εικόνα 10.2 Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού του CMN_W(40) στα κάθετα Nicols. ....	131
Εικόνα 10.3 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών της πυριτικής άμμου του CMN_W(40).....	131
Εικόνα 10.4 Μικροφωτογραφίες του κονιάματος CMN_W(40) σε παράλληλα (αριστερά) και διασταυρούμενα Nicols (δεξιά). 132	
Εικόνα 10.5 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών του περικλαστου του CMN_W(40). 132	
Εικόνα 10.6 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη στο CMN_W(40). 133	
Εικόνα 10.7 Εικόνες HRTEM του Cement_CMN_W(40).....	134
Εικόνα 10.8 Φάσματα περίθλασης SAED (Selected Area Electron Diffraction) του βρουσίτη.....	135
Εικόνα 10.9 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών από τις φάσεις MS/MSH του CMN_W(40).....	136
Εικόνα 10.10 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των MS/MSH φάσεων του CMN_W(40).....	137
Εικόνα 10.11 Εικόνα HRTEM και φάσμα διασποράς ενεργειών.....	137
Εικόνα 10.12 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των MC/MCH φάσεων στο CMN_W(40).....	138
Εικόνα 10.13 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των MC/MCH φάσεων στο CMN_W(40).....	138
Εικόνα 10.14 Εικόνα HRTEM και φάσμα διασποράς ενεργειών των MC/MCH στο Cement_CMN_W(40). ....	139
Εικόνα 10.15 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN_W(40).....	139
Εικόνα 10.16 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN_W(40).....	140
Εικόνα 10.17 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου και του περικλαστου στο CMN_W(40).....	140

Εικόνα 10.18 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN_W(40).....	141
Εικόνα 10.19 Εικόνες HRTEM και φάσμα διασποράς ενεργειών ανθρακικής φάσης του μαγνησίου Cement_CMN_W(40). ....	141
Εικόνα 10.20 Εικόνα HRTEM και φάσματα διασποράς ενεργειών του Cement_CMN_(40).....	142
Εικόνα 10.21 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, σημειακές χημικές αναλύσεις και φάσματα διασποράς ενεργειών των MSC φάσεων στο CMN_W(40).....	142
Εικόνα 10.22 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών της φάσης MSC. ....	143
Εικόνα 10.23 Φάσμα FT-IR του Cement_CMN_W(40).....	143
Εικόνα 10.24 Καμπύλες TG, DTA, DTG του Cement_CMN_W(40).....	145
Εικόνα 10.25 Ακτινοδιάγραμμα του Cement_CMN_mp (brc: βρουσίτης, per: περίκλαστο, cal: ασβεσίτης, qtz: χαλαζίας, ol: ολιβίνη, MSH: ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση, MS: μαγνησιοπυριτική φάση).....	146
Εικόνα 10.26 Μικροφωτογραφία του κονιάματος CMN_mp_1 (αριστερά) σε παράλληλα Nicols και (δεξιά) σε κάθετα Nicols. 147	
Εικόνα 10.27 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του CMN_mp_1 .....	147
Εικόνα 10.28 Μικροφωτογραφία του CMN_mp_1 στα διασταυρούμενα Nicols.....	148
Εικόνα 10.29 Μικροφωτογραφία του κονιάματος CMN_mp_1 στα διασταυρούμενα Nicols .....	148
Εικόνα 10.30 Μικροφωτογραφία του CMN_mp_1 στα παράλληλα Nicols.....	149
Εικόνα 10.31 Μικροφωτογραφία του CMN_mp_1 στα παράλληλα (αριστερά) και (δεξιά) στα διασταυρούμενα Nicols. ....	149
Εικόνα 10.32 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του CMN_mp_1 .....	149
Εικόνα 10.33 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη, που αναπτύσσεται περιμετρικά του περίκλαστου, στο CMN_mp_1. ....	150
Εικόνα 10.34 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη, που αναπτύσσεται περιμετρικά του περίκλαστου, στο CMN_mp_1. ....	150
Εικόνα 10.35 Μικροφωτογραφία του CMN_mp_1 στα διασταυρούμενα Nicols.....	151
Εικόνα 10.36 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της φάσης MS/MSH στο CMN_mp_1. ....	151
Εικόνα 10.37 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της φάσης MS/MSH στο CMN_mp_1. ....	152
Εικόνα 10.38 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών ανθρακικής φάσης του μαγνησίου στο CMN_mp_1.....	153
Εικόνα 10.39 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών ανθρακικής φάσης του μαγνησίου στο CMN_mp_1.....	153
Εικόνα 10.40 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της φάσης MC/MCH στο CMN_mp_1. ....	154
Εικόνα 10.41 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των φάσεων MSC στο CMN_mp_1. ....	155
Εικόνα 10.42 Φάσμα FT-IR του Cement_CMN_mp. ....	155
Εικόνα 10.43 Καμπύλες TG, DTA, DTG του Cement_CMN_W(40).....	157
Εικόνα 10.44 Ακτινοδιάγραμμα του Cement_CMN_POZ (brc: βρουσίτης, per: περίκλαστο, cal: ασβεσίτης, qtz: χαλαζίας, fs: άστριοι, ms/ill: Μοσοβίτης/Ιλλίτης, crs: χριστοβαλίτης, MSH: ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση, MS: μαγνησιοπυριτική φάση) 158	
Εικόνα 10.45 Μικροφωτογραφία του CMN_POZ_2 στα παράλληλα Nicols.....	159
Εικόνα 10.46 Μικροφωτογραφία του CMN_POZ_2 στα κάθετα Nicols. ....	159
Εικόνα 10.47 Μικροφωτογραφία του CMN_POZ_2. ....	160
Εικόνα 10.48 Μικροφωτογραφίες του CMN_POZ_2 στα παράλληλα Nicols .....	160
Εικόνα 10.49 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη στο CMN_POZ_2. 161	
Εικόνα 10.50 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της MS/MSH φάσης στο CMN_POZ_2. ....	162
Εικόνα 10.51 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών της MS/MSH φάσης στο CMN_POZ_2.....	162

Εικόνα 10.52 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών ανθρακικής μαγνησιοπυριτικής φάσεις στο CMN_POZ_2. ....	163
Εικόνα 10.53 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών ανθρακικής μαγνησιοπυριτικής φάσεις στο CMN_POZ_2. ....	163
Εικόνα 10.54 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN_POZ_2. ....	164
Εικόνα 10.55 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN_POZ_2. ....	164
Εικόνα 10.56 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN_POZ_2. ....	165
Εικόνα 10.57 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των MSC. ....	165
Εικόνα 10.58 φάσμα FT-IR του Cement_CMN_POZ. ....	166
Εικόνα 10.59. Καμπύλες TG, DTA, DTG του συνδετικού υλικού με την προσθήκη ποζολάνης. ....	167
Εικόνα 11.1 Διάγραμμα του Δείκτη Κορεσμού (SI) του $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ σε διάφορα pH (T = 25°C) και συγκεντρώσεις $Mg^{2+}$ και $CO_3^{2-}$ . ....	175
Εικόνα 11.2 Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων: ( $H_2CO_3$ (aq)), ( $HCO_3^{2-}$ ) και ( $CO_3^{2-}$ ) σε υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH του διαλύματος στο σύστημα $CO_2$ - $H_2O$ (T = 25°C) (από Drever, 1997). ....	175
Εικόνα 11.3 Μικροφωτογραφίες από τα κονιάματα CMN_W(9), (δεξιά) και CMN_W(8) (αριστερά) στα παράλληλα Nicols. ...	178
Εικόνα 11.4 Μικροφωτογραφία του κονιάματος CMN_W(8) στα διασταυρούμενα Nicols. ....	179
Εικόνα 11.5 Εικόνες HRTEM του Cement_CMN_W(40). ....	182
Εικόνα. 11.5. Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων του CMN_W(40), στην οποία απεικονίζονται ο βρουσίτης και οι AMC. ....	183
Εικόνα 11.6 Θεωρητική προσέγγιση της διαδικασίας παραγωγής $MgO$ -ένυδρο για τη σύνθεση $MgO$ από πυριτικά μαγνησίου και $CO_2$ . ....	185

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Τιμές εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου και μικροσωματιδίων στην ατμόσφαιρα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. 28	
Πίνακας 3.1. Σύνοψη των αντιδράσεων εργαστηριακής σύνθεσης του νεσκεχονίτη. ....	51
Πίνακας 6.1: Δείκτες κορεσμού καταβύθισης ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε διάφορα pH χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHREEQC.....	86
Πίνακας 6.2: Δείκτες κορεσμού καταβύθισης ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε διάφορα pH χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHREEQC.....	86
Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα μελέτης της φάσης $Mg_3O(CO_3)_2$ , στην παρούσα έρευνα, σε σύγκριση με την εργασία του Hladky (1975). ....	97
Πίνακας 7.2 Θερμική ανάλυση νεσκεχονίτη και χαρακτηρισμός των προϊόντων έψησης με τις αναλυτικές μεθόδους XRD, Raman και FT-IR. ....	100
Πίνακας 8.1 Χημική ανάλυση κύριων στοιχείων του προϊόντος ALFAMAG με τη μέθοδο της φθοροσμετρίας Ακτίνων -X (XRF). 104	
Πίνακας 8.2 Συγκριτική απεικόνιση της ειδικής επιφάνειας και του μέσου όρου του μεγέθους των πόρων του προϊόντος ALFAMAG και του δείγματος ALFAMAG_pul.....	107
Πίνακας 8.3 Κοκκομετρική ανάλυση της πρότυπης άμμου.....	108
Πίνακας 8.4 Χημική σύσταση της ποζολάνης, με τη μέθοδο της φθοροσμετρίας ακτίνων-X. ....	111
Πίνακας 8.5 Χαρακτηριστικά ρευστοποιητή, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. ....	112
Πίνακας 9.1. Κωδικοποίηση και χαρακτηριστικά των δοκιμών κονιάματος που μελετήθηκαν.....	115
Πίνακας 9.2 Συστάσεις των κονιαμάτων CMN_W(9), CMN_W(8) και CMN_W(40) με διαφοροποίηση στην ποσότητα νερού. ....	119
Πίνακας 9.3 Συστάσεις κονιαμάτων CMN_NQ(15), CMN_NQ(20), CMN_NQ(25) και CMN_NQ(30):.....	120
Πίνακας 9.3 Αντοχές μονοαξονικής θλίψης των δοκιμών.....	124
Πίνακας 9.4. Βέλτιστες συνθέσεις κονιαμάτων με βάση τις αντοχές τους σε μονοαξονική θλίψη.....	127
Πίνακας 10.1 Συστατικά των συνδετικών υλικών των CMN_W(40), CMN_mp_1 και CMN_POZ_2.....	128
Πίνακας 10.2 Συγκριτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των Cement_CMN_W(40), Cement_CMN_mp και Cement_CMN_POZ από την ανάλυση της Περιθλασμετρίας Ακτίνων-X. ....	169
Πίνακας 10.3 Συγκριτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των Cement_CMN_W(40), Cement_CMN_mp και Cement_CMN_POZ από την ανάλυση της FT-IR. ....	169

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη, τα οποία βασίζονται στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας (MgO). Η έρευνα εστιάστηκε στην σύνθεση και χαρακτηρισμό του νεσκεχονίτη, την ανάπτυξη μαγνησιούχων κονιαμάτων με την προσθήκη νεσκεχονίτη και τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό αυτών, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε μελέτη των αντιδράσεων του συστήματος  $\text{MgO-Mg}(\text{HCO}_3)\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ο νεσκεχονίτης αποτελεί το θερμοδυναμικά σταθερότερο ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου. Εργαστηριακά, η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους, εκ των οποίων η μία αποτέλεσε μέθοδο αντίδρασης με  $\text{CO}_2$ : α) αντίδραση του  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  και β) αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Για την επίτευξη της σύνθεσης του νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές διαδικασίες: α) αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  και  $\text{NaHCO}_3$ , και β) αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  και  $\text{NH}_3$ . Με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος PHREEQC υπολογίστηκε ότι σε  $\text{pH} = 9,3$  αρχίζει η καταβύθιση του νεσκεχονίτη στο διάλυμα. Όλες οι πειραματικές παράμετροι σύνθεσης του νεσκεχονίτη, όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, η αναλογία των αντιδρώντων, η ανάδευση του διαλύματος και ο χρόνος ηρεμίας, βελτιστοποιήθηκαν κατά την επαναληψιμότητα των συνθέσεων.

Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός του συνθετικού νεσκεχονίτη έπεται από κάθε σύνθεση πραγματοποιήθηκε, κυρίως, με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ. Η παρατήρηση του νεσκεχονίτη στο στερεοσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) έδειξε πως ο νεσκεχονίτης δημιουργεί επιμήκεις, πρισματικούς κρυστάλλους ακτινωτά γύρω από έναν πυρήνα, με μορφή ροζέτας. Πειραματικά παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτεροι χρόνοι ηρεμίας του νεσκεχονίτη στο διάλυμα μετά την αντίδραση, επηρεάζουν θετικά το μέγεθος των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη (μεγαλύτεροι κρύσταλλοι), αλλά αρνητικά την κατανομή τους (μειωμένη ομογένεια της κοκκομετρικής κατανομή των κρυστάλλων). Με την αναλυτική μέθοδο BET υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του νεσκεχονίτη στα  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας, αναφορικά με την παρουσία ή μη υδροξυλίων στο πλέγμα του. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε αν ο νεσκεχονίτης που αναπτύχθηκε εκφράζεται καλύτερα από τον τύπο (i)  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ή (ii)  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Μέσω της μελέτης της θερμικής διάσπασης του νεσκεχονίτη σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία Raman, και συμπληρωματικά την περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) και τη φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR) προσεγγίστηκε ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη ως  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν κονιάματα τα οποία βασίστηκαν στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας, παρουσία νεσκεχονίτη. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο νεσκεχονίτης, η καυστική μαγνησία, η πυριτική άμμος και η φυσική ποζολάνη. Ο νεσκεχονίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν προϊόν της αντίδρασης  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και έφερε ομοιογενή κατανομή στους κρυστάλλους του και χαμηλή κοκκομετρία. Η καυστική μαγνησία και η ποζολάνη μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική σύστασή τους και την κοκκομετρική διαβάθμισή τους. Με περαιτέρω λειοτριβήση της καυστικής μαγνησίας και της ποζολάνης παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Για τη διερεύνηση των βέλτιστων αναλογιών των συστατικών του συνδετικού υλικού των κονιαμάτων που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκαν διαφορετικές συστάσεις μιγμάτων ως προς τις αντοχές τους σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Αρχικά μελετήθηκαν δοκίμια κονιαμάτων με αναλογία 80/20 καυστική μαγνησία/νεσκεχονίτη. Στη συνέχεια μελετήθηκαν κονιάματα ως προς τις αντοχές τους με την προσθήκη 50% φυσικής ποζολάνης στα συστατικά τους. Η ποσότητα άμμου που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δοκίμια ήταν σε αναλογία 60/40 - άμμος/συνδετικό υλικό.

Οι διαφορετικές συνθέσεις κονιαμάτων που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως σκοπό να εξεταστεί ο ρόλος διαφορετικών παραμέτρων στις αντοχές των κονιαμάτων με βάση το  $\text{MgO}$  παρουσία νεσκεχονίτη. Οι παράμετροι που τροποποιήθηκαν κατά την σύνθεση των κονιαμάτων ήταν ο λόγος νερού (W) προς συνδετικό υλικό (C) - W/C, η θερμοκρασία παραγωγής του  $\text{MgO}$ , η κοκκομετρική διαβάθμιση των πρώτων υλών και η προσθήκη φυσικής ποζολάνης στο συνδετικό υλικό. Για περαιτέρω ορυκτολογική ανάλυση επιλέχθηκαν τα δείγματα CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2 τα οποία παρουσίασαν όρια θραύσης 18,3, 22,28 και 21,87 MPa, αντίστοιχα. Το δείγμα CMN\_W(40) επιλέχθηκε με βάση την βέλτιστη αναλογία W/C (=0,4). Το CMN\_mp\_1 περιείχε στα συστατικά του λειοτριβημένη  $\text{MgO}$ , παρουσιάζοντας όριο θραύσης μεγαλύτερο του CMN\_W(40). Το CMN\_POZ\_2



επιλέχθηκε λόγω της προσθήκης φυσικής ποζολάνης στα συστατικά του συνδετικού υλικού. Η περεταίρω λειοτρίβηση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγή των κονιαμάτων βελτίωσε την ενυδάτωση των συστατικών των κονιαμάτων και ως επί το πλείστον τις αντοχές σε μονοαξονική θλίψη.

Ακολούθως, με την συνδυαστική χρήση των αναλυτικών μεθόδων της περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ, της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά Fourier (FTIR) και της θερμικής ανάλυσης χαρακτηρίστηκε ορυκτολογικά το συνδετικό υλικό των μαγνησιούχων κονιαμάτων ως προς τα προϊόντα ενυδάτωσης του. Η ορυκτολογική ανάλυση των κονιαμάτων έδειξε, κυρίως, την παρουσία στο συνδετικό υλικό των εξής νέων φάσεων: i) Βρουσίτη, ii) MS/MSH, iii) MC/MCH και iv) άμορφων ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου (AMC). Κατά την μελέτη με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία παρατηρήθηκε ότι στο CMN\_mr\_1 το MgO ενυδατώθηκε, αντέδρασε και καταναλώθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στο CMN\_W(40). Η προσθήκη ποζολάνης (CMN\_POZ\_2), ομοίως βελτίωσε την κατανάλωση του μεγαλύτερου ποσοστού του MgO κατά την πήξη των κονιαμάτων.

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη εστιάστηκε στο μηχανισμό ενυδάτωσης του MgO. Η προσθήκη νεσκεχονίτη φάνηκε να τροποποιεί το μηχανισμό ενυδάτωσης του MgO, και επομένως να επηρεάζει τις αντοχές σε μονοαξονική θλίψη μαγνησιούχων κονιαμάτων. Ο λόγος W/C αποτέλεσε την πιο σημαντική παράμετρο ως προς την ενυδάτωση των κονιαμάτων και εντέλει τις τελικές αντοχές τους σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Η μείωση του λόγου W/C αύξησε τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Με την προσθήκη του νεσκεχονίτη, δημιουργούνται φάσεις που παρουσιάζουν υδραυλική συμπεριφορά με αποτέλεσμα τα κονιάματα να αποκτούν μεγαλύτερες αντοχές στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Η προσθήκη ποζολάνης οδήγησε στο σχηματισμό MSH με γενικό χημικό τύπο  $(MgO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$ , ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων στο σύστημα  $MgO-SiO_2-H_2O$ , ενώ παράλληλα μείωσε τις απαιτούμενες ποσότητες σε καυστική μαγνησία. Συμπερασματικά, από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη μιας ένυδρης ανθρακικής φάσης του μαγνησίου, όπως ο νεσκεχονίτης, βελτιώνει την ενυδάτωση του MgO, σχηματίζοντας νέες υδραυλικές φάσεις.

## SUMMARY

This thesis deals with the development and characterization of magnesian construction materials with emphasis placed on nesquehonite, based on the hydration of caustic magnesia (MgO). The research focused on the synthesis and characterization of nesquehonite, the development of magnesian mortars with the addition of nesquehonite and the mineralogical characterization of these mortars, while the study of the reactions of the system  $\text{MgO-Mg}(\text{HCO}_3)\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was carried out.

Nesquehonite is the most thermodynamically stable hydrated magnesium carbonate mineral. In the laboratory, its synthesis was carried out by two methods, one of which was a  $\text{CO}_2$  reaction method: a) reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $\text{CO}_2$  and b) reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . For the synthesis of nesquehonite by reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $\text{CO}_2$ , two experimental methods were carried out: a) reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $\text{CO}_2$  and  $\text{NaHCO}_3$ , and b) reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$ . Using the simulation program PHREEQC, it was calculated that at  $\text{pH} = 9.3$ , precipitation of nesquehonite in the system from the reaction solution begins. At  $\text{pH} > 9$ , the solution is dominated by the bicarbonate radical ( $\text{HCO}_3^-$ ). All experimental parameters of the mineral nesquehonite, such as reaction temperature, reactant ratio, stirring of the solution and ageing time, were optimized by the repeatability of the experiments.

The identification and characterization of the synthetic nesquehonite after each synthesis was mainly done by the X-ray diffraction method. Observation of nesquehonite by stereoscope and scanning electron microscope (SEM) showed that nesquehonite forms elongated prismatic crystals radially around a nucleus, producing and forming rosette structures. Experimentally, it was found that longer ageing times of nesquehonite in solution after reaction have a positive effect on the size of nesquehonite crystals (larger crystals) but a negative effect on their distribution (less homogeneous distribution of crystal grain size). This conclusion was added to the previously available data on the synthesis of nesquehonite. Moreover, using the analytical method BET, the specific surface area of nesquehonite was measured to be  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

The chemical formula of nesquehonite was studied with respect to the presence or absence of hydroxyl group in its lattice, i.e., whether nesquehonite is expressed by the

formula (i)  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or (ii)  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . By studying the thermal decomposition of nesquehonite in combination with Raman spectroscopy, but also complementary to X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR), the chemical formula of nesquehonite was approximated as  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Mortars were then prepared based on the hydration of MgO in the presence of nesquehonite. The raw materials used were nesquehonite, caustic magnesia, silica sand and natural pozzolan. The nesquehonite used was the product of the reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and had a homogeneous distribution of its crystals and a small grain size. Caustic magnesia and pozzolan were analysed for their mineralogical composition and grain size distribution. Further grinding of caustic magnesia and pozzolan, was found to increase the specific surface area.

In order to determine the optimum proportions of the binder components of the mortars produced, various mortar mixtures were tested for their strength in uniaxial compression. First, mortar mixtures with a ratio of 80/20 caustic magnesia/nesquehonite were investigated. Then the mortars to which 50% natural pozzolan was added were tested for their strength. The sand content was 60/40 - sand/binder ratio for all samples.

The different mortar mixes were developed to study the role of different parameters on the strength of MgO-based mortars in the presence of nesquehonite. The parameters that were changed in the mortar mixes were the ratio of water (W) to binder (C) - W/C, the production temperature of MgO, the particle size distribution of the raw materials and the addition of natural pozzolan to the binder. Mortars CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 and CMN\_POZ\_2 were selected for further mineralogical analyses, which had fracture limits of 18.3, 22.28 and 21.87 MPa, respectively. Sample CMN\_W(40) was selected for its optimum W/C ratio (=0.4). CMN\_mp\_1 contained ground MgO in its constituents and had a higher fracture limit than CMN\_(W40). CMN\_POZ\_2 was selected due to the addition of natural pozzolan in the binder components. Further grinding of the raw materials used to produce the mortars improved the hydration of the mortar mixtures and in particular the uniaxial compressive strengths.

Subsequently, by combining the analytical methods of X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and

thermal analysis, the binder of the magnesian mortars was mineralogically characterized in terms of its hydration products. The mineralogical analysis of the mortars revealed mainly the presence of the following new phases in the binder: i) brucite, ii) MS /MSH, iii) MC /MCH and iv) amorphous magnesium carbonate (AMC). Microscopically, the MgO in CMN\_mp\_1 was found to be hydrated, reacted and consumed at a higher percentage than in CMN\_W(40). The addition of pozzolan (sample CMN\_POZ\_2) improved the hydration of MgO.

The study of the mechanical properties of magnesium-containing building materials based on nesquehonite focused on the hydration mechanism of MgO. The addition of nesquehonite seems to modify the hydration mechanism of MgO and thus affect the uniaxial compressive strengths of magnesia mortars. The W/C ratio is the most important parameter with respect to the hydration of mortars leading to their ultimate strength in uniaxial compression tests. Decreasing the W/C ratio increased the strength of the specimens in the uniaxial compression test. The addition of nesquehonite formed phases with hydraulic behaviour during hydration, which led to higher strengths of the mortars in the uniaxial compression test. The addition of pozzolan led to the formation of MSH with the general chemical formula  $(\text{MgO})_x - (\text{SiO}_2)_y - (\text{H}_2\text{O})_z$  as a result of the reactions in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, reducing the required amounts of caustic magnesia. In summary, the evaluation of the results shows that the addition of a hydrated magnesium carbonate phase such as nesquehonite improves the hydration of MgO by forming new hydraulic phases.



## 1. Εισαγωγή

Η τεχνολογία του τσιμέντου έχει σημειώσει ραγδαία πρόοδο από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα έως σήμερα. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου ανέρχεται στους 4,6 Gt, και αναμένεται, έως το 2050, να αυξηθεί σε περίπου 6 Gt ετησίως (Mugahed et al., 2022). Συγχρόνως, προβλέπεται σημαντική αύξηση της παραγωγής τσιμέντου στις αναπτυσσόμενες χώρες, π.χ., Κίνα και Ινδία ή σε περιοχές όπως η Μέση Ανατολή και η Βόρεια Αφρική. Η βιομηχανία τσιμέντου αντιμετωπίζει προκλήσεις όπως η αύξηση του κόστους παραγωγής (Lund, 2007), ενώ ταυτόχρονα πρέπει να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της διεθνούς κοινότητας για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> (WBCSD, 2008). Παράλληλα, η αναζήτηση των βιομηχανιών παραγωγής τσιμέντου ορυκτών πρώτων υλών υψηλής ποιότητας και σε επαρκείς ποσότητες συνεχώς αυξάνεται.

### 1.1 Τσιμέντο Portland

Με τον όρο τσιμέντο περιγράφεται το συνδετικό υλικό, το οποίο έπειτα από την ανάμιξή του με νερό, σταδιακά στερεοποιείται. Έπειτα από την ανάμιξη του τσιμέντου με αδρανή υλικά, όπως άμμο και χαλίκι, το υλικό που δημιουργείται ονομάζεται σκυρόδεμα. Όταν το σκυρόδεμα χυτεύεται σε καλούπια με οπλισμό χάλυβα προκύπτει το οπλισμένο σκυρόδεμα. Ο όρος κονίαμα περιγράφει την ανάμιξη συνδετικού υλικού – τσιμέντου με άμμο (όπως αυτή ορίζεται στο πρότυπο EN 12904, με μέγιστη κοκκομετρία 6 χιλιοστών) (Ασπρογέρακας, 2011) .

Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από την έψηση σε θερμοκρασίες κλινκεροποίησης (1380°-1420°C), ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται περίπου από 80% ασβεστολιθικά και 20% αργιλοπυριτικά συστατικά, και συνάλεση του προϊόντος που καλείται κλίνκερ, με κατάλληλη ποσότητα γύψου (ΕΛΟΤ 197-1, 2000).

Ορυκτές πρώτες ύλες, πλούσιες σε CaO, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του τσιμέντου Portland είναι ο ασβεστόλιθος, οι μάργες και/ή κιμωλία. Πρόκειται για πετρώματα που περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) με τη μορφή ασβεσίτη και σπανίως αραγωνίτη. Για την επίτευξη της βέλτιστης υδραυλικής συμπεριφοράς του τσιμέντου, στον ασβεστόλιθο προστίθενται ορυκτές πρώτες ύλες πλούσιες σε οξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), οξείδια του σιδήρου

( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ ), ή παραπροϊόντα μεταλλουργίας, καθώς και διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Οι πλέον χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες είναι το σιδηρομετάλλευμα, απορρίμματα μεταλλουργίας σιδήρου, αποφρύγματα  $\text{FeS}_x$ , βωξίτης, σχιστόλιθοι, φλύσχης, τέφρα και πυριτική άμμος, σε ποσοστό περίπου 20-25%. Στόχος είναι να επιτευχθεί η επιθυμητή χημική σύσταση του μίγματος των πρώτων υλών για να πληρούνται οι απαιτήσεις του τελικού προϊόντος. Σημαντικό ρόλο κατά τη σύνθεση του τσιμέντου Portland διαδραματίζει η άλεση των πρώτων υλών, με την οποία επιτυγχάνεται η ομογενοποίηση του μίγματος και η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του τελικού μίγματος πριν τη διαδικασία έψησης (Gartner, 2004, Τσακαλάκης, 2006, 2015).

Πριν από τη διαδικασία κλινκεροποίησης, και μετά την άλεση το μίγμα υπόκειται σε θερμική επεξεργασία σε κυκλώνες με τη χρήση των θερμών απαερίων της περιστροφικής καμίνου. Ανάλογα με τις ορυκτές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και την υγρασία του μίγματος, η θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει έως και έξι στάδια προθέρμανσης του υλικού. Με την αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται η διάσπαση του πλέγματος του ασβεστίτη και η απελευθέρωση  $\text{CO}_2$ . Η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη εκλύει περίπου το 60-65% των συνολικών εκπομπών του  $\text{CO}_2$  κατά την παραγωγή του τσιμέντου Portland, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό  $\text{CO}_2$  απελευθερώνεται κυρίως από τα καύσιμα της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας και την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια (παραγωγή από ορυκτά καύσιμα) (Gartner, 2004).

Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται η κλινκεροποίηση του μίγματος σε περιστροφική υψικάμινο στους  $1450^\circ\text{C}$ . Η έντονη θερμότητα προκαλεί φυσικοχημικές αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση, καθώς το μίγμα τήκεται μερικώς (Sorrentino, 2011). Ο υδραυλικός χαρακτήρας του τσιμέντου Portland επιτυγχάνεται, κυρίως, λόγω της παραγωγής προϊόντων ενυδάτωσης, π.χ., πυριτικό διασβέστιο ( $\text{C}_2\text{S}$ ) και πυριτικό τριασβέστιο ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Το κλίνκερ αποτελείται κυρίως (περίπου 67% wt.) από τις φάσεις αυτές και, δευτερευόντως, από τα προϊόντα ενυδάτωσης των δύο άλλων συστατικών του, δηλαδή τα αργλικό τριασβέστιο ( $\text{C}_3\text{A}$ ) και σιδηραργλικό τετρασβέστιο ( $\text{C}_4\text{AF}$ ).

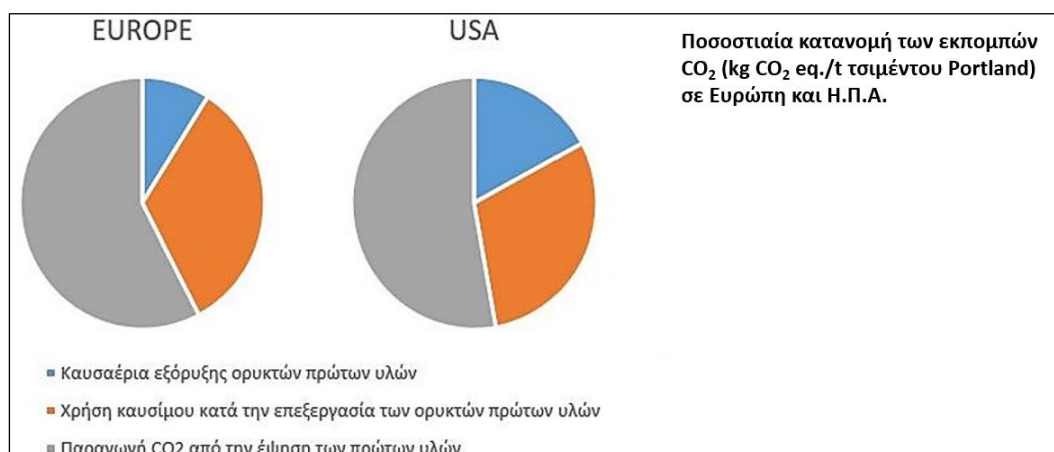
Μετά την κλινκεροποίηση του μίγματος, το κλίνκερ ψύχεται ταχύτατα στους  $170^\circ\text{C}$  (Zeman, 2009). Το τελικό στάδιο της παραγωγής του τσιμέντου Portland είναι η

άλεση. Σε αυτό το στάδιο, το κλίνκερ αλέθεται μαζί με θειικά άλατα του ασβεστίου (κυρίως γύψος,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , δευτερευόντως ανυδρίτης) και χημικά πρόσθετα (γνωστά ως βελτιωτικά ή πρόσθετα άλεσης) τα οποία αποτρέπουν το σχηματισμό συσσωματωμάτων στο τελικό προϊόν. Τα συνηθέστερα βελτιωτικά άλεσης που χρησιμοποιούνται, περιέχουν προπυλένιο, γλυκόλη, τριαιθανολαμίνη, οξική τριαιθανολαμίνη και τρι-ισοπροπυλαμίνη (Bensted & Smith, 2009, Mishra et al., 2013). Τα χαρακτηριστικά του κλίνκερ εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες που επιλέγονται, από την αναλογία τους στο μίγμα των πρώτων υλών και από τη διαδικασία κλινκεροποίησης στην οποία υποβάλλονται (Τσακαλάκης, 2006).

Σήμερα, το τσιμέντο Portland (Portland cement) κατέχει την πρώτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή δομικών υλικών με ευρείες χρήσεις τόσο σε έργα υποδομής όσο και στον κατασκευαστικό τομέα (Ludwig & Zhang, 2015, Salas et al., 2016).

### 1.2 Κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της παραγωγής του τσιμέντου Portland

Μέχρι και το 2019, η παραγωγή τσιμέντου Portland συνεισέφερε, συνολικά 2,9 Mt εκπομπές  $\text{CO}_2$ , οι οποίοι, αντιπροσώπευαν περισσότερο από το 7% του συνόλου των παγκόσμιων εκπομπών  $\text{CO}_2$  (Andrew, 2019). Επιπλέον, χώρες όπως η Κίνα αύξησαν κατά 9,2%, σε σύγκριση με το 2018, τις εκπομπές  $\text{CO}_2$  από την παραγωγή τσιμέντου. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, είναι αναγκαίος ο περιορισμός της συνολικής παραγωγής τσιμέντου (Andrew, 2019).



Εικόνα 1.1 Ποσοστιαία κατανομή των εκπομπών  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα από την παραγωγή του τσιμέντου Portland στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α. (πηγή: Boesch & Hellweg, 2010).



Πολλές έρευνες, τα τελευταία χρόνια, έχουν εστιάσει στον υπολογισμό των εκπομπών CO<sub>2</sub> στα διάφορα στάδια της συνολικής παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου Portland (von Bahr et al., 2003, Josa et al., 2004, 2007, Boesch & Hellweg, 2010, Valderrama et al., 2012). Σύμφωνα με αυτές, κατά το στάδιο της διάσπασης του CaCO<sub>3</sub> εκπέμπεται το μεγαλύτερο ποσοστό του CO<sub>2</sub> (Chen et al., 2010, Cagiao et al., 2011). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1 το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών CO<sub>2</sub> παράγεται κατά τη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη και την παραγωγή του CaO και αποτελεί περίπου το 60% των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub>. Οι διαδικασίες εξόρυξης των ορυκτών πρώτων υλών αντιπροσωπεύουν ποσοστό μικρότερο του 20% του εκπεμπόμενου CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και τα καύσιμα για τη συνολική παραγωγή του τσιμέντου συνεισφέρουν έως και 40% των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνοντας την εξόρυξη, άλεση και μεταφορά των πρώτων υλών.

Στον Πίνακα 1.1 δίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των τιμών εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου (όπως CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), και της απελευθέρωσης μικροσωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή τσιμέντου Portland (Humphreys & Mahasanen, 2002, ATILH, 2002, Van Oss & Padovani, 2003, Gartner, 2004, Josa et al., 2004, Febelcem, 2006, Flower & Sanjayan, 2007, Huntzinger & Eatmon, 2009, Chen et al., 2010, Hendriks et al., 2011).

Πίνακας 1.1 Τιμές εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου και μικροσωματιδίων στην ατμόσφαιρα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

CO <sub>2</sub> (g/Kg)	Αναφορά	Αναφορά	SO <sub>2</sub> (g/Kg)	Αναφορά	NO <sub>x</sub> (g/Kg)	Αναφορά	CKD/PM-10* (g/Kg)
370	Humphreys & Mahasanen, 2002	Josa et al., 2004	0,4-06	Josa et al., 2004	2-4	Josa et al., 2004	0,1-10
810	Hendriks et al. 2011	Chen et al., 2010	0,82	Chen et al, 2010	12	Chen et al., 2010	0,49
300	Josa et al., 2004	ATILH, 2002	0,58	ATILH, 2002	15	ATILH, 2002	0,04
820	Flower and Sanjayan, 2007	Van Oss & Padovani, 2003	0,27	Van Oss & Padovani, 2003	1-4	Van Oss & Padovani, 2003	200
690	Chen et al., 2010	Huntzinger, 2009	0,54	Febekem, 2006	2-5	Febelcem, 2006	0,1-0,3
810	ATILH, 2002			-		Gartner, 2004	150-200
900	Van Oss & Padovani, 2003			-		-	-
395	Gartner, 2004			-		-	-
814	M.O		0,5		2-5		25 g/kg

\*(Διεθνής συντομογραφία των στερεών σωματιδίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, τα αρχικά αναφέρονται στα cement kiln dust/particulate matter)

Η δυνατότητα μείωσης των εκπομπών CO<sub>2</sub>, οι οποίες προέρχονται από τη διάσπαση του ασβεστίτη είναι περιορισμένη. Η εν μέρει αντικατάσταση των ασβεστολιθικών πρώτων υλών με σκωρίες υψικαμίνου ή με ασβεστούχα τέφρα -που παράγεται κατά την καύση του λιγνίτη- μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική επιλογή. Πρακτικά, η αντικατάσταση του ασβεστόλιθου από τα προαναφερόμενα υλικά, μπορεί να υλοποιηθεί μέχρι περίπου 10% (Habert et al., 2010). Κατά τον Damtoft et al. (2008) θεωρητικά δύναται να μειωθούν οι εκπομπές του CO<sub>2</sub> κατά ~25% στο στάδιο της διάσπασης του πλέγματος του CaCO<sub>3</sub> από τη χρήση παραπροϊόντων πλούσιων σε CaO και SiO<sub>2</sub>, στην πράξη όμως αυτό δεν επιτυγχάνεται.

Εκτός των εκπομπών CO<sub>2</sub> κατά τη διάσπαση του πλέγματος του CaCO<sub>3</sub>, σημαντικές είναι και οι εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή του κλίνκερ, διαδικασία η οποία απαιτεί υψηλά ποσοστά κατανάλωσης ενέργειας. Επισημαίνεται ότι η κατανάλωση ενέργειας -η οποία μεταφράζεται σε ποσότητα καυσίμων- που είναι απαραίτητη στην παραγωγή του κλίνκερ, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη μέθοδο θερμικής κατεργασίας της φαρίνας σε περιστροφικές καμίνους. Η κατανάλωση της ενέργειας στο στάδιο της έψησης του κλίνκερ υπολογίζεται σε 3000-3800 MJ/t. Σε αυτή, πρέπει να συνυπολογιστεί και η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται κατά τη διαδικασία παραγωγής (100-110 kWh/t τσιμέντου), το ~70% της οποίας καταναλώνεται κατά τη διαδικασία θραύσης, λειοτρίβησης και ξήρανσης των πρώτων υλών, καθώς και κατά τη συνάλεση του κλίνκερ και της γύψου (Ludwig & Zhang, 2015, Salas et al., 2016).

Η αυξημένη ζήτηση του τσιμέντου Portland στην παγκόσμια αγορά συνεισφέρει στην αύξηση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, καθώς για την παραγωγή 1 kg τσιμέντου εκπέμπονται 0,6 έως 0,9 kg CO<sub>2</sub>. Συγκριτικά αυτές οι τιμές είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά τη διαδικασία παραγωγής υλικών, όπως το αλουμίνιο και τα μονωτικά υλικά (Gartner, 2004). Παρόλα αυτά, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από την παραγωγή τσιμέντου αποτελεί μια σημαντική παράμετρο σε σχέση με άλλες βιομηχανίες, λόγω του όγκου της ζήτησής του στην αγορά και εν τέλει της παραγωγής του (Habert et al., 2010).

Οι ανάγκες σε τσιμέντο μιας χώρας συνδέονται άμεσα με την οικονομική και επενδυτική δραστηριότητα, το επίπεδο εκβιομηχάνισης και το ρυθμό ανάπτυξης των υποδομών της. Συγχρόνως, η παραγωγή τσιμέντου φαίνεται πως μειώνεται στις αναπτυγμένες χώρες, ενώ στις αναπτυσσόμενες χώρες παρατηρείται συνεχής

αύξηση (Taylor et al., 2006, Subiyanto, 2020). Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του ΟΟΣΑ για τις δυτικοευρωπαϊκές χώρες του ΟΟΣΑ, η χρήση τσιμέντου μέχρι το 2006 υπολογίστηκε σε 21Kg τσιμέντου/μονάδα ΑΕΠ και αναμένεται μέχρι το 2050, να μειωθεί στα 17kg τσιμέντου/μονάδα ΑΕΠ (Taylor et al., 2006). Συγκριτικά, στην Κίνα η χρήση τσιμέντου είναι 131kg τσιμέντου/μονάδα ΑΕΠ και αναμένεται να μειωθεί στα 21kg/μονάδα ΑΕΠ μέχρι το 2050 (Taylor et al., 2006, Subiyanto, 2020). Σημειώνεται ότι τα παραπάνω στοιχεία βασίζονται σε υποθετικά δεδομένα με βάση τους ρυθμούς οικονομικής ανάπτυξης των χωρών σήμερα. Η μείωση της παραγωγής τσιμέντου Portland κρίνεται απαραίτητη, γεγονός που σημαίνει ότι πρέπει να στραφούμε σε νέα τεχνολογικά δομικά υλικά με μικρότερο οικολογικό αντίκτυπο, τα οποία δύνανται να αντικαταστήσουν στην αγορά ένα ποσοστό του κοινού τσιμέντου (Pardo et al., 2011).

### **1.3 Τσιμέντα χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος**

Λαμβάνοντας υπόψη την περιορισμένη δυνατότητα μείωσης των εκπομπών του CO<sub>2</sub> κατά την παραγωγή του τσιμέντου, οι έρευνες εστιάζουν σε νέα δομικά υλικά, φιλικά προς το περιβάλλον, τα οποία να ικανοποιούν τις ίδιες ποιοτικές απαιτήσεις με τα κοινά τσιμέντα, και κυρίως με το τσιμέντο Portland. Για τη δημιουργία φιλικότερων προς το περιβάλλον δομικών υλικών, μια λύση είναι η ανάπτυξη ενός «εναλλακτικού τύπου κλίνκερ» (alternative cement clinker). Ως εναλλακτικού τύπου κλίνκερ θεωρείται το συνθετικό, ανόργανο υλικό το οποίο όταν λειοτριβηθεί –σε κοκκομετρία τσιμέντου– είναι ικανό να αντιδρά άμεσα με το νερό ή το CO<sub>2</sub>, έτσι ώστε να δημιουργείται ένα κονίαμα το οποίο πήζει και σκληρύνει ταχύτατα, και συνεπώς να χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό (Gartner et al., 2018).

Οι έως σήμερα ερευνητικές προσπάθειες εξετάζουν τη δυνατότητα παραγωγής εναλλακτικού τύπου κλίνκερ με μειωμένες ή ακόμα και αρνητικές εκπομπές CO<sub>2</sub> (carbon-negative cement technology, Walling & Provis, 2016) στην ατμόσφαιρα, το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως «eco-cement». Συγκεκριμένα, ως «eco-cement» αναφέρεται ο τύπος τσιμέντου που περιέχει MgO και χημικά πρόσθετα πλούσια σε Mg. Παράλληλα, προστίθενται στη σύνθεσή του ποζολανικά υλικά (φυσικά ή τεχνητά) για περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του. Επιπλέον,

η σύνθεση των «eco-cement» δύναται να βασίζεται στη δέσμευση του CO<sub>2</sub> (Walling & Provis, 2016).

Η απαιτούμενη πρώτη ύλη στην οποία βασίζεται η σύνθεση των «eco-cement» είναι το MgO, το οποίο φέρει το εμπορικό όνομα μαγνησία ή καυστική μαγνησία, ενώ πολλές φορές αναφέρεται, ως το ορυκτό περίκλαστο. Η σύνθεση του MgO προκύπτει από την έψηση του μαγνησίτη (MgCO<sub>3</sub>) στους 750°C. Παράλληλα, οι έρευνες έχουν εστιάσει και σε μεθόδους ανάκτησης MgO από οφιολίθους μέσω άλεσης των πετρωμάτων (Rigoroulos et al., 2016) ή προσβολή τους με οξέα. Σε σύγκριση με το συμβατικό τσιμέντο Portland, το «eco-cement» παρουσιάζει το πλεονέκτημα του σημαντικά μικρότερου περιβαλλοντικού αποτυπώματος λόγω της μειωμένης ενέργειας που καταναλώνεται κατά τη διαδικασία της πύρωσης του MgCO<sub>3</sub> σε σαφώς χαμηλότερη θερμοκρασία (750°C) (Walling & Provis, 2016). Η αντίδραση κλινκεροποίησης στην παραγωγή τσιμέντου Portland λαμβάνει χώρα σε σχεδόν διπλάσια θερμοκρασία (>1400°C) (De Scheppe et al., 2011).

#### **1.4 Αντικείμενο και σκοπός της διδακτορικής διατριβής**

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής διερευνήθηκε η ανάπτυξη μαγνησιούχων δομικών υλικών, δημιουργώντας ένα εναλλακτικού τύπου κλινκερ, με κύριο συστατικό το MgO. Για τη βελτιστοποίηση της υδραυλικής συμπεριφοράς (ανάπτυξη αντοχών) του εν λόγω τύπου τσιμέντου, προστέθηκαν χημικοί ενεργοποιητές-πρόσθετα με βάση το Mg.

Το χημικό πρόσθετο με βάση το Mg που χρησιμοποιήθηκε ονομάζεται νεσκεχονίτης, και αποτελεί μία ένυδρη ορυκτολογική φάση του Mg με χημικό τύπο Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·2H<sub>2</sub>O (Klorprogge et al., 2003, Ferrini et al., 2009, Morgan et al., 2015). Στη φύση σχηματίζεται σε πετρώματα πλούσια σε μαγνήσιο. Εργαστηριακά, η σύνθεση του νεσκεχονίτη επιτυγχάνεται με την αντίδραση MgCl<sub>2</sub> με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ή CO<sub>2</sub>. Πλεονέκτημα της δεύτερης είναι η ταυτόχρονη δέσμευση, μέσω της διαδικασίας ορυκτοποίησης, του CO<sub>2</sub> (Klorprogge et al., 2003, Ferrini et al., 2009, Morgan et al., 2015).

Τα βασικά πλεονέκτημα των μαγνησιούχων τσιμέντων είναι η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή του MgO και ότι οι χημικοί ενεργοποιητές-

πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιήσουν κατά την παραγωγή τους ένα μέρος του CO<sub>2</sub> που παράγεται κατά τη διάσπαση του πλέγματος του MgCO<sub>3</sub>.

Στόχο της διδακτορικής διατριβής αποτελεί η συμβολή στην περαιτέρω έρευνα για χρήση του MgO σε δομικά υλικά, κατανοώντας τις αντιδράσεις και τα προϊόντα ενυδάτωσης που εμφανίζονται στο τελικό προϊόν.

Με βάση τα παραπάνω, τα βασικά στάδια της διδακτορικής έρευνας ήταν τα εξής:

- I. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του νεσκεχονίτη
- II. Ανάπτυξη μαγνησιούχων κονιαμάτων με την προσθήκη νεσκεχονίτη
- III. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των μαγνησιούχων κονιαμάτων που προέκυψαν από την προσθήκη νεσκεχονίτη
- IV. Μελέτη των αντιδράσεων του συστήματος MgO-MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

Σημαντικό ρόλο στην κατανόηση και ανάπτυξη μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη, έπαιξε η λεπτομερής ορυκτολογική μελέτη και ο πλήρης χαρακτηρισμός των νέων φάσεων του μαγνησίου (MHCH) που δημιουργήθηκαν.

### 1.5 Δομή της διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την ανάπτυξη μαγνησιούχων κονιαμάτων - στη λογική των "eco-cements", δηλαδή τσιμέντων χαμηλού αποτυπώματος άνθρακα - βασισμένα στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας (RMCs). Για το σκοπό αυτό, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η καυστική μαγνησία και ο νεσκεχονίτης. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης φυσικής ποζολάνης στις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων κονιαμάτων .

Στο Κεφάλαιο 2, πραγματοποιείται συζήτηση σχετικά με τα πλεονεκτήματα μαγνησιούχων δομικών υλικών σε συνάρτηση με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του τσιμέντου Portland κατά την παραγωγή του. Επίσης, περιγράφεται αναλυτικά η χρήση του MgO στα τσιμέντα και σε εμπορικά προϊόντα που ήδη κυκλοφορούν στην αγορά.

Στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του νεσκεχονίτη. Επίσης, περιγράφεται το σύστημα σχηματισμού της φάσης MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O και παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι εργαστηριακές μέθοδοι σύνθεσης του νεσκεχονίτη.

Στο Κεφάλαιο 4, περιγράφονται οι πρώτες ύλες, καυστική μαγνησία και ποζολάνη, που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση μαγνησιούχων κονιαμάτων με βάση τον νεσκεχονίτη.

Στο Κεφάλαιο 5, πραγματοποιείται αναλυτική περιγραφή των μεθόδων της εργαστηριακής σύνθεσης του νεσκεχονίτη, που εφαρμόστηκαν στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής. Η σύνθεση του νεσκεχονίτη στηρίζεται στην αντίδραση ενός υπέρκορου διαλύματος  $Mg^{+2}$  και ενός διαλύματος πλούσιου σε  $CO_3^{2-}$ . Η πρώτη μέθοδος σύνθεσης που πραγματοποιήθηκε αφορούσε την αντίδραση  $MgCl_2$  με  $CO_2$ . Η δεύτερη μέθοδος σύνθεσης αφορούσε την αντίδραση  $MgCl_2$  με  $Na_2CO_3$ .

Στο Κεφάλαιο 6, παρουσιάζεται ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του νεσκεχονίτη που προέκυψε από τις εργαστηριακές συνθέσεις (Κεφάλαιο 5), με συνδυασμό διαφόρων αναλυτικών μεθόδων.

Το Κεφάλαιο 7, πραγματεύεται το χημικό τύπο του νεσκεχονίτη, αναφορικά με την παρουσία ή μη υδροξυλίων στο πλέγμα του, δηλαδή αν ο νεσκεχονίτης εκφράζεται από τον τύπο (i)  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ή (ii)  $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$ . Μέσω της μελέτης της θερμικής διάσπασης του νεσκεχονίτη σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία Raman, αλλά και συμπληρωματικά της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και της φασματομετρίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR) προσεγγίστηκε ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη ως  $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$ . Δεν αποκλείεται και η ύπαρξη ισομερών μορφών, όπως αναφέρεται και στα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής.

Στο Κεφάλαιο 8, πραγματοποιείται φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ορυκτών πρώτων υλών (καυστική μαγνησία, πρότυπη άμμος, ποζολάνη) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των μαγνησιούχων κονιαμάτων.

Στο Κεφάλαιο 9, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες παράμετροι [λόγος νερού/συνδετικό υλικό (W/C), κοκκομετρία, ειδική επιφάνεια, αντιδραστικότητα καυστικής μαγνησίας κ.α.] για τη σύνθεση των κονιαμάτων. Επίσης, δίνονται οι αντοχές σε δοκιμές μονοαξονικής θλίψης μετά από 28-ημέρη ενυδάτωση των κονιαμάτων.

Στο Κεφάλαιο 10 παρουσιάζεται αναλυτικά ο χαρακτηρισμός των κονιαμάτων με διάφορες αναλυτικές μεθόδους (περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ, φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά Fourier, θερμικής ανάλυσης και οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας).

Στο Κεφάλαιο 11, συζητούνται συνδυαστικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από όλες τις μεθόδους και αξιολογείται η αντίδραση του  $MgCl_2$  με  $CO_2$ . Στο τέλος, διατυπώνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα, με στόχο την επίλυση επιστημονικών ερωτημάτων που προέκυψαν κατά την ανάπτυξη των μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη.

## 2. Μαγνησιούχα δομικά υλικά

Ως μαγνησιούχα δομικά υλικά χαρακτηρίζονται τα προϊόντα που αποκτούν μηχανικές ιδιότητες, έπειτα από την ενυδάτωση του MgO. Η στροφή προς τα μαγνησιούχα δομικά υλικά προέκυψε από την ανάγκη μείωσης της ποσότητας του ενεργοβόρου τσιμέντου Portland στην αγορά, καθώς η παραγωγή του MgO τσιμέντου απαιτεί μικρότερες ποσότητες ενέργειας από αυτές του κλίνκερ. Το κύριο συστατικό στο οποίο βασίζονται τα μαγνησιούχα δομικά είναι το MgO, σε μορφή καυστικής μαγνησίας. Έτσι δημιουργείται ένα εναλλακτικού τύπου κλίνκερ έπειτα από την ανάμειξη της καυστικής μαγνησίας με ένα χημικό πρόσθετο το οποίο προάγει την ενυδάτωσή της (Yang et al., 2017, Walling & Provis, 2016).

Τα μαγνησιούχα τσιμέντα με υψηλή περιεκτικότητα σε MgO (RMCs αγγλ.. Reactive Magnesium oxide Cements) αποτελούν εναλλακτικού τύπου κλίνκερ και μελετώνται με πρόθεση να μετριαστεί η παραγωγή Portland. Έρευνες έχουν δείξει ότι:

- I. Είναι δυνατή η παραγωγή μαγνησιούχων τσιμέντων, με υψηλή περιεκτικότητα σε MgO, και ταυτόχρονα, με μειωμένες εκπομπές CO<sub>2</sub> (Walling & Provis, 1984).
- II. Είναι δυνατή η παραγωγή μαγνησιούχου τσιμέντου με θετικό ισοζύγιο CO<sub>2</sub>, δεσμεύοντας ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub> για την ανάπτυξη και το σχηματισμό των ορυκτών του μαγνησίου (π.χ., ανθρακικά και υδροξυανθρακικά άλατα) (Walling & Provis, 1984).

### 2.1 Καυστική Μαγνησία - MgO

Το μαγνήσιο είναι το όγδοο σε αφθονία στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης, με περιεκτικότητα περίπου 2,3%wt., σχηματίζοντας μια σειρά ανθρακικών και πυριτικών ορυκτών, π.χ. δολομίτης, μαγνησίτης, διοψίδιος, ολιβίνης. Το μαγνήσιο είναι επίσης το τρίτο σε αφθονία στοιχείο στο θαλασσινό νερό, με συγκεντρώσεις ~1300 ppm. Ωστόσο, από το σύνολο των ορυκτών που περιέχουν μαγνήσιο, ελάχιστα θεωρούνται ως εμπορικής σημασίας (Shand, 2006). Αυτά περιλαμβάνουν τα ορυκτά μαγνησίτη [MgCO<sub>3</sub>], δολομίτη [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], βρουσίτη [Mg(OH)<sub>2</sub>], καρναλίτη [KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], ολιβίνη [(Mg,Fe)SiO<sub>4</sub>], περίκλαστο (MgO) και πολυαλίτη K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Kramer, 2001). Ο πολυαλίτης είναι το μόνο ορυκτό του μαγνησίου που χρησιμοποιείται σε λιπάσματα και εξορύσσεται μόνο σε ένα σημείο στον κόσμο, στην Μεγάλη Βρετανία, με υπολογισμένο απόθεμα 290 million mt.



Το κύριο ορυκτό για την παραγωγή MgO είναι ο μαγνησίτης. Τα αποθέματα μαγνησίτη είναι γεωγραφικά περιορισμένα, με μεγάλης κλίμακας κοιτάσματα να βρίσκονται μόνο σε λίγες χώρες. Στην Ευρώπη, ο μαγνησίτης είναι αρκετά σπάνιος, ενώ ταυτόχρονα η ζήτηση του μαγνησίου είναι αυξημένη και συμπεριλαμβάνεται στον κατάλογο της ΕΕ με τις «κρίσιμες πρώτες ύλες» του 2018 (Report on Critical Raw Materials for the EU, 2018). Η Κίνα, η Βόρεια Κορέα και η Ρωσία αντιπροσωπεύουν το >~65% των παγκόσμιων βεβαιωμένων αποθεμάτων, με την Κίνα να είναι ο πρώτος παραγωγός μαγνησίτη στον κόσμο. Στην Ελλάδα, δραστηριοποιούνται στην εξόρυξη μαγνησίτη και στην παραγωγή μαγνησιακών προϊόντων οι εταιρείες ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ (Βόρεια Ελλάδα και Εύβοια) και ΤΕΡΝΑ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ (Εύβοια) (Σ.Μ.Ε., 2023).

Η καυστική μαγνησία μπορεί να παραχθεί είτε με πύρωση ορυκτών πλούσια σε Mg, όπως ο μαγνησίτης  $MgCO_3$  (κρυπτό- ή αδρό-κρυσταλλικός) και ο δολομίτης  $[(Ca,Mg)CO_3]$  ή με δέσμευση Mg από θαλασσινό νερό (Ruan & Unluer, 2017). Το MgO σε μορφή καυστικής μαγνησίας χαρακτηρίζεται από υψηλή αντιδραστικότητα. Οι ιδιότητες αυτές είναι απαραίτητες για τις αντιδράσεις ενυδάτωσης που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των συστατικών του τσιμέντου (Unluer & Al-Tabbaa, 2013).

Το MgO είναι αλκαλικό οξείδιο και αποτελείται από ένα ιόν μαγνησίου και ένα ιόν οξυγόνου που συνδέονται με ιοντικό δεσμό. Το MgO έχει πυκνότητα 3,58 g/ml, διαλυτότητα σε θερμοκρασία δωματίου  $6,2 \text{ g} \times 10^{-6} \text{ g ανά g νερού}$  και σημείο τήξης  $2827 \pm 30^\circ\text{C}$ . Έχει κυβική κρυσταλλική δομή και η μοριακή μάζα του είναι  $40,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Shand, 2006). Τα εμπορικά προϊόντα του MgO στην αγορά είναι:

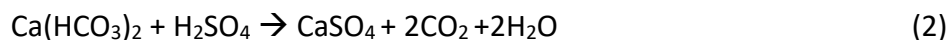
### I. Καυστική μαγνησία

Η καυστική μαγνησία (MgO) ή καυστικός φρυγμένος μαγνησίτης (caustic calcined magnesia) παράγεται έπειτα από θερμική διάσπαση του μαγνησίτη στους  $600^\circ - 1000^\circ\text{C}$ . Με θέρμανση, το μεγαλύτερο τμήμα του  $CO_2$  απομακρύνεται σύμφωνα με την αντίδραση (αντίδραση 1):

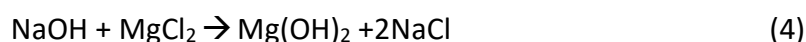
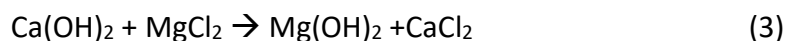


Το MgO παράγεται και από τη κατακρήμνιση βρουσίτη  $[Mg(OH)_2]$  σε αλκαλικό περιβάλλον από το θαλασσινό νερό ή πλούσια σε Mg άλμη, καθώς το  $Mg^{2+}$  βρίσκεται σε μορφή χλωριούχου άλατος ( $MgCl_2$ ). Στη μέθοδο αυτή, η συγκέντρωση  $Mg^{2+}$  είναι

περίπου 1,4 g/L (Hanchen et al., 2008). Το θαλασσινό νερό υποβάλλεται σε οξίνιση με θειϊκό οξύ για να μειωθεί το pH στο 4 και να απομακρυνθούν τα ένυδρα άλατα του ασβεστίου (αντίδραση 2):



Στη συνέχεια, προστίθεται μια βάση (π.χ., πορτλανδίτης ή υδροξείδιο του νατρίου) ώστε να αυξηθεί το pH σε τιμές στις οποίες ο δείκτης κορεσμού του βρουσίτη (pH = 10,5) να είναι μεγαλύτερος του 1 (Saturation index >1). Οι αντιδράσεις έχουν ως εξής (αντιδράσεις 3 και 4):



Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διαχωρισμός του βρουσίτη από το διάλυμα με διήθηση και πύρωση του σε θερμοκρασίες ~350°C (Hanchen et al., 2008).

## II. Δίπυρη μαγνησία

Η δίπυρη ή πυρίμαχη μαγνησία παράγεται με περαιτέρω θέρμανση της καυστικής μαγνησίας, σε θερμοκρασίες  $T \geq 1450^\circ\text{C}$  (συνήθως στους  $1800^\circ\text{C}$  ή και περισσότερο) και χρόνο 2-8 ώρες. Η δίπυρη μαγνησία παρουσιάζει πυκνότητα 3,31-3,44 g/cm<sup>3</sup> (Harben, 2002, Λαμπροπούλου, 2003).

## III. Τετηγμένη μαγνησία

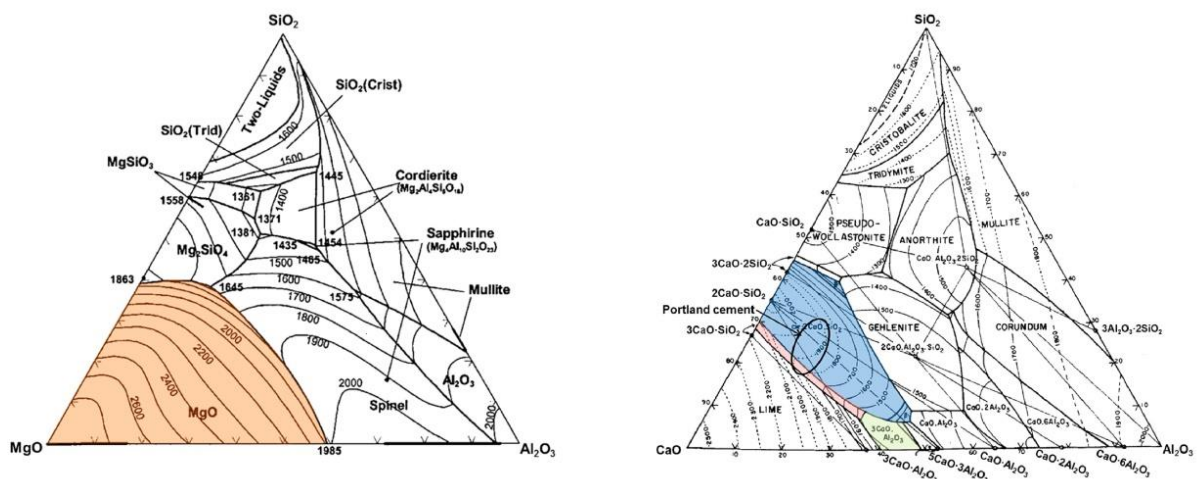
Ακατέργαστος μαγνησίτης, καυστική ή δίπυρη μαγνησία, με πύρωσή τους σε θερμοκρασία  $2800^\circ - 3000^\circ\text{C}$  σε ηλεκτρικό φούρνο σχηματίζουν τετηγμένη μαγνησία. Η τετηγμένη μαγνησία χαρακτηρίζεται, επίσης, από πυρίμαχες ιδιότητες και χρησιμοποιείται στην παραγωγή θερμαντικών στοιχείων και μονωτικών υλικών. Περιέχει 96 – 99%wt. MgO (περίκλαστο) και έχει πυκνότητα 3,58 g/cm<sup>3</sup> και μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων σε σχέση με τη δίπυρη μαγνησία (> 1000 μm σε σύγκριση με τα 50 – 150 μm για τη δίπυρη μαγνησία) (Harben, 2002, Λαμπροπούλου, 2003).

### **2.2 Το MgO στα τσιμέντα**

Το MgO δεν εξορύσσεται, καθώς το περίκλαστο είναι σχετικά σπάνιο στη φύση, ενώ το προϊόν ενυδάτωσής του, ο βρουσίτης [Mg(OH)<sub>2</sub>], εμφανίζεται σε

περιορισμένα γεωλογικά περιβάλλοντα. Τα μαγνησιούχα τσιμέντα χρησιμοποιούν το MgO σε μορφή καυστικής μαγνησίας, ως κύριο συστατικό. Λόγω της σημαντικά διαφορετικής χημικής συμπεριφοράς του MgO συγκριτικά με το CaO, το CaO δεν μπορεί να αντικαταστήσει απευθείας στο τσιμέντο Portland κατά την παραγωγή συμβατικών τσιμεντών.

Τα τσιμέντα Portland χαρακτηρίζονται από την παρουσία ασβεστοπυριτικών, ασβεσταργλικών και σιδηροασβεσταργλικών φάσεων όπως  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  και  $C_4AF$  ( $C_3S = 3CaO \cdot SiO_2$ ,  $C_2S = 2CaO \cdot SiO_2$ ,  $C_3A = 3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $C_4AF = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) (Τσακαλάκης, 2006). Η σύγκριση των (MgO,CaO)- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  τριαδικών διαγραμμάτων φάσεων δείχνει τις διαφορετικές φάσεις που σχηματίζονται με βάση τη διαφορετική χημική σύσταση (Εικόνα 2.1). Όπως φαίνεται στο τριγωνικό διάγραμμα MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  στις θερμοκρασίες κλινκεροποίησης (1450°C) δεν σχηματίζονται μαγνησιοπυριτικές φάσεις με υδραυλικές ιδιότητες όπως οι  $Ca_3SiO_5$ ,  $Ca_2SiO_4$  και  $Ca_3Al_2O_6$ , φάσεις που σχηματίζονται στην πλούσια περιοχή σε Ca του διαγράμματος CaO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$  και χαρακτηρίζονται από υδραυλικές ιδιότητες (βλ. σημειωμένη περιοχή στην Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1 Τριαδικά διαγράμματα MgO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$  και CaO- $SiO_2$ - $Al_2O_3$  (Walling & Provis, 2016).

Επομένως, αποκλείεται η πλήρης αντικατάσταση του CaO από το MgO στην παραγωγή PC. Επιπλέον, ούτε και η μερική αντικατάσταση CaO με MgO είναι πιθανή, καθώς το πρόβλημα που προκύπτει στο κλίνκερ, είναι το εξής:

Με πύρωση των MgO ή  $MgCO_3$ , στους 1400° – 2000°C όταν παράγεται κλίνκερ δημιουργείται μια πιο πυκνότερη δομή MgO (περίκλαστο), η δίπυρη μαγνησία (λόγω

της πυροσυσσωμάτωσης), με μειωμένη αντιδραστικότητα, με συνέπεια το μικρότερο ρυθμό ενυδάτωσης. Αυτή η συμπεριφορά προκαλεί αντιδράσεις ενυδάτωσης σε δεύτερο χρόνο, οι οποίες οδηγούν σε διόγκωση και ρηγμάτωση του ήδη σκληρυμένου συνδετικού υλικού (Du, 2005, Jin & Al-Tabaa, 2013). Λόγω αυτής της συμπεριφοράς, το πρότυπο EN 197 αναφέρει πως η περιεκτικότητα σε ελεύθερο MgO στο τσιμέντο δεν πρέπει να υπερβαίνει το ~5%wt. (Du, 2005). Καθώς όμως δεν είναι πιθανή η αντικατάσταση του CaO με MgO στο τσιμέντο Portland, υπάρχουν μαγνησιούχα τσιμέντα στην αγορά τα οποία βασίζονται στην ενυδάτωση του MgO. Τα δημοφιλέστερα εμπορικά μαγνησιούχα τσιμέντα είναι τα παρακάτω:

#### 1) Τσιμέντα Sorel

Το πρώτο τσιμέντο MgO παράχθηκε τον 18<sup>ο</sup> αιώνα, όταν η εταιρεία Sorel δημιούργησε ένα τσιμέντο το οποίο ονομάστηκε τσιμέντο οξυχλωριούχου μαγνησίου (Magnesium Oxychloride Cement, MOC). Τα MOCs σχηματίζονται με την προσθήκη ενός διαλύματος χλωριούχου μαγνησίου ( $MgCl_2$ ) σε σκόνη MgO που παράγεται από πύρωση του μαγνησίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η χημική αντίδραση μεταξύ των αντιδρώντων επιτυγχάνεται ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις πυροσυσσωμάτωσης που πραγματοποιούνται στα PC σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ενυδατωμένο προϊόν τσιμέντου που σχηματίζεται αποτελεί ένα σύστημα  $MgO-MgCl_2-H_2O$  (Mathur & Misra, 2007). Τέσσερις τύποι οξυχλωριδίου μπορεί να υπάρχουν σε αυτό το σύστημα ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης:

- I.  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$
- II.  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$
- III.  $2Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$
- IV.  $9Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Η συνεχής έκθεση του τσιμέντου στον αέρα παράγει το χλωροανθρακικό μαγνήσιο  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ . Η σύμπλεξη των κρυστάλλων και η πυκνή μικροδομή που δημιουργείται από την ανάπτυξη των δύο κύριων κρυσταλλικών φάσεων, φάση 1:  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  και φάση 2:  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ , είναι τα χαρακτηριστικά που προσδίδουν τις ιδιαίτερες μηχανικές αντοχές στα MOCs (Mathur & Misra, 2007, Chau & Li, 2008). Τα τσιμέντα αυτά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες, όπως γρήγορους ρυθμούς σκλήρυνσης, καλή θερμότητα ενυδάτωσης, υψηλή αντίσταση

στην τριβή, καθώς και υψηλότερες θλιπτικές και πλαστικές παραμορφώσεις συγκριτικά με τα παραδοσιακά τσιμέντα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με διάφορα αδρανή -που μπορεί να μην είναι και τα καταλληλότερα για χρήση στην περίπτωση των τσιμέντων Portland (Beaudoin & Ramachandran, 1975). Λόγω των ιδιοτήτων τους, τα MOCs έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως σε βιομηχανικά δάπεδα, προϊόντα πυροπροστασίας, ελαφριά πάνελ τοίχων και τεχνητά διακοσμητικά ένθετα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως μονωτικά πάνελ, ή ως εσωτερικά ή εξωτερικά επιχρίσματα (επιχρίσματα και σφραγιστικά) (Chau & Li, 2008).

Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτών των τσιμέντων είναι η μικρή ανθεκτικότητά τους στο νερό (Li et al., 2008). Η παρατεταμένη επαφή των MOCs με το νερό, οδηγεί σε έκπλυση του  $MgCl_2$  και συνακόλουθη μείωση της αντοχής του συνδετικού υλικού, με αποτέλεσμα να έχουν πολύ περιορισμένη χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές (Shand, 2006). Η αντοχή των MOCs στο νερό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την προσθήκη διαφόρων χημικών προσθέτων, όπως το φωσφορικό οξύ, τα φωσφορικά άλατα ή αλκάλια και η αμμωνία (Deng, 2003). Ωστόσο, δεν υπάρχουν ακόμη επαρκή δεδομένα για την αντοχή του σκυροδέματος MOC στο νερό.

Επίσης τσιμέντα με βάση το  $MgO$ , τύπου Sorel, είναι και τα τσιμέντα με θειικό μαγνήσιο (τσιμέντα MOS). Αυτά τα τσιμέντα βασίζονται στην αντίδραση μεταξύ  $MgO$  και θειικού μαγνησίου ( $MgSO_4$ ). Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, τέσσερα διαφορετικά σύμπλοκα θειικά άλατα αποτελούν το προϊόν που προκύπτει βάσει του συστήματος  $MgO-MgSO_4-H_2O$  (Beaudoin & Ramachandran, 1975). Όπως και τα MOCs, τα τσιμέντα MOS παρουσιάζουν ορισμένες ιδιότητες ανώτερες σε σχέση με το PC, όπως αντοχή στη θλίψη και την τριβή, αλλά κατώτερες σε σχέση με τα τσιμέντα MOC. Τα τσιμέντα MOS χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ελαφρών μονωτικών πάνελ, αλλά όπως και τα MOCs, παρουσιάζουν χαμηλή ανθεκτικότητα στο νερό.

## *II). Τσιμέντα φωσφορικού μαγνησίου*

Τα τσιμέντα φωσφορικού μαγνησίου,  $Mg_3(PO_4)_2$  (τσιμέντα MAP), σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ  $MgO$  και φωσφορικής ρίζας. Ανάλογα με την πηγή φωσφορικών, παράγονται διαφορετικοί τύποι τσιμέντου (Al-Tabbaa & Iyengar,

2007). Σε αντίθεση με τα τσιμέντα MOCs και MOS, τα τσιμέντα MAP παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή στο νερό. Επίσης χαρακτηρίζονται από ορισμένες ιδιότητες ανώτερες από τα PC, όπως μεγαλύτερη αντοχή στο χρόνο, υψηλότερη αντοχή σε ψύξη-θέρμανση και η αντοχή σε άλατα. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές όπως σε πυρίμαχα υλικά, στη διαχείριση αποβλήτων κ.ά. (Al-Tabbaa & Iyengar, 2007). Επιπλέον, λόγω της ταχείας σκλήρυνσής τους, είναι πολύ χρήσιμα για την επισκευή κατασκευών έργων υποδομής, κυρίως οδικών. Ωστόσο, ο χρόνος σκλήρυνσης μπορεί μερικές φορές να είναι πολύ γρήγορος προκαλώντας δυσκολίες κατά την εφαρμογή τους (Al-Tabbaa & Iyengar, 2007). Οι πηγές φωσφορικών είναι επίσης περιορισμένες, με συνέπεια τα τσιμέντα MAP συνήθως να χαρακτηρίζονται από μεγάλο κόστος.

### *III) Τσιμέντα Tec*

Το 1999, αναπτύχθηκαν από την TecEco Pty Ltd, τα τσιμέντα Tec με εμπορική ονομασία TecEco, τα οποία αποτελούν τσιμέντα ανάμειξης, τσιμέντου Portland και MgO.

Τα τσιμέντα TecEco βασίζονται στη χρήση ενός τροποποιημένου κλιβάνου, με την ονομασία Tec-Kiln (δικαιώματα ευρεσιτεχνίας από την TecEco, Harrison, 2003, 2005).

Τα πλεονεκτήματα του Tec-Kiln είναι:

- Παραγωγή καυστικής μαγνησίας σε  $T < 750^{\circ}\text{C}$ ,
- Λειτουργία με τη χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, και
- Δέσμευση του  $\text{CO}_2$  που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης.

Το τσιμέντο TecEco αποτελείται από 10%MgO/90%wt. Portland. Η προσθήκη αυτού του σχετικά μικρού ποσοστού MgO ενισχύει τις φυσικές ιδιότητες και την αντοχή του τσιμέντου (Harrison, 2001). Είναι εφικτή η προσθήκη μέχρι και ~90%wt. ανακυκλωμένων βιομηχανικών υλικών στο τελικό τσιμεντοκονίαμα για την επίτευξη υψηλών αντοχών.

## **2.3 Τσιμέντα MgO με ανάμειξη ένυδρων ανθρακικών ορυκτών**

Η διάσπαση του πλέγματος του μαγνησίτη για την παραγωγή καυστικής μαγνησίας πραγματοποιείται σε  $T \leq 800^{\circ}\text{C}$ . Η θερμοκρασία αυτή είναι σημαντικά

χαμηλότερη από τη θερμοκρασία διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου ( $T = 850^{\circ}\text{C}$ ) και κλινκεροποίησης του ( $T \approx 1450^{\circ}\text{C}$ ) (Vandeperre & Al-Tabbaa, 2007). Λαμβάνοντας υπόψη τις χαμηλότερες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την παραγωγή  $\text{MgO}$  - συγκριτικά με αυτές που απαιτούνται για τη μετατροπή του  $\text{CaCO}_3$  στο συνηθισμένο τσιμέντο Portland (PC), τα μαγνησιούχα δομικά υλικά πλεονεκτούν στην εξοικονόμηση ενέργειας όσον αφορά την παραγωγή του κύριου συστατικού τους. Ωστόσο, το  $\text{MgO}$  αποκτά τις φυσικές του ιδιότητες μέσω της ενυδάτωσής του (Mo & Panesar, 2013).

Έχει παρατηρηθεί ότι η ανάμειξη ενυδατωμένων ανθρακικών φάσεων του Mg με καυστική μαγνησία αυξάνει τους ρυθμούς ενυδάτωσης του  $\text{MgO}$ , καθώς και την αντοχή των τελικών μαγνησιούχων δομικών υλικών (Vlasopoulos, 2007). Η επίδραση, όμως, ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου στην ενυδάτωση του  $\text{MgO}$  έχει διερευνηθεί ελάχιστα.

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν κονιάματα τα οποία είναι προϊόντα ανάμειξης καυστικής μαγνησίας ( $\text{MgO}$ ) και ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου (νεσκεχονίτης).

Τα ένυδρα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου χαρακτηρίζονται από γενικό χημικό τύπο  $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (όπου  $x \geq 1$  και  $y, z > 0$ ) (Vlasopoulos & Cheeseman, 2009). Πρόκειται για ένυδρες ανθρακικές ορυκτές φάσεις του Mg που λόγω της βελονοειδούς κρυσταλλικής δομής τους, ιστού και ανάπτυξης (νεσκεχονίτης,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ή της πλακώδους ανάπτυξης (διπινγκίτης,  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), διαφοροποιούν το μηχανισμό ενυδάτωσης του  $\text{MgO}$  (Flatt et al., 2012, Ruan & Unluer, 2017, Kuenzel et al., 2018).

Το κύριο πρόβλημα της ενυδάτωσης του  $\text{MgO}$  σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι ότι το νερό αντιδρά πολύ γρήγορα με την επιφάνεια των κρυστάλλων του  $\text{MgO}$ , οπότε δημιουργείται μια μεμβράνη  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  γύρω από κάθε κρύσταλλο  $\text{MgO}$  (Kuenzel et al., 2018). Η δημιουργία του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  στην επιφάνεια των κόκκων, όπως επίσης και η μειωμένη υδραυλικότητα της φάσης του βρουσίτη καθιστά πολύ αργή την ενυδάτωση του υπόλοιπου  $\text{MgO}$  (Dung & Unluer, 2017). Ως αποτέλεσμα, το συνδετικό υλικό (binder) που περιέχει μόνο καυστική μαγνησία και αναμειγνύεται με νερό δεν μπορεί να αποκτήσει τις απαιτούμενες αντοχές. Γι' αυτό το λόγο, στα

τσιμέντα Sorel χρησιμοποιούνται χλωριούχα, θειικά ή φωσφορικά ανιόντα, ώστε να βελτιώσουν το μηχανισμό ενυδάτωσης του MgO (Kuenzel et al., 2018).

Η προσθήκη ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου στα κονιάματα καυστικής μαγνησίας μεταβάλλει και προάγει το μηχανισμό ενυδάτωσης του MgO (Flatt et al., 2012, Kuenzel et al., 2018). Η κρυσταλλική δομή και ο ιστός των ένυδρων ανθρακικών ορυκτών του Mg διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, καθώς η βελονοειδής ανάπτυξη των κρυστάλλων τους βελτιώνει τις επιδόσεις του τελικού προϊόντος (Ruan & Unluer, 2017). Τα κονιάματα αυτά πήζουν πιο γρήγορα και αποκτούν ανταγωνιστικές αντοχές σε σύγκριση με τα εμπορικά τσιμέντα.

Το εναλλακτικού τύπου τσιμέντο με την ανάμειξη MgO και νεσκεχονίτη συνεπάγεται, σε μια υποτιθέμενη μεγάλης κλίμακας παραγωγή, την κατανάλωση μειωμένης ενέργειας σε σύγκριση με την παραγωγή του κοινού κλίνκερ (Liska & Al-Tabbaa, 2012, Morrison et al., 2016). Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα προσθήκης στη σύνθεσή του συστατικών πλούσιων σε πυρίτιο (π.χ. ποζολανών) (Unluer & Al-Tabbaa, 2013).

Η προσθήκη φυσικής ποζολάνης στην ανάμειξη MgO-νεσκεχονίτη μελετήθηκε επίσης στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων μεταξύ MgO-SiO<sub>2</sub> αποτέλεσε πεδίο έρευνας σχετικά με την ενυδάτωση του MgO και, κατ' επέκταση, τη βελτίωση των μηχανικών αντοχών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο σχηματισμός ένυδρων μικτών φάσεων MSH (Sandberg & Mosberg, 1988, Brew & Glasser, 2005, Zhang et al., 2011), με τρόπο παραπλήσιο με το σύστημα CSH (τσιμέντο Portland).

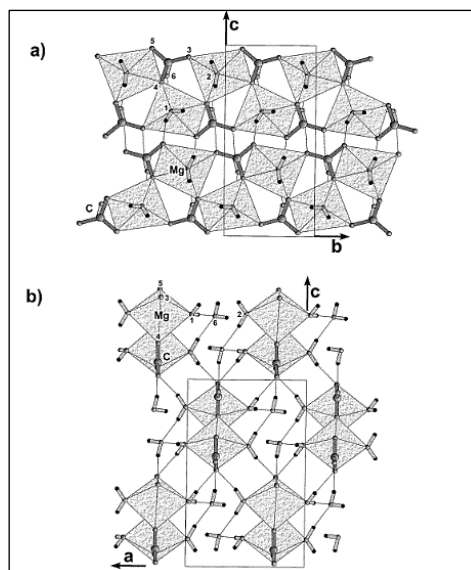


### 3 Νεσκεχονίτης

Ο νεσκεχονίτης (στα αγγλ.: nesquehonite) είναι ένα ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του Mg με χημικό τύπο  $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$ , ενώ πολλοί ερευνητές αναφέρουν και τον χημικό τύπο  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (Stephan & MacGillavry, 1972, Giester et al., 2000, Wang et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Moore et al., 2015). Έχει πάρει την ονομασία του από την ομώνυμη περιοχή Νεσκεχόνινγκ (αγγλ. Nesquehoning) στην πολιτεία της Πενσυλβάνιας στις Η.Π.Α. όπου βρέθηκε για πρώτη φορά το 1888 (Gentg & Penfield, 1890). Στην Ελλάδα, έχει βρεθεί στην περιοχή του Λαυρίου από τους Giester et al. (2000). Άλλες περιοχές στον κόσμο, όπου έχουν εντοπιστεί εμφανίσεις νεσκεχονίτη, είναι οι Kraubath και Scerscen (Γερμανία), Alp Quadrata και Riffelalp (Ελβετία), Burro Mountain, Red Mountain και Cazadero (Καλιφόρνια) και IseÁre (Γαλλία) (Giester et al., 2000).

Στη φύση, ο νεσκεχονίτης, συνήθως, συνδέεται με την παρουσία των ορυκτών χουντίτη (huntite)  $[CaMg_3(CO_3)_4]$ , διπινγκίτη (dypingite)  $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot (5H_2O)$  ή  $(6H_2O)]$  και υδρομαγνησίτη (hydromagnesite)  $[(Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O)$  ή  $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O]$ . Ο σχηματισμός τους οφείλεται στην υδροθερμική εξαλλοίωση υπερβασικών πετρωμάτων πλούσιων σε Mg. Ο νεσκεχονίτης αναπτύσσεται σε βελονοειδή μορφή, και συχνά δημιουργεί πρισματικούς κρυστάλλους γύρω από πυρήνες (ροζέτες). Εμφανίζει λευκό χρώμα και υαλώδη λάμψη.

Ο νεσκεχονίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και συγκεκριμένα στο  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ , με παραμέτρους πλέγματος:  $a = 7.70\text{\AA}$ ,  $b = 5.37\text{\AA}$ ,  $c = 12.12\text{\AA}$  και  $\beta = 90^\circ$  (Εικόνα 3.1, Stephan & MacGillavry, 1972, Giester et al., 2000). Η δομή του αποτελείται από αλληπάλληλα συνεχόμενες αλυσίδες οκτάεδρων  $MgO_6$ . Τα οκτάεδρα μεταξύ τους ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου (Εικόνα 3.1). Ενδιάμεσα από τις αλυσίδες οκτάεδρων και ανά τρία οκτάεδρα  $MgO_6$  τοποθετείται η ανθρακική ρίζα. Τα άτομα του  $Mg^{2+}$  βρίσκονται σε συμμετρία, με το καθένα να ενώνεται με δύο μόρια νερού. Ανάμεσα στις αλυσίδες των οκτάεδρων του  $MgO_6$  τοποθετείται ένα μόριο ελεύθερου νερού (Stephan & MacGillavry, 1972, Giester et al., 2000, Wang et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Moore et al., 2015).



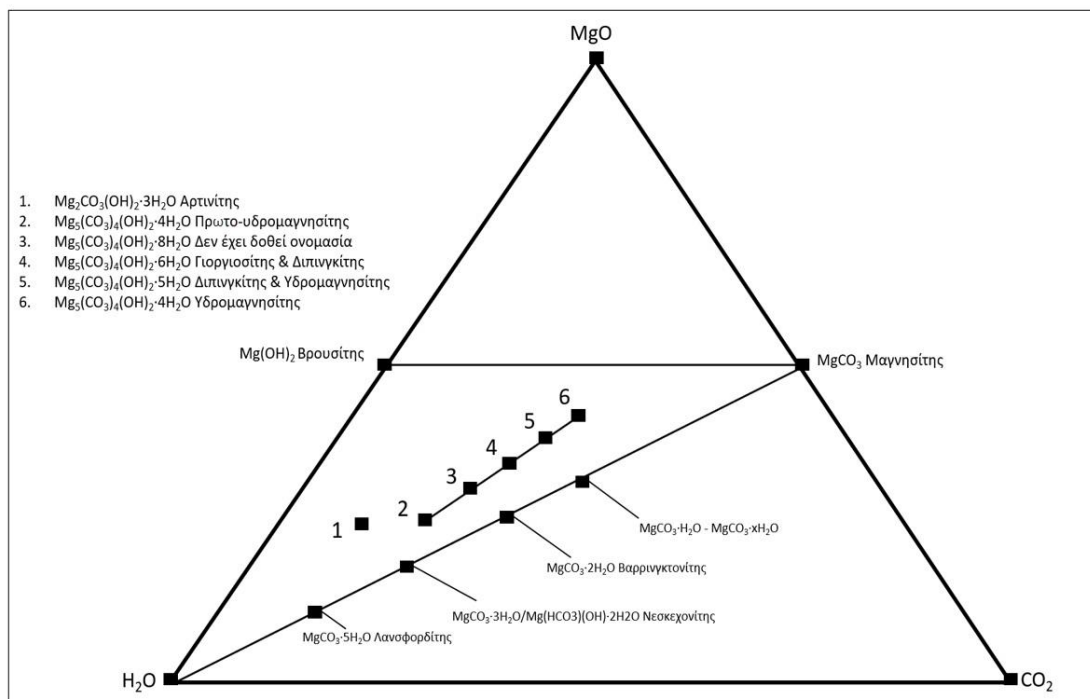
Εικόνα 3.1: Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του νεσκεχονίτη σε προβολές παράλληλες ως προς τα επίπεδα α) [001] και β) [010] (Giester et al., 2000).

### 3.1 Το τριαδικό σύστημα MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O

Το τριαδικό σύστημα MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O αποτελεί ένα πολύπλοκο σύστημα (Morse & Casey, 1988, Kristova et al., 2014, Kristova, 2016). Τα δύο ακραία μέλη του τριαδικού συστήματος MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O είναι ο βρουσίτης [Mg(OH)<sub>2</sub>] και ο μαγνησίτης (MgCO<sub>3</sub>). Το MgCO<sub>3</sub> συνιστά το πιο σταθερό ανθρακικό ορυκτό του Mg στην επιφάνεια της γης. Τα δύο ακραία μέλη ένυδρου ανθρακικού μαγνησίου του διαγράμματος έχουν χημικούς τύπους [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O] και [MgCO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O], αντίστοιχα. Σύμφωνα με το τριαδικό σύστημα MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, οι ορυκτές φάσεις του μαγνησίου που έχουν αναγνωριστεί προβάλλονται στην Εικόνα 3.2.

Η σειρά των ορυκτών φάσεων με το γενικό χημικό τύπο Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O μπορεί να περιέχει από τέσσερα έως έντεκα μόρια νερού. Τα σημαντικότερα ορυκτά της σειράς αυτής είναι ο υδρομαγνησίτης (hydromagnesite) [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], ο διπινγκίτης (dypingite) [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O], ο γιοργοσίτης (giorgosite) [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] και ο πρωτο-υδρομαγνησίτης (protohydromagnesite) [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O] (Raade, 1970, Suzuki & Ito, 1973, Davies & Bubela, 1973, Friedel, 1975, Davies et al., 1977, Canterford et al., 1984, Canterford et al., 1984, Botha & Strydom, 2001, Kristova et al., 2014, Kristova, 2016). Ο υδρομαγνησίτης είναι το πιο κοινό ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου που συναντάται στη φύση ως αποτέλεσμα της υδροθερμικής εξαλλοίωσης πετρωμάτων πλούσιων σε Mg.

Εμφανίζεται κυρίως σε αλκαλικά περιβάλλοντα και σε επαφή με εβαποριτικές αποθέσεις (Stamatakis, 1995, Russell et al., 1999, Power et al., 2009, Last et al., 2010). Σε παρόμοια περιβάλλοντα εμφανίζεται και το ορυκτό διπινγκίτης, το οποίο συνδέεται με τον υδρομαγνησίτη. Το σπάνιο ορυκτό γιοργιοσίτης συνδέεται με εξαλλοιώσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων (Suzuki & Ito, 1973, Friedel, 1975). Όσον αφορά τον πρωτο-υδρομαγνησίτη δεν έχει αναφερθεί η παρουσία του στην φύση, αν και έχει συντεθεί εργαστηριακά (Davies & Bubela, 1973, Hopkinson et al., 2008).



Εικόνα 3.2 Σχηματική απεικόνιση του τριαδικού συστήματος  $MgO-CO_2-H_2O$  και προβολή των ορυκτών φάσεων του συστήματος (Hopkinson et al., 2012).

Οι κύριες ένυδρες ανθρακικές ορυκτές φάσεις του Mg με γενικό χημικό τύπο  $MgCO_3 \cdot xH_2O$  είναι ο λανσφορδίτης, ο νεσκεχονίτης και ο βαρρινκτονίτης (barringtonite). Ο λανσφορδίτης (lansfordite) και ο νεσκεχονίτης συνήθως εμφανίζονται σε έγκοιλα ή σπηλιές και σχετίζονται με την υδροθερμική εξαλλοίωση ή υπεργενετική οξείδωση πετρωμάτων πλούσια σε Mg. Προϋπόθεση για το σχηματισμό τους στην φύση είναι η παρουσία χαμηλών θερμοκρασιών και  $CO_2$  (Langmuir, 1965). Κατά τους Hill et al. (1982), ο λανσφορδίτης σε συνθήκη  $P_{CO_2} = 1$  atm μπορεί να μετασχηματιστεί σε νεσκεχονίτη. Ο νεσκεχονίτης με χημικό τύπο  $(MgCO_3 \cdot 3H_2O)$  ή  $[Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O]$  δημιουργείται σε  $T = 10^{\circ}-50^{\circ}C$  και

χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερη σταθερότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (Wells, 1915, Beck, 1950, Kazakov et al., 1959, White, 1971, Stephan & MacGillavry, 1972, Coleyshaw et al., 2003a, Hales et al., 2008, Cheng & Li, 2010). Με την αύξηση της θερμοκρασίας μετασχηματίζεται σε υδρομαγνησίτη ( $T = 52^{\circ}\text{-}65^{\circ}\text{C}$ ) (Davies & Bubela, 1973, Zhang et al., 2006). Ο νεσκεχονίτης εμφανίζεται σε εβαποριτικούς σχηματισμούς και σε λιμναία περιβάλλοντα, όπου επικρατούν αλκαλικές συνθήκες (Power et al, 2007). Η εμφάνισή του συνδέεται και με την παρουσία του διπινγκίτη και του υδρομαγνησίτη (Last et al., 2010). Ο βαρρινκτονίτης έχει αναγνωριστεί σε προϊόντα εξαλλοίωσης βασαλτικών πετρωμάτων, ενώ πολλές φορές συναποτίθεται με την ορυκτή φάση του νεσκεχονίτη (Nashar, 1965).

Η ορυκτή φάση που είναι πιθανό να καταβυθιστεί βάσει του τριαδικού συστήματος  $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  εξαρτάται από τις παρακάτω θερμοδυναμικές μεταβλητές ή συνθήκες:

- I. θερμοκρασία,
- II. πίεση,
- III. pH,
- IV. κορεσμός/υπερκορεσμός στα συστατικά του διαλύματος, και
- V. μερική πίεση  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ).

Μια σειρά από ένυδρες ορυκτολογικές φάσεις Mg μπορούν να καταβυθιστούν τροποποιώντας εργαστηριακά τις πειραματικές συνθήκες (Konigsberger et al., 1999, Hanchen et al., 2008, Langmuir, 1965). Λόγω της ποικιλίας των παραγόντων που επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα της φάσης που αναμένεται να αποτεθεί, η κατανόηση της συμπεριφοράς του τριαδικού συστήματος  $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  εξακολουθεί να αποτελεί ένα θέμα προς διερεύνηση (Harrison et al. 2019).

Παρά την πολυπλοκότητα των φάσεων στο τριαδικό σύστημα  $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  όλα τα ορυκτά, από τον νεσκεχονίτη ως τον υδρομαγνησίτη, παρουσιάζουν μεταξύ τους παρόμοια θερμική συμπεριφορά (Beck, 1950, Kazakov et al., 1959, Lanás & Alvarez, 2004). Τα εν λόγω ορυκτά περιέχουν στη δομή τους σε μεγάλο ποσοστό τόσο την υδροξυλομάδα ( $\text{OH}^-$ ), όσο και την ανθρακική ( $\text{CO}_3^{2-}$ )/όξινη ανθρακική ρίζα ( $\text{HCO}_3^-$ ).

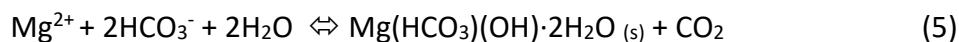
### 3.2 Συνθετικός νεσκεχονίτης

Η έρευνα και η ανάπτυξη νέων συνθετικών ορυκτών μελετάται εδώ και πολλά χρόνια στον τομέα των βιομηχανικών (ορυκτών) πρώτων υλών. Τα τελευταία χρόνια, πολλά συνθετικά υλικά φιλικότερα προς το περιβάλλον έχουν προσελκύσει την προσοχή επιστημόνων σε χρήσεις διαφόρων τομέων της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, όπως φίλτρα, φαρμακευτικά προϊόντα, δομικά υλικά, καλλυντικά και οπτικές συσκευές. Αυτά πλεονεκτούν έναντι των φυσικών ορυκτών λόγω της υψηλής καθαρότητάς τους (Hales et al, 2008, Frost et al., 2008).

Όσον αφορά τη μέθοδο σύνθεσης του νεσκεχονίτη -τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και σε βιομηχανική σε μεταγενέστερο στάδιο- πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τέσσερα βασικά χαρακτηριστικά:

- I. Το κόστος της μεθόδου σύνθεσης,
- II. Οι πειραματικές συνθήκες σύνθεσης,
- III. Η κλίμακα (εργαστηριακή, βιομηχανική) στην οποία μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος σύνθεσης, και
- IV. Τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος.

Ο νεσκεχονίτης παρασκευάζεται εργαστηριακά λαμβάνοντας υπόψη την γενική αντίδραση (5)



Ο καθαρός, χωρίς προσμίξεις, νεσκεχονίτης παρασκευάζεται στο εργαστήριο με διαφορετικές μεθόδους, π.χ., με την προσθήκη όξινης ανθρακική διαλύματος σε διάλυμα νιτρικού μαγνησίου (Hales et al., 2008). Άλλες μέθοδοι είναι η αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  (Langmuir, 1965, Hänchen et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Hopkinson et al., 2012). Η σύνθεση του νεσκεχονίτη σε εργαστηριακή κλίμακα λαμβάνει χώρα σε  $T \leq 50^\circ\text{C}$  και αλκαλικό pH.

Σε ότι αφορά το σχηματισμό νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$ , που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία για πρώτη φορά από τους Ferrini et al., το 2009, πραγματοποιείται σε συνθήκες  $T=20^\circ\text{C}$  και ατμοσφαιρική  $P=1 \text{ atm}$ . Το pH του συστήματος κυμαίνεται από 7,8-8,2, με παράλληλη προσθήκη νιτρικής αμμωνίας ώστε να παραμείνει το διάλυμα αλκαλικό. Ο ρυθμός αντίδρασης είναι γρήγορος, ενώ καταναλώνεται περίπου το 82%vol. του  $\text{CO}_2$ .

Η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Οι Cheng & Li, (2010) διερεύνησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό νεσκεχονίτη μέσω της ανάμειξης διαλυμάτων  $MgCl_2$  και  $Na_2CO_3$ , και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε  $T \geq 50^\circ C$  δεν ευνοείται η καταβύθιση του ορυκτού από το διάλυμα.

Πρόσθετες παράμετροι που επηρεάζουν το σχηματισμό του νεσκεχονίτη είναι:

- I. η αναλογία των συγκεντρώσεων  $[CO_3^{2-}]/[OH^-]$ , και
- II. ο χρόνος ηρεμίας του διαλύματος μετά την ανάμειξη.

Η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη ευνοείται σε  $T < 40^\circ C$  και σε χαμηλή μερική πίεση του  $CO_2$  (Davies and Bubela, 1973, Klorprogge et al., 2003, Zhang et al., 2006, Ferrini et al., 2009). Σε  $T \geq 40^\circ C$  αποτίθενται κυρίως τα ορυκτά διπινγκίτης και υδρομαγνησίτης (Davies & Bubela, 1973, Wilson, 2006, Zhang et al., 2006, Frost et al., 2008, Hopkinson et al., 2008, 2012). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις ευνοείται ο σχηματισμός μόνο του υδρομαγνησίτη. Ο μετασχηματισμός του νεσκεχονίτη σε υδρομαγνησίτη έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες μεταξύ  $50^\circ$  και  $100^\circ C$  (Davies & Bubela, 1973).

Λαμβάνοντας υπόψη την έρευνα των Wang et al. (2008), τρία είναι τα βασικά πλεονεκτήματα της σύνθεσης του νεσκεχονίτη:

- I. πρόκειται για μια αντίδραση η οποία είναι απλή,
- II. μικρές διακυμάνσεις στις πειραματικές συνθήκες δεν επηρεάζουν το σχηματισμό του νεσκεχονίτη, και
- III. τα αρχικά διαλύματα είναι εύκολα στη δημιουργία τους, καθώς απαιτείται ένα διάλυμα πλούσιο σε μαγνήσιο και ένα διάλυμα πλούσιο σε ανθρακική/ όξινη ανθρακική ρίζα.

### 3.3 Εργαστηριακές συνθέσεις νεσκεχονίτη

Η σύνθεση του νεσκεχονίτη εργαστηριακά πραγματοποιείται με την αντίδραση ενός διαλύματος πλούσιου σε  $Mg^{2+}$  με ένα διάλυμα το οποίο περιέχει ιόντα  $CO_3^{2-}/HCO_3^-$ . Κριτήριο για την επιλογή των αντιδρώντων είναι το κόστος και η διαθεσιμότητά τους.

Στη διεθνή βιβλιογραφία προτιμάται η χρήση του χλωριούχου μαγνησίου ( $MgCl_2$ ) ως πηγή  $Mg^{2+}$ , ενώ κατά περιπτώσεις χρησιμοποιείται το  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (Gao et al.,

2014). Το  $MgCl_2$  είναι ένα ευδιάλυτο άλας το οποίο στη φύση βρίσκεται υπό τη μορφή του μπισοφίτη ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) σε εβαποριτικούς σχηματισμούς. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και αποτελείται από ινώδεις κρυστάλλους. Οι μεγαλύτερες ποσότητες  $MgCl_2$  λαμβάνονται από άλμες κοντά σε θάλασσες ή από λίμνες απόθεσης αποβλήτων, καθώς προκύπτει ως παραπροϊόν της βιομηχανίας λιπασμάτων. Υπολογίζεται πως ~20 Mt  $MgCl_2$  παράγονται ανά έτος ως παραπροϊόν της βιομηχανίας καλιούχων λιπασμάτων στην περιοχή Qinghai της Κίνας (Wang et al., 2008, Dong et al., 2009).

Ως πηγή ανθρακικής ρίζας συνήθως χρησιμοποιούνται διάφορα υδατικά διαλύματα ή ακόμα και  $CO_2$ . Τα υδατικά διαλύματα που αναφέρονται πιο συχνά στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι το ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ ), το όξινο ανθρακικό νάτριο ( $NaHCO_3$ ) και το ανθρακικό άλας του αμμωνίου [ $(NH_4)_2CO_3$ ]. Η αντίδραση αέριου  $CO_2$  με υδατικό διάλυμα  $MgCl_2$  μπορεί να γίνει απευθείας, με ταυτόχρονη παραγωγή υδροχλωρίου, ή σε δυο στάδια παρουσία υδροξειδίου του αμμωνίου ( $NH_4OH$ ), με παραγωγή όξινου ανθρακικού αμμωνίου και χλωριούχου αμμωνίου. Συνοψίζοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα, στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις σύνθεσης νεσκεχονίτη που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα.

Πίνακας 3.1. Σύνοψη των αντιδράσεων εργαστηριακής σύνθεσης του νεσκεχονίτη.

Αντιδραστήρια: $MgCl_2$ , $NaHCO_3$ και $CO_2$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(aq)} + 2NaHCO_{3(aq)} + 3CO_2 \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2NaCl_{(aq)} + 4H_2CO_{3(aq)}$	Ferrini et al., 2009
Αντιδραστήρια: $MgCl_2$ και $Na_2CO_3$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(aq)} + Na_2CO_{3(aq)} \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2NaCl_{(aq)} + 3H_2O$	Kloprogge et al., 2003
Αντιδραστήρια: $MgCl_2$ και $(NH_4)_2CO_3$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(aq)} + (NH_4)_2CO_{3(aq)} \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2NH_4Cl_{(aq)} + 3H_2O$	Wang et al., 2008
Αντιδραστήρια: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ και $NH_4HCO_3$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(aq)} + NH_4HCO_{3(aq)} \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O_{(s)} + NH_3_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} + 4H_2O$	Gao et al., 2014
Αντιδραστήρια: $MgCl_2$ , $NH_4OH$ και αέριο $CO_2$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(aq)} + 2NH_4OH_{(aq)} + 2CO_{2(g)} \rightarrow Mg(HCO_3)_2_{(aq)} + 2NH_4Cl_{(aq)} + 6H_2O$ $Mg(HCO_3)_2_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O_{(s)} + NH_4HCO_{3(aq)}$	Hao et al., 2014
Αντιδραστήρια: $MgCl_2$ και αέριο $CO_2$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(aq)} + CO_{2(g)} \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2HCl_{(aq)} + 2H_2O$	Ferrini et al., 2009

Σε όλες τις περιπτώσεις οι συνθήκες σχηματισμού του νεσκεχονίτη είναι οι ίδιες, δηλαδή ατμοσφαιρική πίεση ( $P=1atm$ ) και θερμοκρασία περιβάλλοντος (Kloprogge et al., 2003, Ferrini et al., 2009). Επιπλέον, για να κρυσταλλωθεί ο νεσκεχονίτης, το pH της αντίδρασης πρέπει να είναι βασικό, ώστε να υπάρχουν εν διαλύσει οι ανθρακικές ή όξινες ανθρακικές ρίζες.



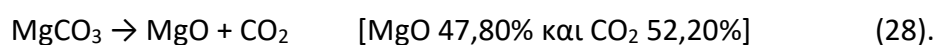
## 4. Πρώτες ύλες για την ανάπτυξη των μαγνησιούχων κονιαμάτων με βάση τον νεσκεχονίτη

Για την διερεύνηση του θέματος στην παρούσα διδακτορική διατριβή με θέμα ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νέων μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη, παρασκευάστηκαν κονιάματα και έπειτα ελέγχθηκαν ως προς τις αντοχές τους με δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Οι δύο πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, εκτός του νεσκεχονίτη, ήταν η καυστική μαγνησία και η φυσική ποζολάνη.

### 4.1 Καυστική μαγνησία

Το οξείδιο του μαγνησίου ή αλλιώς καυστική μαγνησία προέρχεται από την πύρωση μαγνησιούχων ορυκτών, όπως ο μαγνησίτης  $MgCO_3$  και ο δολομίτης  $(Ca,Mg)CO_3$  ή συνθετικά από άλμες ή θαλασσινό νερό (Ruan & Unluer, 2017). Δευτερεύουσες πηγές μαγνησίου είναι οι εγκαταλελειμμένες ποσότητες αλάτων στις αλυκές, πλούσιες σε μαγνήσιο (Canterford, 1985, Ruan & Unluer, 2017). Κατόπιν λειοτρίβησης, η καυστική μαγνησία αποκτά μεγάλη ειδική επιφάνεια και αντιδραστικότητα. Οι ιδιότητες αυτές αποδεικνύονται ιδιαίτερα χρήσιμες για τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή και σύνθεση κονιαμάτων (Unluer & Al-Tabbaa, 2014).

Για την παραγωγή της καυστικής μαγνησίας γίνεται εξόρυξη, θραύση και λειοτρίβηση του μαγνησίτη/δολομίτη ή των εγκαταλελειμμένων ποσοτήτων αλάτων πλούσιων σε μαγνήσιο. Έπειτα ακολουθεί το στάδιο της έψησης των ορυκτών πρώτων υλών. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη θερμική μέθοδος είναι η θερμική κατεργασία σε φρεατώδη κάμινο, στην οποία γίνονται αρχικά η προθέρμανση των πρώτων υλών, έπειτα η έψηση και τέλος η ψύξη των προϊόντων (BREF, 2010). Η πύρωση του μαγνησίτη προς παραγωγή καυστικής μαγνησίας λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $800^{\circ}C$  (Hanzen, 1976, Vandeperre & Al-Tabbaa, 2007) σύμφωνα με την παρακάτω (ενδόθερμη) αντίδραση (28):



Τέλος, το προϊόν της έψησης λειοτριβείται με αποτέλεσμα την παραγωγή λεπτόκοκκης καυστικής μαγνησίας. Κατά την παραγωγή της καυστικής μαγνησίας οι εκπομπές  $NO_x$  και  $SO_2$  είναι μειωμένες και προέρχονται μόνο από τη χρήση

καύσιμων. Το γεγονός οφείλεται στην απουσία προσμίξεων θειικών ή θειούχων αλάτων, στον μαγνησίτη/δολομίτη ή στις άλμες/θαλασσινό νερό (Ruan & Unluer, 2017).



Εικόνα 4.1 Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας της καυστικής μαγνησίας.

Οι θερμοκρασίες πύρωσης του μαγνησίτη προς καυστική μαγνησία είναι  $T > 650^{\circ}\text{C}$ . Η καυστική μαγνησία αποτελείται από μικροκρυστάλλους και χαρακτηρίζεται από (ανοιχτό) πορώδες, ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από αυτή του μαγνησίτη και μέτρια έως υψηλή αντιδραστικότητα (Canterford, 1985, Birchall et al., 2000, Liu et al., 2007). Οι συνθήκες πύρωσης (χρόνος παραμονής σε φρεατώδη καμίνο, θερμοκρασία) είναι αυτές που και τις αντίστοιχες ιδιότητες του προϊόντος όπως η ειδική επιφάνεια, η αντιδραστικότητα και η κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων (Hanzen, 1976, Canterford, 1985, van der Merwe et al., 2004). Άλλοι παράγοντες που δύνανται να επηρεάζουν τις παραπάνω ιδιότητες είναι το είδος της πηγής από την οποία παράγεται το  $\text{MgO}$  και την πιθανή μη καθαρότητα της πρώτης ύλης (Liu et al., 2007).

Το πορώδες της καυστικής μαγνησίας οφείλεται στην πύρωση του μαγνησίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες δεν επαρκούν για την πυροσυσσωμάτωση των κρυστάλλων του  $\text{MgO}$ . Καθώς το  $\text{CO}_2$  απομακρύνεται δημιουργούνται κενά στη μάζα του υλικού. Το κρυσταλλικό πλέγμα του μαγνησίτη διασπάται και σχηματίζονται οι κρύσταλλοι περίκλαστου, οι οποίοι έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς του μαγνησίτη (Birchall et al., 2000).

Η ειδική επιφάνεια της καυστικής μαγνησίας είναι συνήθως μεγαλύτερη των  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  (Canterford, 1985) και επηρεάζεται άμεσα από τις συνθήκες παραγωγής της. Καθοριστικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία, ενώ ο χρόνος παραμονής σε

συγκεκριμένη θερμοκρασία δεν επηρεάζει σημαντικά την ειδική επιφάνεια (Birchal et al., 2000). Όσο η θερμοκρασία πύρωσης του μαγνησίτη αυξάνεται τόσο μειώνεται η ειδική επιφάνεια του παραγόμενου προϊόντος (Canterford, 1985, Birchal et al., 2000).

Ως αντιδραστικότητα ορίζεται ο ρυθμός αντίδρασης ενός στερεού υλικού, δηλαδή ο αριθμός των διαθέσιμων ενεργών κέντρων της επιφάνειάς του και πόσο γρήγορα αυτά καταλαμβάνονται από τα αντιδρώντα. Ο παραπάνω ορισμός υποδεικνύει την άμεση σύνδεση της αντιδραστικότητας με την ειδική επιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του στερεού (δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού πάνω στην οποία μπορούν να γίνουν αντιδράσεις), τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργότητά του (Birchal et al., 2000). Αυτό συνεπάγεται πως οι χαμηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης του μαγνησίτη οδηγούν σε προϊόν με μεγαλύτερη αντιδραστικότητα (Liu et al., 2007).

Άμεσος τρόπος υπολογισμού της αντιδραστικότητας είναι η μέτρηση του χρόνου αντίδρασης εξουδετέρωσης ενός οξέος (συνήθως κιτρικού ή οξικού οξέος) με καυστική μαγνησία (Canterford, 1985, Merwe et al., 2004, Chau & Li, 2008). Τιμές αντιδραστικότητας μικρότερες από 70s χαρακτηρίζουν την καυστική μαγνησία ως μεγάλης αντιδραστικότητας, ενώ τιμές από 180 έως 300s χαρακτηρίζουν την καυστική μαγνησία ως μέτριας αντιδραστικότητας (Merwe et al., 2004).

#### *4.2.1 Πειραματικός προσδιορισμός της αντιδραστικότητας της καυστικής μαγνησίας*

Η ενυδάτωση του MgO σε βρουσίτη έχει μελετηθεί αρκετά στη βιβλιογραφία (πχ Strydom et al., 2005), εντούτοις δεν υπάρχει πρότυπο ενυδάτωσης, αντίστοιχο του CaO στο τσιμέντο Portland. Η ενυδάτωση του MgO είναι συνάρτηση της ειδικής επιφάνειας, η οποία καθορίζει την αντιδραστικότητά του (reactive time "s"/χρόνος αντίδρασης) (Smithson & Bakhshi, 1969, Maryška & Bláha, 1997). Η ειδική επιφάνεια του MgO επηρεάζεται από τη θερμοκρασία πύρωσης του μαγνησίτη για την παραγωγή της καυστικής μαγνησίας (Strydom et al., 2005). Υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης του μαγνησίτη οδηγούν σε παραγωγή καυστικής μαγνησίας με μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης, και συνεπώς με μικρότερη ειδική επιφάνεια με αρνητική επίδραση στην ενυδάτωση του MgO (Strydom et al., 2005).

Η αντιδραστικότητα των δειγμάτων MgO προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του χρόνου εξουδετέρωσης του κιτρικού οξέος/οξικού οξέος από την καυστική μαγνησία (Strydom et al., 2005). Για τη μέθοδο αυτή, απαιτείται διάλυμα 100 ml κιτρικού/οξικού οξέος 0,40 mol/lit. Σε αυτό, προστίθενται, με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση 2,0 g σκόνης MgO. Ο χρόνος που χρειάζεται για να εξουδετερωθεί το διάλυμα και να γίνει ουδέτερο, ονομάζεται αντιδραστικότητα/χρόνος αντιδραστικότητας του υλικού (αγγλ. reactivity time). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται ως πρότυπο (EN 197-1:2011) στη μελέτη ενυδάτωσης του CaO στη βιομηχανία παραγωγής των τσιμέντων Portland. Το προϊόν που προκύπτει τελικά είναι βρουσίτης και η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η μέτρηση του pH μπορεί να γίνει είτε με χρωματικούς δείκτες όπως φαινολφθαλαίνη (phenolphthalein), είτε με κατάλληλο αναλυτικό όργανο (πεχάμετρο). Η επανάληψη της δοκιμής πραγματοποιείται 25 φορές και τα αποτελέσματα προσδιορίζονται σε μονάδες χρόνου.

#### 4.2 Φυσική ποζολάνη

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

Στις φυσικές ποζολάνες συγκαταλέγονται ποικίλες ηφαιστειακές γαίες, όπως η θηραϊκή γη, η ιταλική rozzolana, η γερμανική trass (τόφος), οι ζεόλιθοι και οι διατομίτες (Φραγκούλης, 2016), ο καολίνης (Badogiannis, 2004). Εκτός, από τα προαναφερόμενα, υπάρχουν και τεχνητές ποζολάνες, οι οποίες παράγονται κυρίως με πύρωση αργίλων και σχιστόλιθων (Sabir et al., 2001). Ακόμη, υπάρχουν παραπροϊόντα τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως ποζολανικά αν πληρούν τις προϋποθέσεις του αμερικανικού προτύπου ASTM C618 ή του ευρωπαϊκού προτύπου EN-450, όπως η ιπτάμενη τέφρα, οι σκωρίες της μεταλλουργίας, η πυριτική παιπάλη

ή οι πυριτικοί ατμοί (silica fumes) κ.ά. Γενικά, ποζολανικά υλικά μπορούν να θεωρηθούν τα υλικά τα οποία έχουν  $\geq$  από 25% ενεργό πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό και αποτελούνται από λεπτομερή τεμάχια, κοκκομετρίας κάτω των 35 $\mu$ m (Τσακαλάκης, 2015).

Ως “ενεργό” πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό θεωρείται η ποσότητα του SiO<sub>2</sub> το οποίο αντιδρά με την υδράσβεστο και σχηματίζει ενυδατωμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις υψηλής αντοχής. Το δραστικό άμορφο SiO<sub>2</sub> είναι το κύριο ενεργό συστατικό των ποζολανών και διαχωρίζεται από το κρυσταλλικό πυρίτιο που απαντάται στη φύση ως χαλαζίας ή πολύμορφα αυτού ή το πυρίτιο του κρυσταλλικού πλέγματος των αστρίων (Φραγκούλης, 2016). Κατά καιρούς έχουν προταθεί ποικίλες τεχνικές για την ενίσχυση της δραστικότητας των ποζολανών, όπως η απομάκρυνση των μη ενεργών στοιχείων μέσω πύρωσης, παρατεταμένης άλεσης ή αντίδρασης με οξέα (Habert et al., 2008). Η ειδική επιφάνεια των ποζολανών είναι καθοριστικός παράγοντας για το εύρος και την ταχύτητα της ποζολανικής αντίδρασης, ενώ οι ιδιότητες του κονιάματος μεταγενέστερα επηρεάζονται από τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των ποζολανών. Επιπλέον ιδιότητες της ποζολάνης που καθορίζουν την τελική επίδοση του προϊόντος είναι το ειδικό βάρος, η κοκκομετρία, το σχήμα των κόκκων και η λεπτότητά της (Φραγκούλης, 2016).

Στην τσιμεντοβιομηχανία, οι ποζολάνες (φυσικές και τεχνητές) χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο υλικό, αντικαθιστώντας μέρος της ποσότητας του κλίνκερ. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται η ποσότητα του κλίνκερ που απαιτείται για τη δημιουργία του τσιμέντου, συνεπώς μειώνονται οι εκλύσεις του CO<sub>2</sub> και το κόστος παραγωγής του κλίνκερ (Sabir et al., 2001, Shi, 2001). Οι αργιλικές και οι πυριτικές φάσεις της ποζολάνης κατά την ενυδάτωση των φάσεων του τσιμέντου αντιδρούν με την παραγόμενη υδράσβεστο (Ca(OH)<sub>2</sub>) από την ενυδάτωση του τσιμέντου, δίνοντας ασβεστοπυριτικές και άσβεστο-αργιλοπυριτικές φάσεις, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ισχυρού συνδετικού υλικού (Τσακαλάκης, 2015). Η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από την ποιότητα της ποζολάνης, δηλαδή την προσφερόμενη ποσότητα αργιλοπυριτικών φάσεων, την κοκκομετρία της και την ενεργότητά (ποζολανικότητά) της (Shannag & Yeginobali, 1994).

Τα πλεονεκτήματα που έχει η προσθήκη ποζολανών στο τσιμέντο αφορούν στη συμπεριφορά αυτού μετά τη σκλήρυνσή του. Η προσθήκη ποζολανών προσδίδει

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

Η προσθήκη φυσικών ή τεχνητών ποζολανών στα τσιμέντα μειώνει το κόστος παραγωγής τους και τις ποσότητες των πρώτων υλών που απαιτούνται και το τελικό προϊόν παρουσιάζει εν γένει καλύτερες επιδόσεις. Με την προσθήκη ποζολάνης ως επιπλέον πρώτη ύλη στα κονιάματα, ο σκοπός ήταν να διερευνηθεί κατά πόσο ένα υλικό πλούσιο σε πυριτικές φάσεις μπορεί να βελτιώσει τις αντοχές στην μονοαξονική θλίψη των κονιαμάτων με τη δημιουργία μαγνησιοπυριτικών άμορφων φάσεων.

## 5 Πειραματικό μέρος - Μέθοδοι σύνθεσης νεσκεχονίτη

Δεδομένου ότι ο νεσκεχονίτης σχηματίζεται εργαστηριακά σε ένα θερμοκρασιακό εύρος  $T=25^{\circ}\text{C}-40^{\circ}\text{C}$ , οι πειραματικές συνθέσεις που έλαβαν χώρα πραγματοποιήθηκαν σε  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, ο οποίος επιτάχυνε την κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη. Ως χρόνος ανάδευσης των διαλυμάτων επιλέχτηκε η μία ώρα. Στο τελικό διάλυμα δόθηκε ο απαιτούμενος χρόνος μιας ημέρας για την ανάπτυξη των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη (Klorprogge et al., 2003, Ferrini et al., 2009, Dong et al., 2009, Hopkinson et al., 2012). Όλες οι παράμετροι σύνθεσης του ορυκτού νεσκεχονίτη, όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, η αναλογία των αντιδρώντων, η ανάδευση του διαλύματος και ο χρόνος ηρεμίας, βελτιστοποιήθηκαν με την επαναληψιμότητα των συνθέσεων.

Λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις σύνθεσης του νεσκεχονίτη (Κεφ. 3, Υποκ. 3 Πίνακας 3.1), ως κύριο αντιδρών επιλέχθηκε το  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , το οποίο αποτελεί ένα πολύ ευδιάλυτο άλας του μαγνησίου. Η επιλογή του δεύτερου αντιδρώντος έγινε με βάση τη μέθοδο σύνθεσης που ακολουθήθηκε. Οι δύο μέθοδοι σύνθεσης που πραγματοποιήθηκαν ήταν:

- I. Αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , και
- II. Αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$

Στο πλαίσιο της αντίδρασης  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις:

- I. Αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  και  $\text{NaHCO}_3$ , και
- II. Αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  και  $\text{NH}_3$

Για τη σύνθεση ικανοποιητικής ποσότητας (2 kg) νεσκεχονίτη και για πιο γρήγορη και ελεγχόμενη σύνθεση πραγματοποιήθηκε η αντίδραση  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (όπως περιγράφεται από τους Klorprogge et al., 2003).

Για να επιτευχθεί σταθερός κορεσμός του διαλύματος σε Mg χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία ρυθμισμένη να μεταφέρει το διάλυμα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στο διάλυμα  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  με ταχύτητα 3 ml/min. Στη συνέχεια, επιλέχθηκε ο χρόνος της μιας ημέρας (24 h) για να επιτευχθεί ηρεμία στο διάλυμα και να κρυσταλλωθεί ο νεσκεχονίτης. Τέλος, η ξήρανση του στερεού παραγόμενου ιζήματος βάσει της βιβλιογραφίας και των πειραματικών παρατηρήσεων έγινε σε  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ξήρανσης, παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην ορυκτολογική σύσταση του τελικού προϊόντος.

### 5.1 Σύνθεση του νεσκεχονίτη με τη μέθοδο αντίδρασης του $MgCl_2$ με $CO_2$ και $NaHCO_3$

Η σύνθεση του νεσκεχονίτη πραγματοποιήθηκε διατηρώντας συνεχή ροή  $CO_2$  κατά την ανάμειξη των διαλυμάτων  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $NaHCO_3$ . Αρχικά προετοιμάστηκαν δυο διαλύματα των 500 ml, το ένα περιείχε 80g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και το δεύτερο 60g  $NaHCO_3$ . Το αέριο  $CO_2$  διοχετεύτηκε στη συνέχεια στο διάλυμα  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με πίεση  $P = 0,1$  kbar και υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση σε 1100 rpm. Ταυτόχρονα με τη χρήση ροομέτρου, διατηρήθηκε ελεγχόμενη και σταθερή ροή  $CO_2$  στο διάλυμα 5ml/s. Με τη χρήση περισταλτικής αντλίας προστέθηκε το διάλυμα  $NaHCO_3$  με ρυθμό 3ml/s. Το αέριο  $CO_2$  διοχετευόταν στο διάλυμα συνεχώς για 1 h και υπό ανάδευση. Μετά το πέρας 1h, το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 24 h, ώστε να καθιζάνει η καινούργια ορυκτή φάση του νεσκεχονίτη. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας η θερμοκρασία του διαλύματος διατηρήθηκε σταθερή σε  $T = 25^\circ C$ . Η χημική αντίδραση (6) που έλαβε χώρα ήταν :



Στη συνέχεια, ο νεσκεχονίτης διαχωρίστηκε από το διάλυμα με διήθηση με τη χρήση αντλίας κενού. Στη συνέχεια ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό για να αφαιρεθούν οποιοδήποτε άλατα ή προσμείξεις (που θα μπορούσαν να είχαν παραμείνει). Η υγρασία απομακρύνθηκε από το δείγμα τοποθετώντας το σε φούρνο στους  $T = 40^\circ C$  για 24 h.

### 5.2 Σύνθεση του νεσκεχονίτη με τη μέθοδο αντίδρασης του $MgCl_2$ με $CO_2$ και $NH_3$

Για την πειραματική διαδικασία λήφθηκε υπόψη η μέθοδος των Ferrini et al. (2009). Σε κωνική φιάλη προετοιμάστηκε διάλυμα 400ml με 40 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Στο διάλυμα  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με συνεχή ανάδευση διοχετεύτηκε αέριο  $CO_2$  και μέσω ροομέτρου ρυθμίστηκε ο ρυθμός παροχής στα 3ml/s. Για να ξεκινήσει η αντίδραση του  $MgCl_2$  με το  $CO_2$  προστέθηκε ένα δεύτερο διάλυμα αμμωνίας περιεκτικότητας 35%wt. μέσω περισταλτικής αντλίας με ρυθμό 10ml/min.

Ο ρόλος της αμμωνίας στην αντίδραση ήταν διπλός: i) αύξησε το pH σε αλκαλικές τιμές  $pH = 8,5-10$ , ii) μετά την αντίδραση μεταξύ  $MgCl_2$  και  $CO_2$ , αντέδρασε με το παραγόμενο HCl σχηματίζοντας το άλας  $NH_4Cl$ . Οι χημικές αντιδράσεις (7 και 8) που έλαβαν χώρα είναι οι εξής:

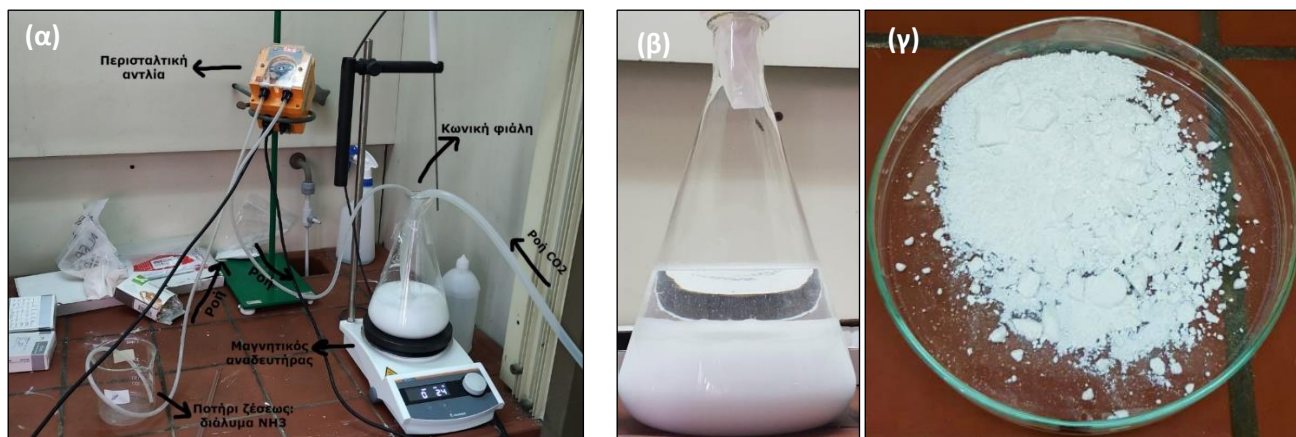




και



Το παραγόμενο υδροχλώριο (HCl) αντέδρασε με ένα ποσοστό της αμμωνίας με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή του (αντίδραση 8) και τη σύνθεση άλατος χλωριούχου αμμωνίου (NH<sub>4</sub>Cl). Η αντίδραση MgCl<sub>2</sub> με CO<sub>2</sub> παράγει 2 moles υδροχλωρικού οξέος (HCl) για κάθε 1 mol CO<sub>2</sub> (Ferrini et al., 2009). Καθώς χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) 32%wt., διατηρείται το pH βασικό, σε τιμή μεταξύ pH = 8,5-10. Ταυτόχρονα, η κρυστάλλωση και καθίζηση του νεσκεχονίτη λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα όσο το pH παραμένει σε αλκαλικές τιμές. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το τελικό διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για τουλάχιστον 24 h ώστε να κρυσταλλωθεί και να καθιζάνει πλήρως ο νεσκεχονίτης (Εικόνα 5.1). Στη συνέχεια, με τη χρήση αντλίας κενού διαχωρίστηκε το στερεό ίζημα από το υγρό, ενώ συγχρόνως ο νεσκεχονίτης ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Τέλος, ο νεσκεχονίτης ξηράνθηκε σε φούρνο στους T = 40°C για τουλάχιστον 24 h.



Εικόνα 5.1 (α) Πειραματική διάταξη για την αντίδραση CO<sub>2</sub> με MgCl<sub>2</sub> για το σχηματισμό νεσκεχονίτη και (β,γ) το τελικό προϊόν της αντίδρασης με CO<sub>2</sub>, ο νεσκεχονίτης

### 5.3 Στοιχειομετρική ανάλυση της αντίδρασης MgCl<sub>2</sub> με CO<sub>2</sub>

Θεωρητικά από 40,6 g MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, προκύπτουν 27,68 g νεσκεχονίτη. Πρακτικά, από την πειραματική διαδικασία έπειτα από το σύνολο 10 συνθέσεων, η ποσότητα του νεσκεχονίτη που σχηματίστηκε ήταν κατά μέσο όρο 27,50g, απόδοση πολύ κοντά στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς. Η ποσότητα των 0,18g χάνεται λόγω της έκπλυσης και της μεταφορά του υλικού σε ειδικά σκεύη για την ξήρανση στο φούρνο σε T = 40°C.

Το 43,48% της μάζας του νεσκεχονίτη αποτελείται από ανθρακική ρίζα, η οποία σχηματίζεται από το δεσμευόμενο CO<sub>2</sub> του διαλύματος. Από τα 27,5g νεσκεχονίτη που παρήχθησαν από τη αντίδραση MgCl<sub>2</sub> με CO<sub>2</sub>, τα 12g αποτελούν την CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Η CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> είναι προϊόν της αντίδρασης CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + 2 H<sup>+</sup> στο διάλυμα. Τα 12g CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> για να παραχθούν χρειάζονται 8,8g CO<sub>2</sub>. Οπότε τα 27,5g MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O απαιτούν 8,8g CO<sub>2</sub> (31,8% της μάζας του νεσκεχονίτη)<sup>1</sup>, τα οποία αντιστοιχούν σε όγκο 4,87lt ή 4870ml.

Συμπερασματικά, ο λόγος [Mg<sup>2+</sup>]/[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] στο διάλυμα είναι αυτός που καθορίζει την παραγόμενη ποσότητα του νεσκεχονίτη (Hanchen et al. 2008). Ως συνέπεια η ποσότητα του MgCl<sub>2</sub> στο διάλυμα καθορίζει και την ποσότητα δέσμησης αερίου CO<sub>2</sub>.

### 5.4 Αντιδράσεις σύνθεσης του νεσκεχονίτη με τη μέθοδο αντίδρασης του CO<sub>2</sub>

Η σύνθεση του νεσκεχονίτη περιγράφεται από την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων. Κατά τη διάλυση του CO<sub>2</sub> σε υδατικό διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω χημικές αντιδράσεις (9-13) (Morse & Mackenzie, 1990):



<sup>1</sup> Για να μετατρέψουμε τα 8,8g μάζας CO<sub>2</sub> σε όγκο (ml) σε 25°C θερμοκρασία και 1 atm πίεση, χρησιμοποιούμε την ακόλουθη εξίσωση:

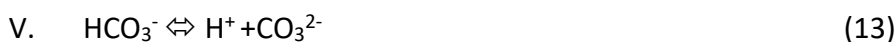
$$V = nRT/P \text{ (καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων)}$$

όπου "V" είναι ο όγκος του αερίου σε λίτρα (L), "n" είναι ο αριθμός των μορίων του αερίου, "R" είναι η σταθερά του αερίου (0,0821 L·atm/mol·K), "T" είναι η θερμοκρασία σε Kelvin (K) και P είναι η πίεση σε ατμόσφαιρες (atm). Η θερμοκρασία είναι 298,15 K και η πίεση είναι 1 atm, οπότε:

$$n = \text{μάζα (g)} / \text{μοριακή μάζα (g/mol)} = 8.76 \text{ g} / 44.01 \text{ g/mol} = 0.199 \text{ mol και}$$

$$V = (0,199 \text{ mol}) \times (0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}) \times (298,15 \text{ K}) / (1 \text{ atm}) = 4,87 \text{ L}$$

Επομένως, η ποσότητα CO<sub>2</sub> που απαιτείται από 27,5 γραμμάρια MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O είναι περίπου 8,8 γραμμάρια, η οποία αντιστοιχεί σε όγκο 4,87lt ή 4870ml.



Μόλις διοχετευτεί το  $\text{CO}_2$  στο υδατικό διάλυμα αρχίζουν και σχηματίζεται ανθρακικό οξύ (αντιδράσεις 9 και 10). Στη συνέχεια, το ανθρακικό οξύ διασπάται και σχηματίζει όξινα ανθρακικά ιόντα (αντίδραση 11). Το  $\text{CO}_2$  σε υδατικό διάλυμα μπορεί να σχηματίσει όξινα ανθρακικά ιόντα σύμφωνα με την αντίδραση (12). Οι αντιδράσεις (11-13) δείχνουν ότι το pH του διαλύματος με παρουσία ανθρακικών ενώσεων μειώνεται, δηλαδή γίνεται όξινο, καθώς στο διάλυμα απελευθερώνονται  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ ) (Morse & Mackenzie, 1990):

Η γενική χημική αντίδραση (14) που περιγράφει την αλληλεπίδραση  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  έχει ως εξής:



Η αντίδραση (14) περιγράφει τη διάλυση του  $\text{CO}_2$  σε ένα κλειστό σύστημα. Εξαρτώμενο από το pH το  $\text{CO}_2$  διαφεύγει από το σύστημα σύμφωνα με την αντίδραση (15):



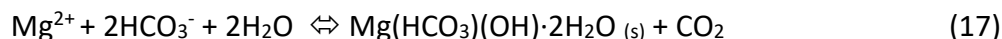
Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε  $\text{OH}^-$  που παραμένουν εν διαλύσει καθορίζουν το pH του διαλύματος και συνυπάρχουν στο διάλυμα με την όξινη ανθρακική ρίζα. Ο νεσκεχονίτης σχηματίζεται έπειτα από την ανάμειξη δύο διαλυμάτων το ένα πλούσιο σε  $\text{Mg}^{2+}$  και το άλλο πλούσιο σε  $\text{HCO}_3^-$  σύμφωνα με την αντίδραση (16) (Hänchen et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Hopkinson et al., 2012):



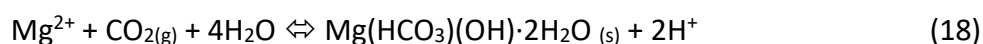
Από την παραπάνω αντίδραση λόγω της παρουσίας του  $\text{OH}^-$ , είναι προφανές ότι το pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στη διάλυση του  $\text{CO}_2$  στο διάλυμα. Ως αποτέλεσμα επηρεάζεται και η αντίδραση σχηματισμού του νεσκεχονίτη (Hänchen et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Hopkinson et al., 2012).

Αν σε εργαστηριακή κλίμακα θεωρηθεί το σύστημα αντίδρασης των δύο διαλυμάτων, όπου το ένα είναι πλούσιο σε  $\text{Mg}^{2+}$  και το άλλο περιέχει την ανθρακική ρίζα, ανοικτό τότε η χημική αντίδραση μεταξύ των διαλυμάτων περιγράφεται ως εξής

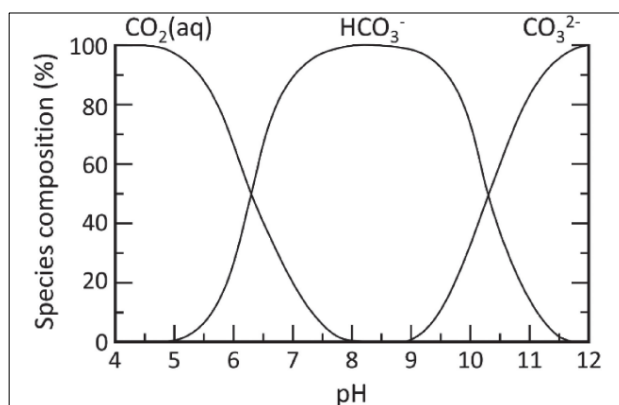
(αντίδραση 17) (Hänchen et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Hopkinson et al., 2012):



Ένα μέρος του  $\text{CO}_2$  αντιδρά εν διαλύσει σε μορφή όξινης ανθρακικής ρίζας, ενώ ένα άλλο μέρος του διαφεύγει σε μορφή αερίου από το σύστημα. Η κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη επιτυγχάνεται με τη δέσμευση ενός μορίου  $\text{CO}_2$  από ένα ιόν  $\text{Mg}^{2+}$ , όπως περιγράφεται στην παρακάτω αντίδραση (18) (Hänchen et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Hopkinson et al., 2012):



Στο σύστημα  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  τρεις διαφορετικές ανθρακικές ενώσεις δύνανται να σχηματιστούν (Εικόνα 5.2): Το ανθρακικό οξύ ( $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ), η όξινη ανθρακική ρίζα ( $\text{HCO}_3^{2-}$ ) και η ανθρακική ρίζα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Σε ένα σύστημα με συνεχή προσφορά  $\text{CO}_2$  το είδος της ανθρακικής ένωσης στο σύστημα επηρεάζεται μόνο από το pH (Marini, 2007).

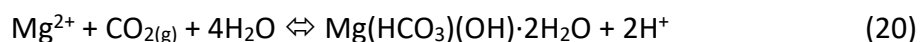


Εικόνα 5.2 Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων: ( $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ), ( $\text{HCO}_3^{2-}$ ) και ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) σε υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH του διαλύματος στο σύστημα  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Drever, 1997).

Σε πιο βασικές τιμές pH στο διάλυμα επικρατούν η όξινη ανθρακική και η ανθρακική ρίζα. Η συνεχόμενη προσφορά  $\text{CO}_2$  στο σύστημα, οδηγεί σε συνεχή μείωση του pH του συστήματος. Για να διατηρηθεί το pH του συστήματος σε επιθυμητά επίπεδα είναι αναγκαία η προσθήκη κάποιας βάσης στο διάλυμα - η οποία προσφέρει στο σύστημα τα απαραίτητα  $\text{OH}^-$  αυξάνοντας το pH του συστήματος  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  και τη διαλυτότητα του αερίου  $\text{CO}_2$  σύμφωνα με την αντίδραση (19):



Σύμφωνα με την αντίδραση (20), κατά την κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη, το pH μειώνεται, και το διάλυμα μεταβαίνει προς όξινο, με συνέπεια, λόγω του αμφίδρομου χαρακτήρα της αντίδρασης, να επαναδιαλύεται ο νεσκεχονίτης.

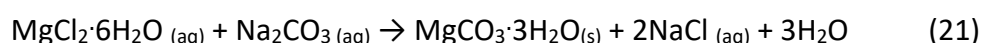


Επιπλέον, η διάλυση του νεσκεχονίτη θεωρητικά υποβοηθάται και από τη συνεχή προσφορά στο σύστημα  $\text{CO}_2$ , καθώς το pH μεταβαίνει σε όξινες τιμές. Για να αποφευχθεί αυτό, το pH πρέπει να διατηρείται σε αλκαλικές τιμές με την προσθήκη ενός βασικού διαλύματος το οποίο περιέχει  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ή  $\text{NH}_4$  (Hänchen et al., 2008, Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Hopkinson et al., 2012).

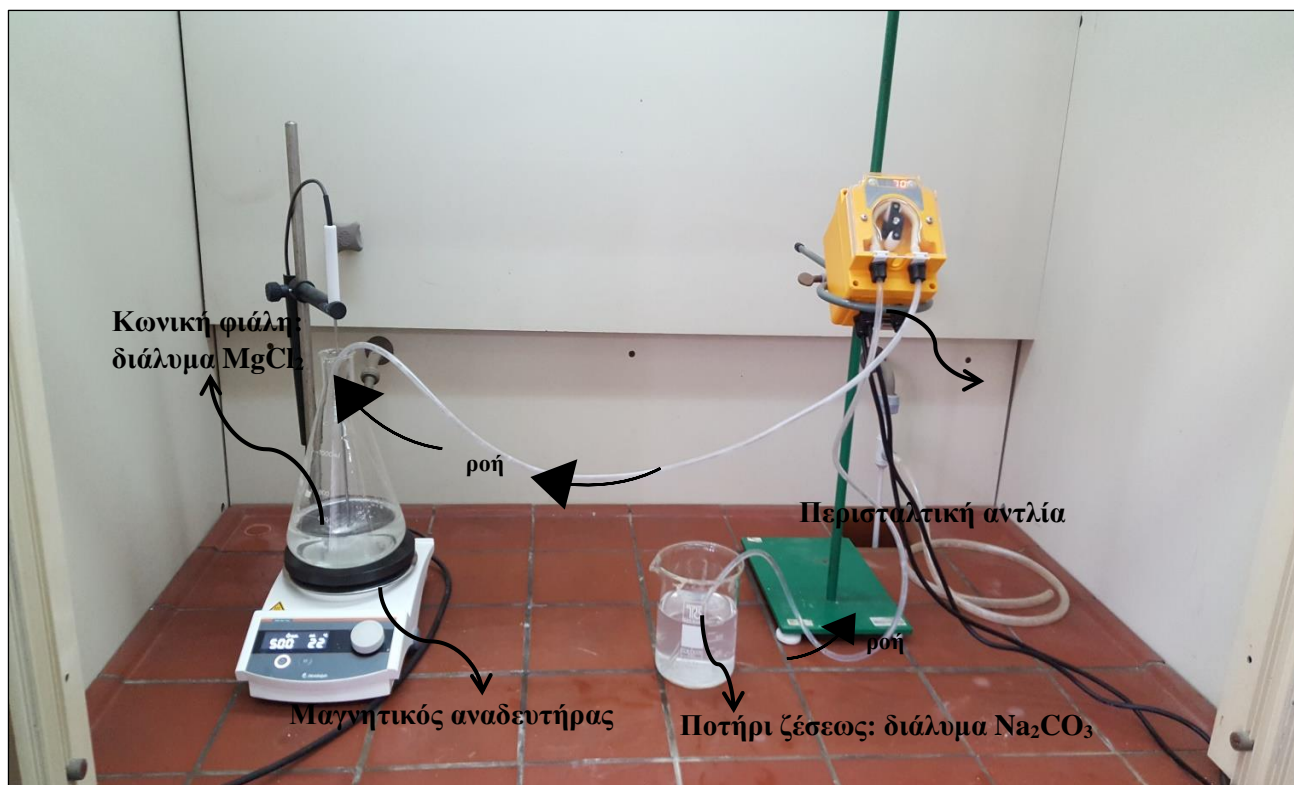
### 5.5 Σύνθεση του νεσκεχονίτη από την αντίδραση $\text{MgCl}_2$ με $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής, η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη πραγματοποιήθηκε και από υδατικά διαλύματα χλωριούχου μαγνησίου ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Η πειραματική διάταξη για τη σύνθεση μικροκρυσταλλικού νεσκεχονίτη, που προκύπτει, είναι απλή και αποδοτική.

Στο εργαστήριο, αρχικά, παρασκευάστηκαν δύο υδατικά διαλύματα. Για το σκοπό αυτό ζυγίστηκαν 40,6 g  $\text{MgCl}_2$  τα οποία τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως. Σε αυτό προστέθηκαν 400 ml απιονισμένο νερό. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα (Εικόνα 5.3) έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Ακόμη, ζυγίστηκαν 21,2g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  τα οποία τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και στο οποίο προστέθηκαν 400 ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  υποβλήθηκε σε ανάδευση, όπως και το διάλυμα του  $\text{MgCl}_2$ , μέχρι να γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα του  $\text{MgCl}_2$  μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη η οποία τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα. Για την ανάμειξη των δύο υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία (Εικόνα 5.3), μέσω της οποίας διοχετεύτηκε με ρυθμό 3 ml/min το διάλυμα του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στο διάλυμα του  $\text{MgCl}_2$  το οποίο βρίσκονταν σε συνεχή ανάδευση, οπότε τα δύο διαλύματα αναμείχθηκαν (Εικόνα 6.7). Η χημική αντίδραση που έλαβε ήταν η εξής (αντίδραση 21):

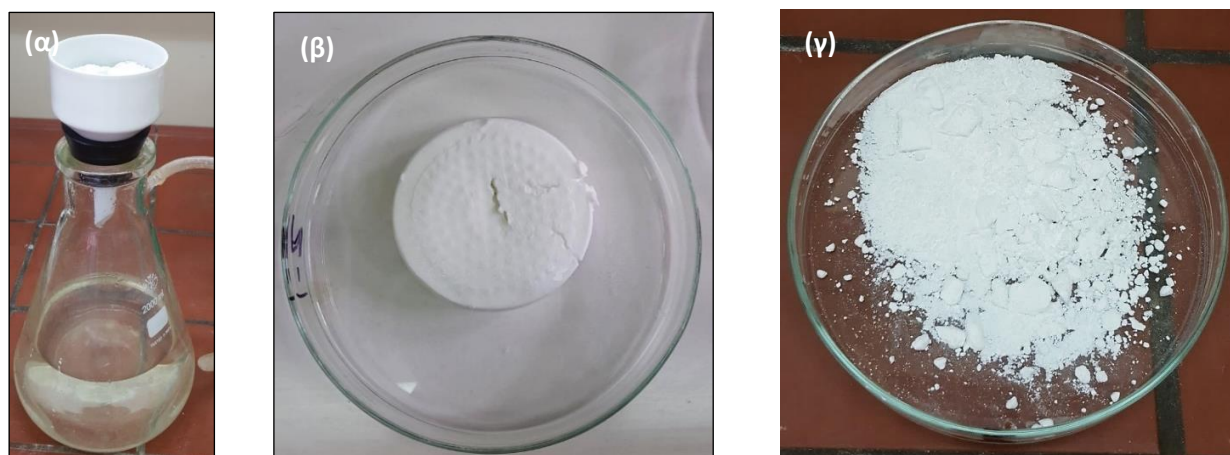


Κατά την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων καθιζάνει στον πυθμένα της κωνικής φιάλης ο νεσκεχονίτης. Μετά την ανάμειξη των δύο υδατικών διαλυμάτων η κωνική φιάλη αφέθηκε σε ηρεμία για τουλάχιστον 24 h.



Εικόνα 5.3 Πειραματική διάταξη σύνθεσης νεσκεχονίτη.

Για το διαχωρισμό του στερεού προϊόντος της αντίδρασης, δηλαδή του νεσκεχονίτη, από το υδατικό διάλυμα του χλωριούχου νατρίου ( $NaCl$ ) χρησιμοποιήθηκε διάταξη διήθησης με αντλία κενού (Εικόνα 5.4). Στο στόμιο κωνικής φιάλης προσαρμόστηκε φίλτρο στο οποίο τοποθετήθηκε διηθητικό χαρτί. Το διάλυμα του νεσκεχονίτη διηθήθηκε τμηματικά και ανά τακτά χρονικά διαστήματα και ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό. Τέλος, ο νεσκεχονίτης συλλέχθηκε (Εικόνα 5.4) και αφέθηκε για τουλάχιστον 24 h σε φούρνο στους  $T = 40^\circ C$  για να ξηραθεί.



Εικόνα 5.4 (α) Διάταξη διήθησης υδατικού διαλύματος, (β) ο συνθετικός νεσκεχονίτης αμέσως μετά τη διήθηση και (γ) ο συνθετικός νεσκεχονίτης μετά τη ξήρασή του.

### 5.6 Μηχανισμός κρυστάλλωσης του νεσκεχονίτη

Τα κατιόντα Mg έχουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα να ενυδατώνονται ακαριαία (Sayles & Fyfe, 1973, Deelman, 2001). Οι ένυδρες μορφές των ορυκτών φάσεων του Mg καταβυθίζονται πιο εύκολα από την άνυδρη μορφή του (μαγνησίτης). Η προτίμηση των  $Mg^{2+}$  να είναι πιο επιδεκτικά στην κρυστάλλωση ένυδρων ανθρακικών ορυκτών, δηλαδή φάσεων μικρής θερμοδυναμικής σταθερότητας, έχει αναφερθεί από τον Mullin (1993) ως κανόνας του Oswald. Το  $Mg^{2+}$  σε χαμηλές πειραματικές συνθήκες δημιουργεί ενυδατωμένες φάσεις, όπως ο νεσκεχονίτης. Με αλλαγή των θερμοδυναμικών συνθηκών (π.χ., αύξηση της θερμοκρασίας), το σύστημα από έντονα ενυδατωμένες φάσεις (π.χ., λανσφορδίτης) μεταβαίνει σε λιγότερο ενυδατωμένες (π.χ. υδρομαγνησίτης).

Τα ιόντα  $Mg^{2+}$ , καθώς ανήκουν στη δεύτερη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, χαρακτηρίζονται από ισχυρή ιοντική συμπεριφορά και δημιουργούν στρώματα από συνδεδεμένα δίπολα νερού (Bol et al., 1970, Burgess, 1978). Αυτή η υψηλή επιδεκτικότητα ενυδάτωσης των  $Mg^{2+}$  συμβαίνει λόγω της υψηλής φορτισμένης διεπιφάνειας τους (Christ & Hostetle, 1970).

Η ανθρακική ή όξινη ανθρακική ρίζα λόγω μεγάλης ιοντικής ακτίνας τους, τείνουν να προάγουν το σχηματισμό χημικών ενώσεων με το μαγνήσιο. Όπως αναφέρεται από τους Hanchen et al (2008), ο λόγος  $[Mg^{2+}]/[CO_3^{2-}]$  στο διάλυμα είναι αυτός που καθορίζει το ποσοστό νερού που είναι πιθανό να προσροφηθεί από τη σχηματιζόμενη ένωση και να ενδομηθεί στον κρύσταλλο.



Η διαδικασία ανάπτυξης και απόθεσης των κρυστάλλων οποιουδήποτε ορυκτού περιλαμβάνει 2 στάδια: i) το στάδιο της πυρηνοποίησης και ii) το στάδιο της ανάπτυξης του κρυστάλλου (Roques, 1996, Stumm & Morgan, 1996, Marini, 2007, Appelo & Postma, 2010, Klepetsanis et al., 1999). Αρχικά, το πρώτο στάδιο της ανάπτυξης του κρυστάλλου περιλαμβάνει την ανάπτυξη πυρήνων, οι οποίοι δημιουργούνται μόνο όταν το διάλυμα βρεθεί σε υπέρκορη κατάσταση στη φάση που τείνει να κρυσταλλωθεί. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τη δημιουργία των πυρήνων στο σύστημα δίνεται από την εξίσωση (1):

$$\Delta G_J = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}}, \quad (1),$$

όπου  $\Delta G_{\text{bulk}}$  (η ελεύθερη ενέργεια όγκου) είναι η ενέργεια που αποκτάται στον κρύσταλλο από τους δεσμούς των ιόντων ή των μορίων, ενώ η  $\Delta G_{\text{surf}}$  είναι η συνολική ελεύθερη ενέργεια ή η ενέργεια που χρειάζεται η επιφάνεια του κρυστάλλου για να αρχίσει να αναπτύσσεται.

Όταν το  $\Delta G_J$  της πυρηνοποίησης είναι  $> 0$ , τότε αναπτύσσεται ο κρύσταλλος. Όσο το διάλυμα από υπέρκορο μεταβαίνει σε κορεσμένο, το  $\Delta G_J$  τείνει προς το μηδέν. Επίσης, όσο πιο υπέρκορο είναι το διάλυμα τόσο μικρότεροι είναι οι αρχικοί πυρήνες και αναπτύσσονται γρηγορότερα. Από την άλλη όμως, όσο λιγότερο υπέρκορο είναι το διάλυμα τόσο οι πυρήνες που δημιουργούνται δύνανται να επαναδιαλυτοποιηθούν στο διάλυμα. Συνεπώς, η ανάπτυξη των κρυστάλλων εξαρτάται από τον κορεσμό του διαλύματος στη φάση κρυστάλλωσης.

Ο χρόνος ανάπτυξης του κρυστάλλου είναι ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για το σχηματισμό ενός πληθυσμού από σταθερούς πυρήνες του ορυκτού (Söhnel & Mullin, 1988). Ο χρόνος αυτός είναι ανάλογος με το βαθμό κορεσμού στο διάλυμα της φάσης που καταβυθίζεται (Koutsoukos & Kontoyannis, 1984, Xyla et al., 1991). Καθώς ο χρόνος ανάπτυξης αυξάνει, οι πολύ μικροί πυρήνες που δημιουργούνται επαναδιαλυτοποιούνται ανάλογα με τον κορεσμό ή τον υπερκορεσμό του διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μεγαλύτεροι χρόνοι ανάπτυξης να δίνουν μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων, ενώ μικρότεροι χρόνοι να δίνουν μεγαλύτερη κατανομή μεγέθους κρυστάλλων (Wang et al., 2008).

Ο χρόνος ανάπτυξης του κρυστάλλου εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ανάδευση ή μη του διαλύματος κατά το χρόνο ανάπτυξης κρυστάλλων (ανατάραξη επιφάνειας κρυστάλλωσης), την επιφάνεια στην οποία αποτίθενται οι κρύσταλλοι και



την παρουσία πρόσθετων χημικών ενώσεων στο διάλυμα (Roques, 1996). Η θερμοκρασία επηρεάζει το χρόνο ανάπτυξης των κρυστάλλων, ωστόσο η αύξηση της θερμοκρασίας σχετίζεται με τη μείωση του χρόνου καταβύθισης και κρυστάλλωσης του ορυκτού. Η θερμοκρασία αυξάνει την κινητικότητα των ατόμων, γεγονός που μεταφράζεται σε αναδιοργάνωση των ιόντων, με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του προϊόντος. Αυτό εργαστηριακά οδηγεί σε αναδιοργάνωση της κρυσταλλικής δομής του προϊόντος, άρα σε διαφορετικό προϊόν από το επιθυμητό (Appelo & Postma, 2010).

Καθώς μια αντίδραση λαμβάνει χώρα τα προϊόντα κρυστάλλωσης εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή στο σύστημα. Επιπλέον, το τελικό προϊόν κρυστάλλωσης εξαρτάται και από το βαθμό υπερκορεσμού του διαλύματος στα τελικά προϊόντα. Αυτό οφείλεται στο ότι στην αρχή δημιουργούνται άμορφοι πυρήνες μειώνοντας τον κορεσμό του διαλύματος στα συστατικά του (Söhnel & Mullin, 1988, Appelo & Postma, 2010). Οι Stumm & Morgan, (1996) απέδειξαν ότι ο βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος στα συστατικά του, προάγει την ποσότητα και την ομοιογένεια του τελικού προϊόντος.

Στην πειραματική διαδικασία σύνθεσης του νεσκεχονίτη, καθώς το διάλυμα αρχίζει να δημιουργεί άμορφους πυρήνες η περιεκτικότητα της όξινης ανθρακικής ρίζας και των  $Mg^{2+}$  μειώνονται στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η αναλογία 1:1 των δύο συστατικών στο διάλυμα. Αυτό συνεπάγεται την επαναδιαλυτοποίηση των πυρήνων στο διάλυμα ή την καταβύθιση ορυκτών φάσεων που περιέχουν σε μικρότερο ποσοστό τα κύρια συστατικά ( $\neq$  νεσκεχονίτη). Γι' αυτό το λόγο, είναι σημαντική η συνεχής προσφορά αερίου  $CO_2$  στο σύστημα  $MgO-CO_2-H_2O$  και  $Mg^{2+}$ .

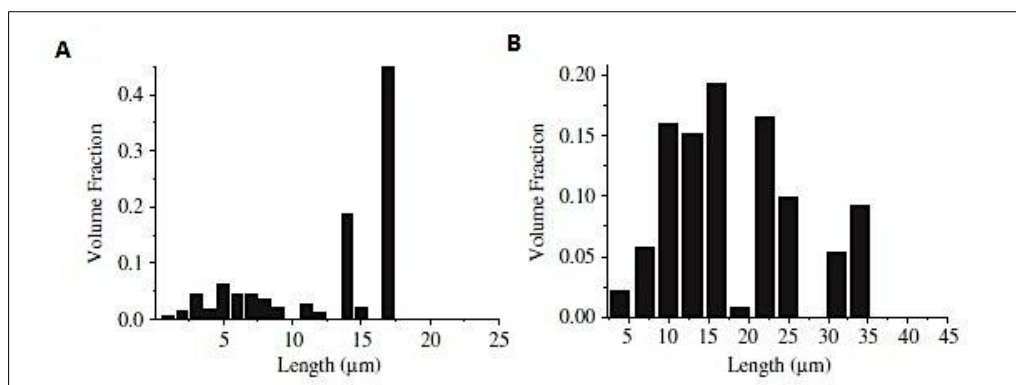
Με τον σχηματισμό ενός σταθερού πυρήνα, η κρυσταλλική δομή αρχίζει και αναπτύσσεται ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα. Ο πυρήνας αναπτύσσει κρυσταλλική δομή μόνο όταν συνεχίσει να τροφοδοτείται από κατιόντα  $Mg^{2+}$ . Η ανάπτυξη του κρυστάλλου πραγματοποιείται σε δύο διαδοχικά στάδια:

I. Μεταφορά κατιόντων και ανιόντων στις ελεύθερες επιφάνειες του κρυστάλλου (στάδιο ανάδευσης του διαλύματος), και

II. Μετέπειτα προσρόφηση των συστατικών του διαλύματος από τις ελεύθερες θέσεις που δημιουργούνται στον κρύσταλλο (Koutsoukos, 2010, Stumm & Morgan, 1996). Η ενσωμάτωση των συστατικών του διαλύματος στο πλέγμα της ορυκτής φάσης περιλαμβάνει διάσπαση και δημιουργία νέων δεσμών (Bethke, 1996). Εργαστηριακά όλα τα παραπάνω που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την ανάπτυξη των κρυστάλλων ελέγχονται με τη διαδικασία της ανάδευσης (Stumm & Morgan, 1996, Karpinski & Wey, 2002, Koutsoukos et al., 2007, Noiriel et al., 2012, Roques, 1996, Segen et al., 2012). Η ανάδευση εργαστηριακά αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του ορυκτού καθώς:

- I. επιταχύνεται ο σχηματισμός πυρήνων,
- II. αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης,
- III. αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων, και
- IV. επιτυγχάνεται γρήγορη επαναδιαλυτοποίηση πυρήνων μικρού μεγέθους, με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου κρυστάλλωσης του ορυκτού.

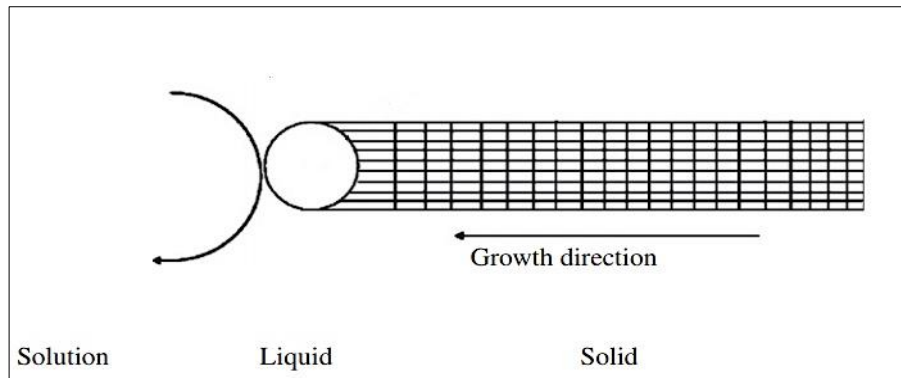
Με ελεγχόμενη και σταθερή ανάδευση είναι εφικτό να ελεγχθεί το μέγεθος και η ομοιογένεια των κρυστάλλων. Αυτό πρακτικά είναι σημαντικό αναφορικά με την ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής (Wang et al., 2008). Πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το μέγεθος των κρυστάλλων όσο και η κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη επηρεάζονται απόλυτα από την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος. Οι Wang et al. (2008) μελέτησαν σε εργαστηριακή κλίμακα την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Εικόνα 5.5):



Εικόνα 5.5 Ιστογράμματα κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του νεσκεχονίτη σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης A) 50rpm B) 400rpm (Wang et al., 2008)

Η ανάδευση του διαλύματος επηρεάζει το μέγεθος των κρυστάλλων, καθώς σε χαμηλότερες ταχύτητες ανάδευσης το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο από ότι σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Επιπλέον, αυξάνεται η κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων σε μεγαλύτερες ταχύτητες (Wang et al., 2008).

Οι κρύσταλλοι του νεσκεχονίτη είναι βελονοειδείς και αναπτύσσονται ακτινωτά γύρω από έναν πυρήνα δημιουργώντας τις λεγόμενες ροζέτες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων από την αντίδραση διαλυμάτων πραγματοποιείται με το μηχανισμό “ατμού-υγρού-στερεού” (vapor-liquid-solid mechanism) (Levitt, 1970). Βάσει του μηχανισμού “vapor-liquid-solid mechanism” έχουν προταθεί δύο νέα μοντέλα: α) αλληλεπίδραση “διαλύματος-υγρού-στερεού” (solution-liquid-solid mechanism, Trentler et al., 1995) και αλληλεπίδραση “στερεού-υγρού-στερεού” (solid-liquid-solid, Yu et al., 2001). Σύμφωνα με τους Wang et al. (2008) το μοντέλο το οποίο κυριαρχεί για την κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη είναι ο μηχανισμός “στερεού-υγρού-στερεού”. Διαπιστώθηκε, με πειραματικά δεδομένα ότι, με την προσθήκη  $Mg^{2+}$  σε διάλυμα που περιείχε όξινη ανθρακική ρίζα, οι κρύσταλλοι του νεσκεχονίτη αύξαναν το μέγεθός τους. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η καταβύθιση της ορυκτής φάσης του νεσκεχονίτη εξαρτάται από το βαθμό υπερκορεσμού του διαλύματος στα αρχικά συστατικά του. Το μοντέλο που πρότειναν οι Wang et al. (2008) με βάση τον μηχανισμό “στερεού-υγρού-στερεού” παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 5.6):



Εικόνα 5.6 Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου “διαλύματος-υγρού-στερεού” για την ανάπτυξη κρυστάλλων νεσκεχονίτη σύμφωνα με τους Wang et al. (2008).

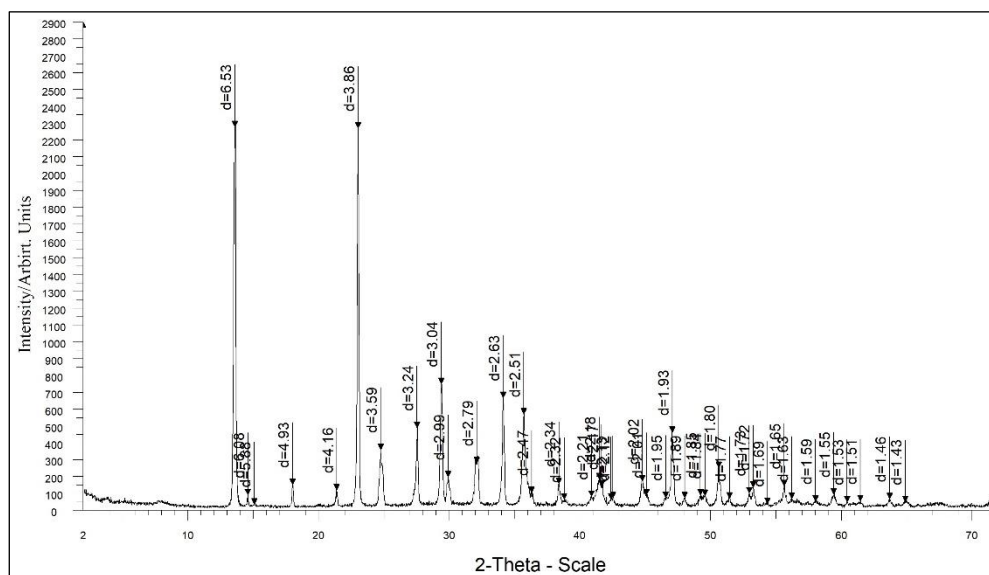
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6 η ανάπτυξη και η καταβύθιση του νεσκεχονίτη σε εργαστηριακή κλίμακα μπορεί να ελεγχθεί και να οδηγήσει στην ανάπτυξη επιθυμητής κοκκομετρίας και κατανομής των κρυστάλλων του.

## 6 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του νεσκεχονίτη

Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός του συνθετικού νεσκεχονίτη πραγματοποιήθηκε, κυρίως, με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Συμπληρωματικά, περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τη μορφή ανάπτυξης και τη δομή του, λήφθηκαν κατά τη μελέτη των δειγμάτων με στερεοσκόπιο, οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχομένης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM) με λήψη σημειακών φασμάτων περίθλασης “SAED” (Selected Area Electron Diffraction) .

### 6.1 Ορυκτολογικός προσδιορισμός του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ με $CO_2$ και $NaHCO_3$

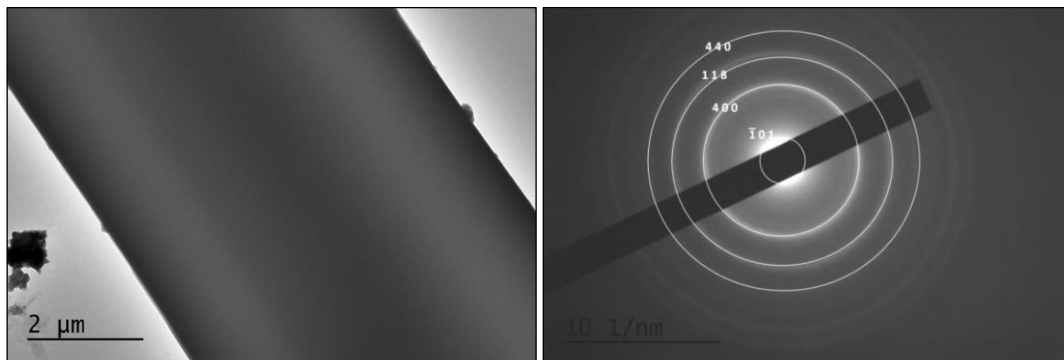
Η εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη με αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NaHCO_3$  ταυτοποιήθηκε έπειτα από την ανάλυσή του με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Το ακτινοδιάγραμμα XRD (Εικόνα 6.1) εμφάνισε χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης τα  $d= 6,53, 3,86, 3,04, 2,63, 2,51$  και  $1,92\text{\AA}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στους δείκτες Miller  $[\bar{1}01]$ ,  $[200]$ ,  $[\bar{2}11]$ ,  $[021]$ ,  $[\bar{3}01]$  και  $[400]$  (Stephan & McGillavry, 1972).



Εικόνα 6.1 Ακτινοδιάγραμμα XRD του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NaHCO_3$  (Skliros et al., 2017).

Η μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM, Εικόνα 6.2) επιβεβαίωσε την κρυσταλλικότητα του νεσκεχονίτη (Egerton, 2005). Στο

φάσμα SAED οι χαρακτηριστικοί κύκλοι περίθλασης που παρατηρήθηκαν αντιστοιχούσαν στα επίπεδα  $[\bar{1}01]$ ,  $[400]$ ,  $[118]$  και  $[440]$ . Κάθε δακτύλιος στο φάσμα SAED (Selected Area Electron Diffraction) δημιουργείται από το φαινόμενο Hall και αντιστοιχεί στις τιμές διαστήματος  $d$  μέσα στον κρύσταλλο. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε ένα συγκεκριμένο σύνολο δεικτών  $hkl$ , με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα περίθλασης (Egerton, 2005, American Mineralogy Crystal Structure Database, Stephan and McGillavry, 1972).

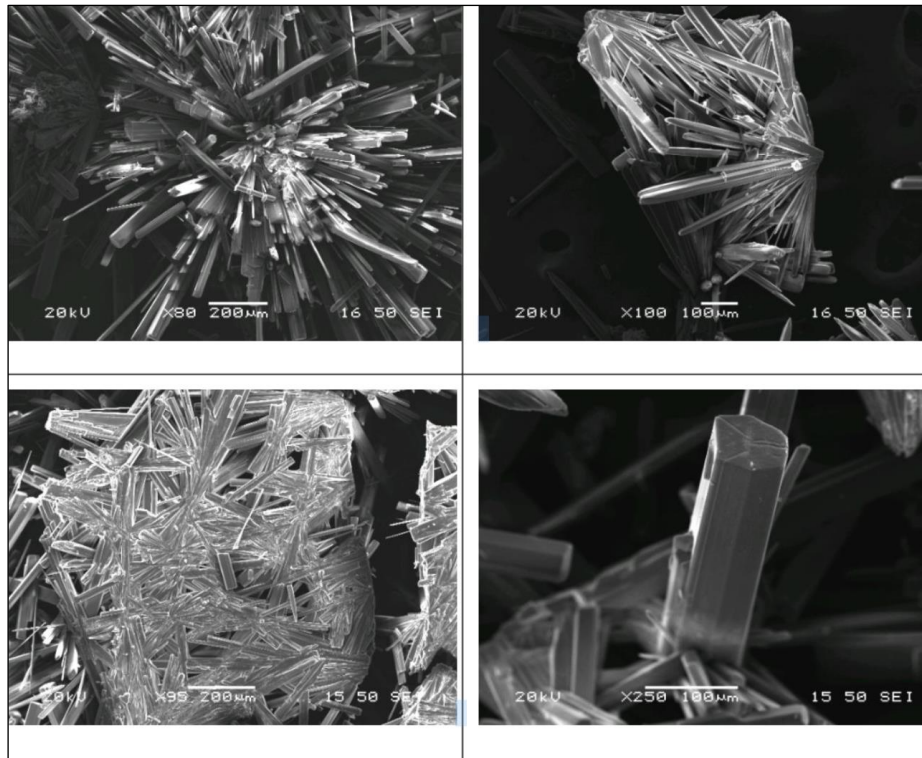


Εικόνα 6.2 Εικόνα TEM (αριστερά) και φάσμα SAED (Selected Area Electron Diffraction, δεξιά) του κρυστάλλου νεσκεχονίτη, το οποίο υποδεικνύει πλήρη κρυσταλλικότητα.

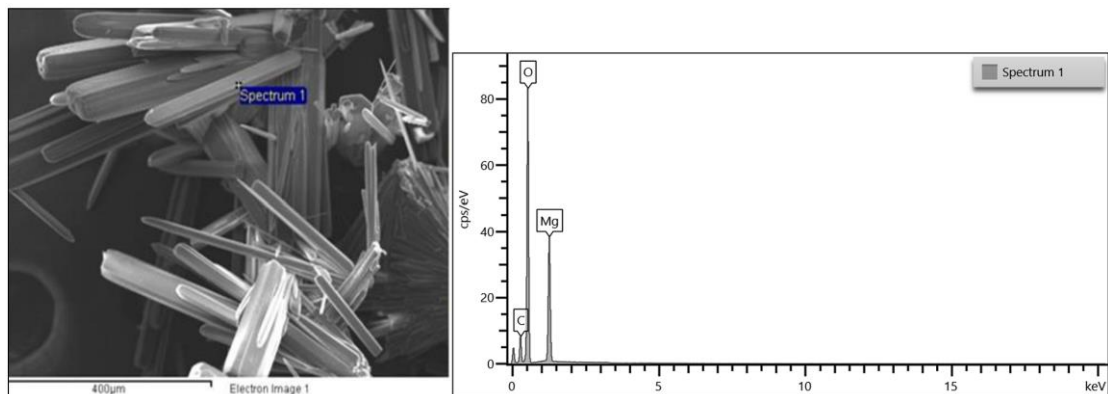
Η παρατήρηση του νεσκεχονίτη στο στερεοσκόπιο (Εικόνα 6.3) και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Εικόνα 6.4 και 6.5) έδειξε ότι αναπτύσσεται σε βελόνες συγκεντρικά γύρω από έναν πυρήνα δημιουργώντας δομές ροζέτας.



Εικόνα 6.3 Στερεοσκοπική εικόνα του συνθετικού νεσκεχονίτη, που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NaHCO_3$ .



Εικόνα 6.4 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NaHCO_3$ . Στις εικόνες φαίνεται ο νεσκεχονίτης να αναπτύσσεται σε βελόνες ακτινωτά γύρω από έναν πυρήνα δημιουργώντας δομές ροζέτας.

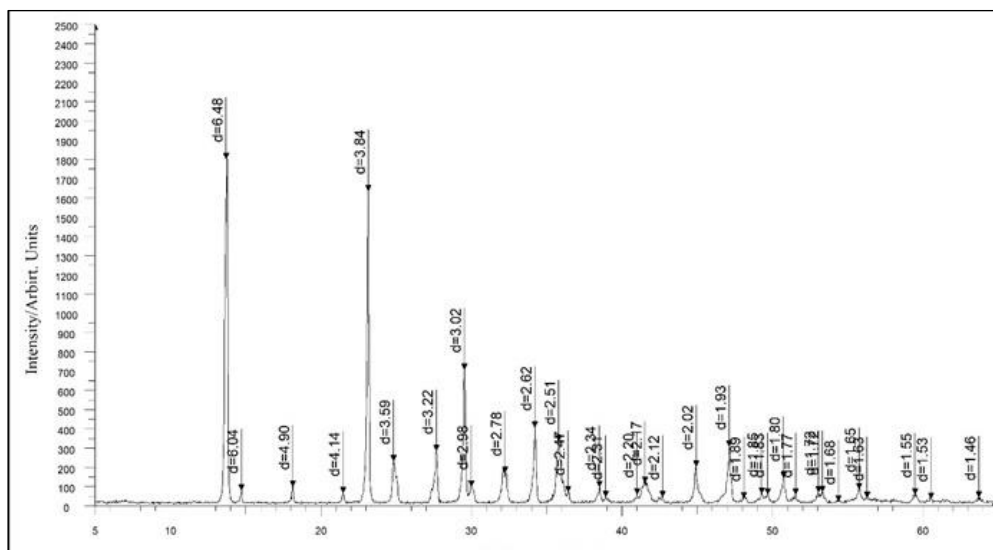


Εικόνα 6.5 Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών (EDS) του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NaHCO_3$ .



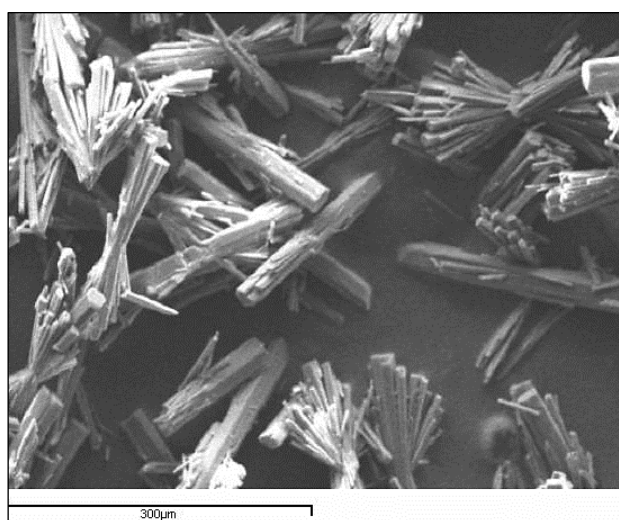
## 6.2 Ορυκτολογικός προσδιορισμός του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση του διαλύματος $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ με $CO_2$ και $NH_4$

Η αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NH_4$  που οδήγησε στη σύνθεση του νεσκεχονίτη επιβεβαιώθηκε μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD). Οι κύριες χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης που αναγνωρίστηκαν ήταν στα  $d = 6,42, 3,82, 3,01, 2,61, 2,49$  και  $1,92 \text{ \AA}$  (Εικόνα 6.6), οι οποίες αντιστοιχούν στους δείκτες Miller  $[\bar{1}01]$ ,  $[200]$ ,  $[\bar{2}11]$ ,  $[021]$ ,  $[\bar{3}01]$  and  $[400]$  (Stephan & MacGillavry, 1972).



Εικόνα 6.6 Ακτινοδιάγραμμα XRD του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NH_4$

Ο παραγόμενος νεσκεχονίτης είχε ακτινωτή ανάπτυξη συγκεντρικά γύρω από έναν πυρήνα δημιουργώντας μια δομή ροζέτας (Εικόνα 6.7).

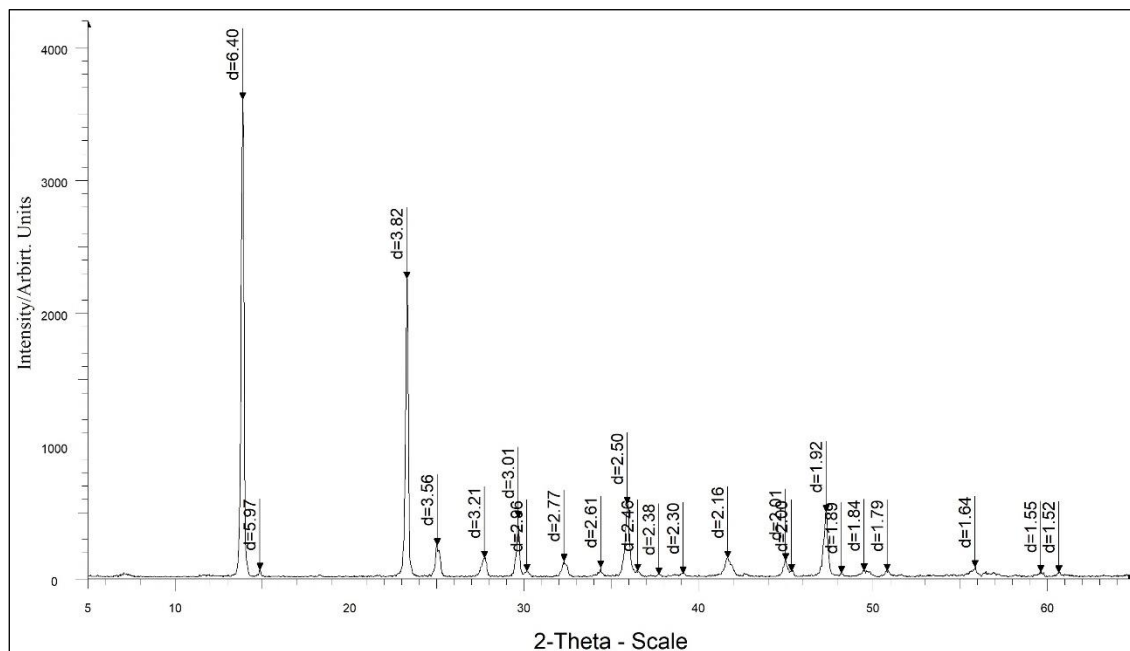


Εικόνα 6.7 Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση διαλύματος  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με  $CO_2$  και  $NH_4$ .



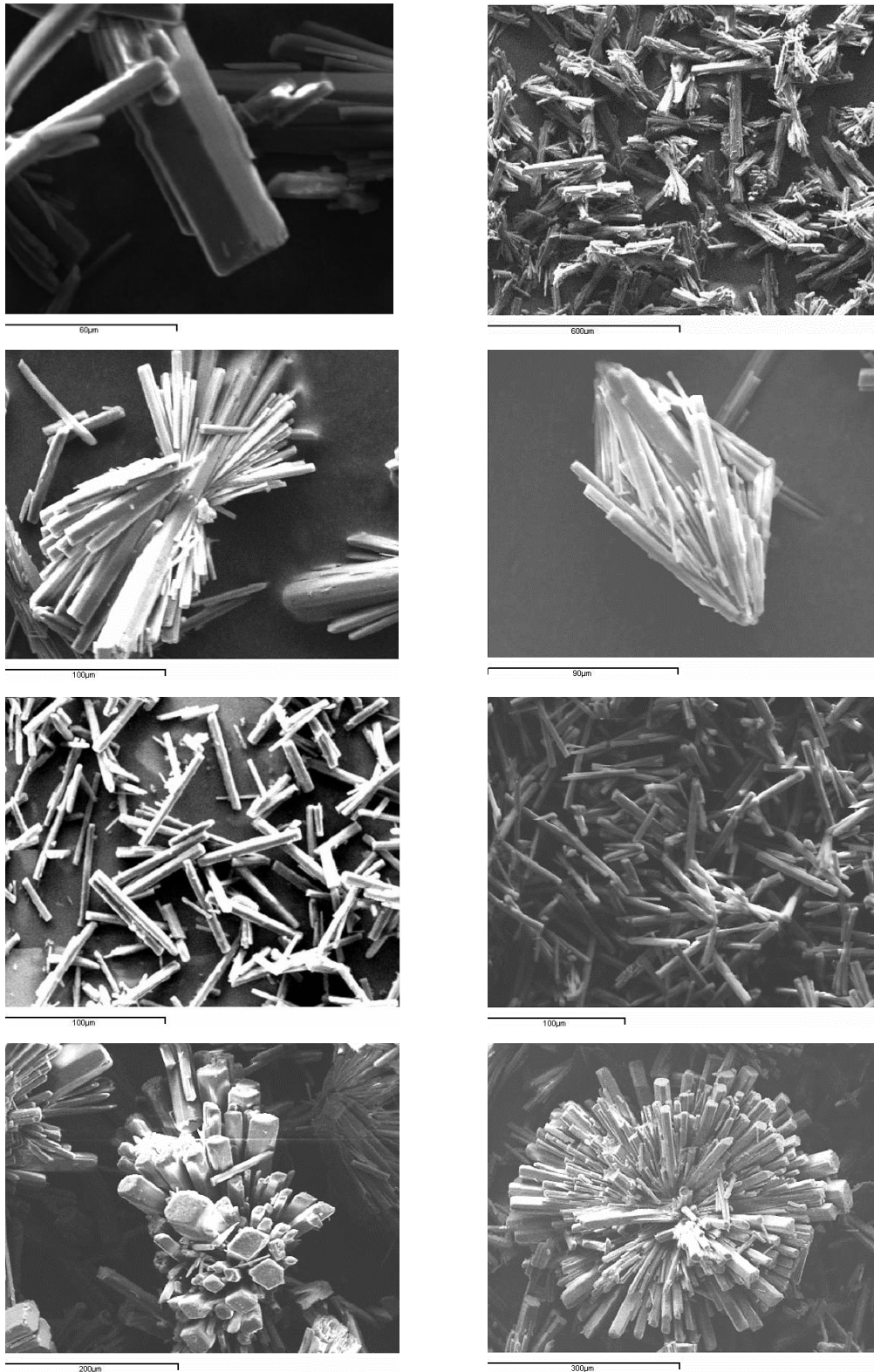
### 6.3 Ορυκτολογικός προσδιορισμός του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση $MgCl_2$ με $Na_2CO_3$

Οι περισσότερες συνθέσεις νεσκεχονίτη πραγματοποιήθηκαν με την αντίδραση  $MgCl_2$  με  $Na_2CO_3$ . Το προϊόν κάθε σύνθεσης εξετάστηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Στην Εικόνα 6.8, δίνεται χαρακτηριστικό ακτινοδιάγραμμα XRD με τις κύριες χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης στα  $d = 6.4$ ,  $3.82$ ,  $3.01$ ,  $2.5$  και  $1.92\text{\AA}$ .



Εικόνα 6.8 Ακτινοδιάγραμμα XRD του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Na_2CO_3$ .

Η μελέτη του νεσκεχονίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 6.9) έδειξε πως ο νεσκεχονίτης δημιουργεί επιμήκεις, πρισματικούς κρυστάλλους ακτινωτά γύρω από έναν πυρήνα, οι οποίοι δημιουργούν και διαμορφώνουν δομές ροζέτας. Οι δομές αυτές δημιουργούνται όταν οι κρύσταλλοι ξεκινούν να αναπτύσσονται από ένα κοινό σημείο προς όλες τις κατευθύνσεις, δημιουργώντας μια συγκεντρική δομή η οποία θυμίζει ρόδο.



Εικόνα 6.9 Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων του παραγόμενου νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Na_2CO_3$ , όπου διακρίνονται οι ροζέτες που σχηματίζει ο νεσκεχονίτης κατά την κρυστάλλωσή του.

#### 6.4 Μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής του συνθετικού νεσκεχονίτη από την αντίδραση $MgCl_2$ με $Na_2CO_3$

Η κοκκομετρική κατανομή του συνθετικού νεσκεχονίτη μελετήθηκε σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης και το χρόνο ανάπτυξης των κρυστάλλων. Ο χρόνος ανάπτυξης/γήρανσης του κρυστάλλου εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες (Roques, 1996):

- I. Τη θερμοκρασία,
- II. την ανάδευση ή μη του διαλύματος κατά το χρόνο ανάπτυξης κρυστάλλων (γνωστή και ως ανατάραξη επιφάνειας κρυστάλλωσης),
- III. την επιφάνεια εναπόθεσης των κρυστάλλων και την παρουσία πρόσθετων χημικών ενώσεων στο διάλυμα.

Η σύνθεση του νεσκεχονίτη πραγματοποιήθηκε βάσει της αντίδρασης  $MgCl_2$  με  $Na_2CO_3$ . Οι παράμετροι που διαφοροποιήθηκαν ήταν ο χρόνος ηρεμίας και ο χρόνος ανάδευσης μετά την κατανάλωση των δύο διαλυμάτων.

Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των εξής τριών διαφορετικών δειγμάτων:

NQ\_kl: Μετά την ολοκλήρωση της ανάμειξης των δύο αντιδρώντων, το διάλυμα παρέμεινε για 1 h σε ανάδευση στο μαγνητικό αναδευτήρα. Μετά από χρόνο 24 h το διάλυμα διηθήθηκε, ο νεσκεχονίτης ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε  $T = 40^\circ C$ .

NQ\_km: Μετά την ολοκλήρωση της ανάμειξης των δύο αντιδρώντων, το διάλυμα παρέμεινε για 1 h, επίσης, σε ανάδευση στο μαγνητικό αναδευτήρα. Σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα έμεινε σε ηρεμία για 48 h, έπειτα διηθήθηκε, ο νεσκεχονίτης ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε  $T = 40^\circ C$ .

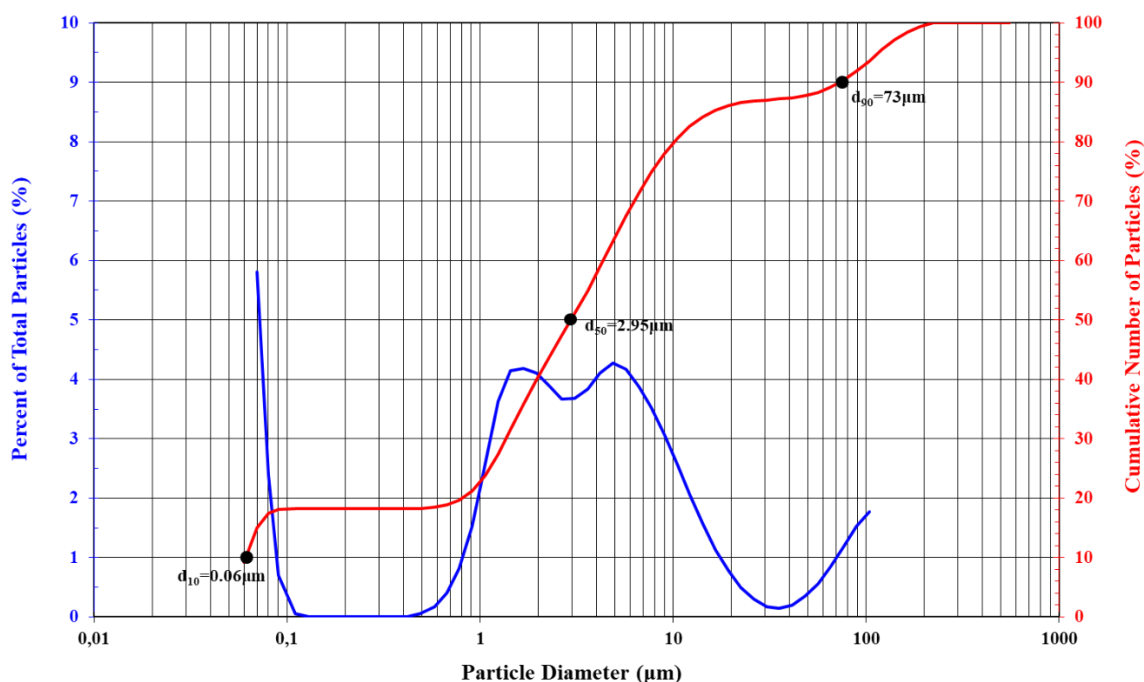
NQ\_kh: Μετά την ανάμειξη των δύο αντιδρώντων, το διάλυμα δεν αναδεύτηκε όπως στις προηγούμενες δυο συνθέσεις, αλλά παρέμεινε σε ηρεμία για 72 h. Μετά το πέρας των 72 h το διάλυμα διηθήθηκε, ο νεσκεχονίτης ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε  $T = 40^\circ C$ .

Παρατηρήθηκε ότι σε χρόνο μεγαλύτερο των 72 h, στο διάλυμα αρχίζει και η κρυστάλλωση  $NaCl$ , καθώς το διάλυμα είναι κορεσμένο σε αυτό (βλ. αντιδράσεις σύνθεσης Κεφ.4 Υποκ. 4.5). Αποτέλεσμα αυτού είναι η δυσκολία στην ανάκτηση

καθαρού νεσκεχονίτη, καθώς και η διατάραξη του pH, η οποία οδηγεί σε αλλαγή της ορυκτολογίας του τελικού προϊόντος (δεν μελετήθηκε περαιτέρω).

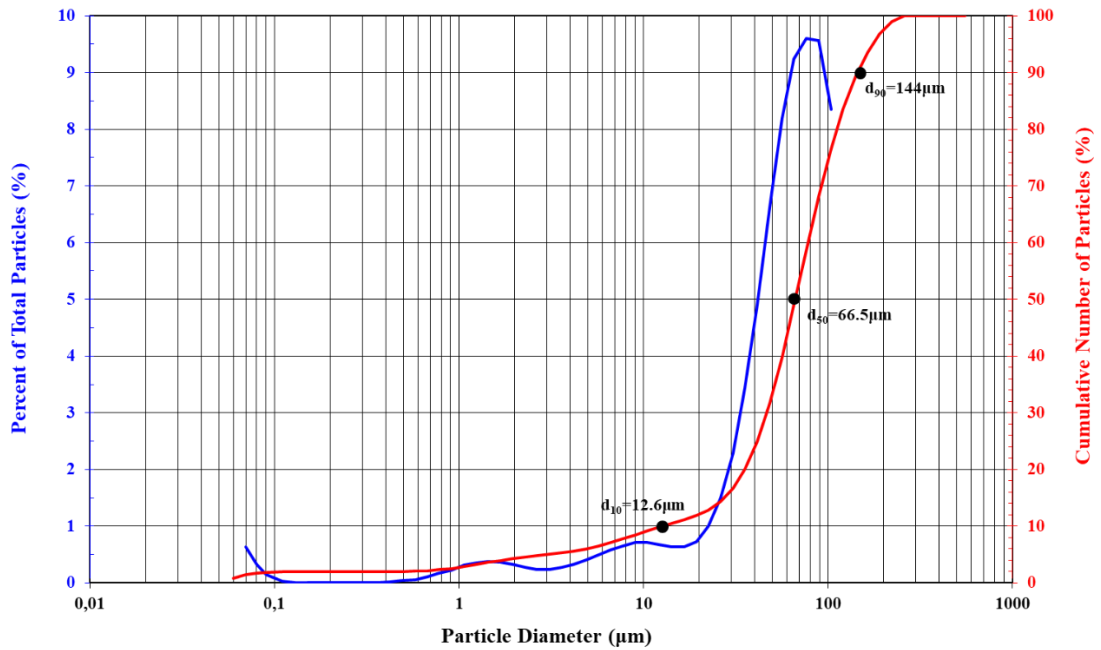
Οι αναλύσεις και στα τρία δείγματα επιβεβαίωσαν τη σύνθεση καθαρού νεσκεχονίτη. Οι κρύσταλλοί του ήταν ευδιάκριτοι κάτω από το στερεοσκόπιο και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Με το αναλυτικό όργανο του οίκου Malvern Panalytical μοντέλου Mastersizer 3000 προσδιορίστηκε η κοκκομετρική κατανομή του νεσκεχονίτη στα τρία δείγματα. Στις Εικόνες 6.10-6.14, δίνονται οι αθροιστικές κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων.

NQ\_kl: Νεσκεχονίτης ο οποίος παρέμεινε 24 h σε ηρεμία πριν τον διαχωρισμό του από το διάλυμα.



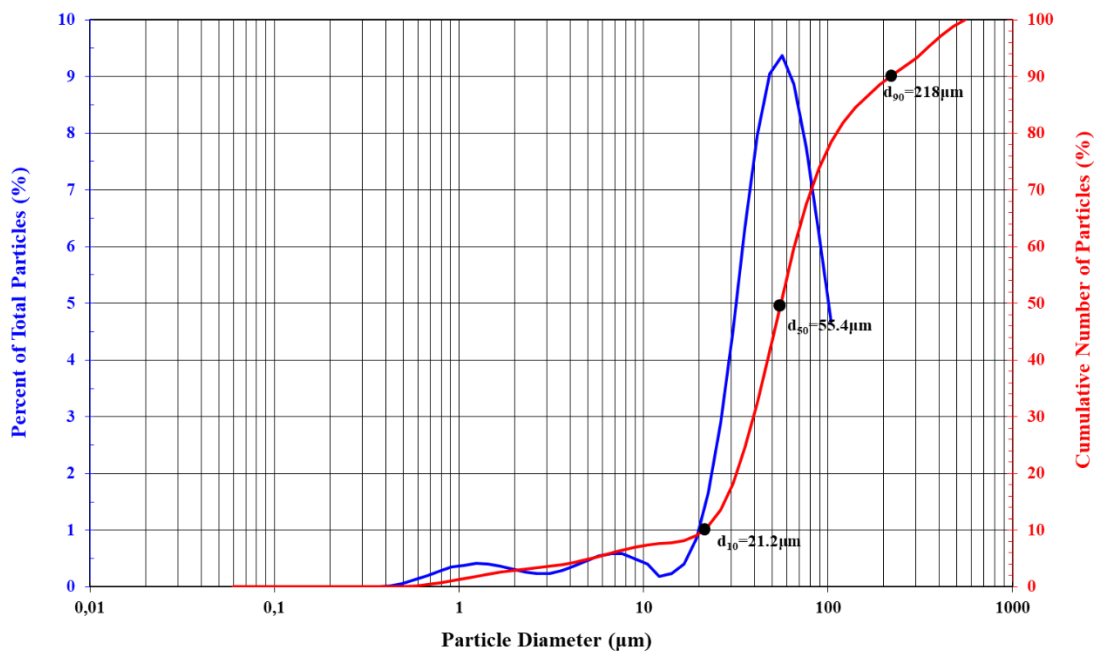
Εικόνα 6.10 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του NQ\_kl

NQ\_km: Νεσκεχονίτης ο οποίος παρέμεινε 48 h σε ηρεμία πριν τον διαχωρισμό του από το διάλυμα.



Εικόνα 6.11 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του NQ<sub>km</sub>

NQ<sub>kh</sub>: Νεσκεchonίτης ο οποίος παρέμεινε 72 h σε ηρεμία πριν τον διαχωρισμό του από το διάλυμα.



Εικόνα 6.12 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη κατανομής μεγέθους κρυστάλλων του NQ<sub>kh</sub>.

Αναφορικά με τα δείγματα NQ\_kl και NQ\_km, οι κοκκομετρικές καμπύλες υποδεικνύουν ομογενή κατανομή των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη σε σχέση με το NQ\_kh με εμφανώς μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων στο NQ\_kl. Σύμφωνα με τους Wang et al., (2008), η κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων καθορίζεται και από την ταχύτητα ανάδευσης, κάτι το οποίο δεν μελετήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Όσον αφορά το NQ\_kh η καμπύλη δείχνει ότι το μέγεθος των κρυστάλλων ήταν μεγαλύτερο από τα άλλα δυο δείγματα, αλλά επίσης και ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των κρυστάλλων του συγκεντρώνεται στα 70 - 100 μm.

Με βάση τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής κατανομής των δειγμάτων προκύπτουν τα εξής:

Στο NQ\_kl το 10% των κρυστάλλων είχε μέγεθος μικρότερο 0,06 μm, το 50% μικρότερο από 2,95 μm και το 90% μικρότερο από 73 μm,

Στο NQ\_km το 10% των κρυστάλλων του είχε μέγεθος μικρότερο από 12,6 μm, το 50% μικρότερο από 66,5 μm και το 90% μικρότερο από 144 μm, και

Στο NQ\_kh το 10% των κρυστάλλων είχε μέγεθος μικρότερο 21,2 μm, το 50% μικρότερο από 55,4 μm και το 90% μικρότερο από 218 μm.

Ο χρόνος ηρεμίας που παραμένει το διάλυμα ώστε να καταβυθιστεί ο νεσκεχονίτης και έπειτα να διαχωριστεί με τη βοήθεια της αντλίας κενού, φαίνεται να επηρεάζει θετικά το μέγεθος των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη (μεγαλύτεροι κρύσταλλοι), αλλά αρνητικά ως προς την κατανομή τους (μειωμένη ομογένεια της κοκκομετρικής κατανομής των κρυστάλλων). Το συγκεκριμένο συμπέρασμα προστίθεται στα ως τώρα δεδομένα που υπάρχουν σχετικά με τη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Προηγουμένως, είχε μελετηθεί μόνο η σχέση του μεγέθους των κρυστάλλων με την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος Wang et al. (2008).

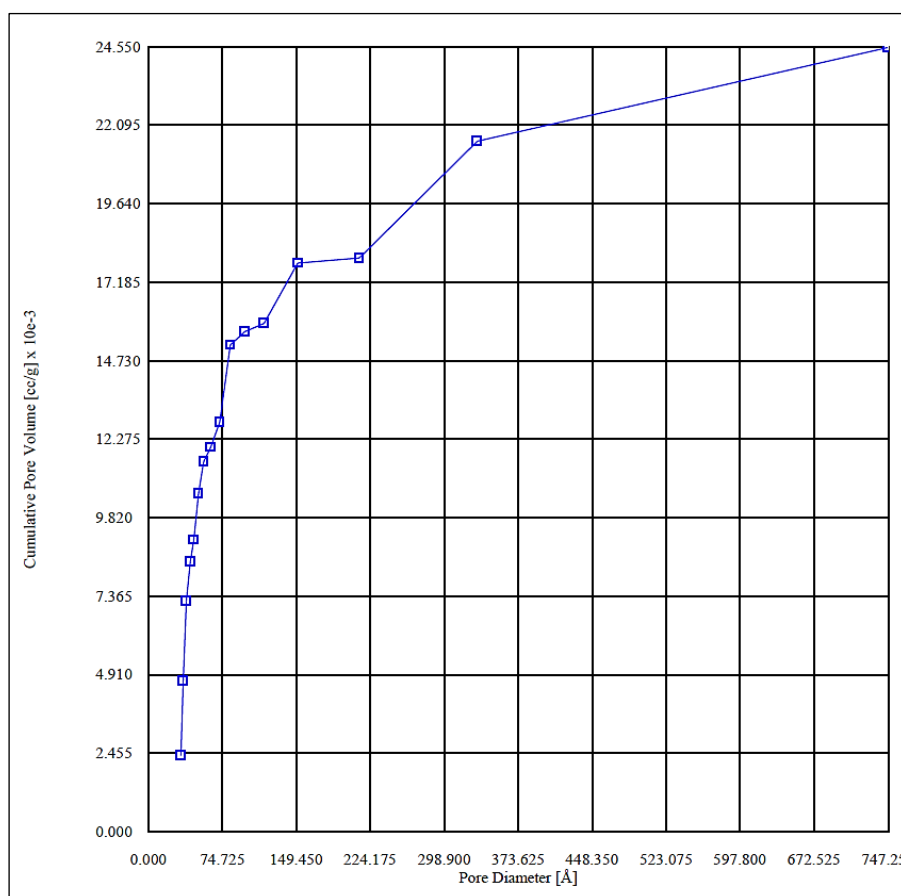
Σε αυτό το σημείο τονίζεται ότι το NQ\_kl ήταν αυτό που αποτέλεσε το κύριο συστατικό των κονιαμάτων στο Κεφάλαιο 7. Τα χαρακτηριστικά που λήφθηκαν υπόψη στην επιλογή του ήταν:

- i) η ομοιογενής κατανομή των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη, και
- ii) το χαμηλό κοκκομετρικό μέγεθος κρυστάλλων

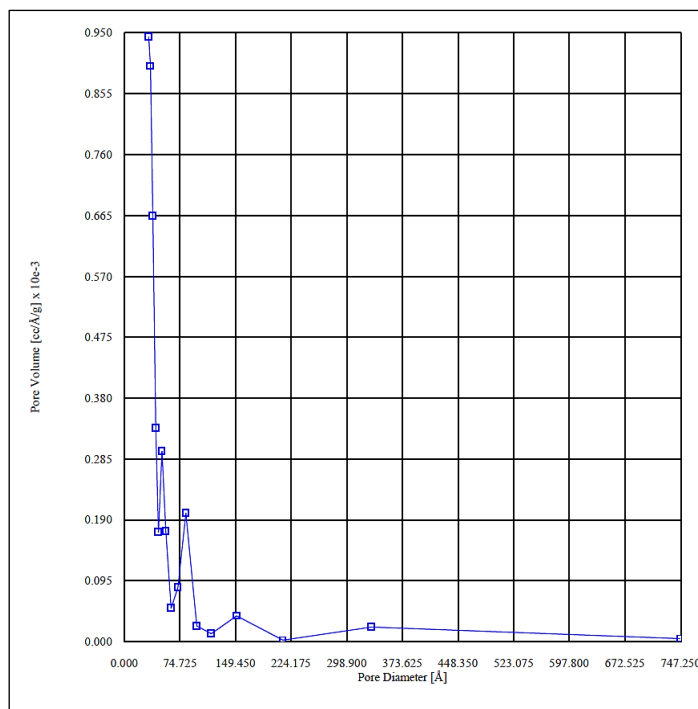
### 6.5 Φυσικός χαρακτηρισμός της ειδικής επιφάνειας και των πόρων του νεσκεχονίτη (Δείγμα NQ\_kl).

Με την αναλυτική μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller method) υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του νεσκεχονίτη. Για την ανάλυση BET χρησιμοποιήθηκε ο συνθετικός νεσκεχονίτης που προέκυψε από την αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Na_2CO_3$ .

Η ειδική επιφάνεια του νεσκεχονίτη υπολογίστηκε  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$  με τη συνολική επιφάνεια των πόρων στην κυψελίδα να είναι  $0,8 \text{ m}^2$ . Η μέγιστη διάμετρος πόρου που μετρήθηκε δεν ήταν μεγαλύτερη των  $750\text{\AA}$ , ενώ η μέση τιμή της διαμέτρου των πόρων υπολογίστηκε στα  $48,124\text{\AA}$ . Ο συνολικός όγκος του ενεργού πορώδους ήταν  $0,00587\text{cc/g}$ .



Εικόνα 6.13 Αθροιστική καμπύλη της κατανομής της διαμέτρου των πόρων του συνθετικού νεσκεχονίτη που προέκυψε από την αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Na_2CO_3$



Εικόνα 6.14 Κατανομή του όγκου που καταλαμβάνουν οι πόροι στον νεσκεχονίτη που προέκυψε από την αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Na_2CO_3$ .

Η μελέτη του μεγέθους των πόρων και της ειδικής επιφάνειας του νεσκεχονίτη συνέβαλαν στην περαιτέρω κατανόηση της υδραυλικής συμπεριφοράς του.

Δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για την ειδική επιφάνεια του νεσκεχονίτη, εκτός από τους Rodríguez-Macías et al. (2021) οι οποίοι ανέφεραν για νεσκεχονίτη, που προέκυψε με δέσμευση  $CO_2$  σε υπερκρίσιμη κατάσταση (supercritical), ειδική επιφάνεια  $70,4 \text{ m}^2/\text{g}$  και μέσο όρο μεγέθους πόρων  $10\text{Å}$ . Εντούτοις το  $CO_2$  σε υπερκρίσιμη κατάσταση, διατηρείται μόνο μέσα σε αυτόκλειστο σύστημα. Με το άνοιγμα του αυτόκλειστου συστήματος πραγματοποιείται απότομη πτώση της πίεσης, απότομη διαφυγή  $CO_2$ , και μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός που είναι πιθανό να επηρεάζει μηχανικά τη δομή του νεσκεχονίτη.

## 6.6 Υπολογισμός της ενθαλπίας και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης $Mg^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O$

Για την κατανόηση των αντιδράσεων σύνθεσης του νεσκεχονίτη, στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της ενθαλπίας και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης  $Mg^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O$ .



Η γενική μορφή της αντίδρασης (17) βάσει της οποίας υπολογίστηκε η ενθαλπία και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τον σχηματισμό του νεσκεχονίτη είναι η παρακάτω:



*Ενθαλπία αντίδρασης*

Η ενθαλπία της αντίδρασης ( $\Delta H_r^0$ ) υπολογίζεται από τις ενθαλπίες των προϊόντων  $\Sigma(v \times \Delta H_f^0)$  μείον των αντιδρώντων  $\Sigma(v \times \Delta H_f^0)$ , όπως περιγράφεται από την εξίσωση (4):

$$\Delta H_r^0 = \Sigma(v \times \Delta H_f^0)_\text{Π} - \Sigma(v \times \Delta H_f^0)_\text{Α} \quad (4)$$

Όποτε ο υπολογισμός της ενθαλπίας για το σχηματισμό του νεσκεχονίτη στους  $T = 25^\circ\text{C}$ , έχει ως εξής:

$$\Delta H_r^0 = \{\Delta H_f^0(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O (s)})\} - \{\Delta H_f^0(\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) + 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})})\}$$

$$\Delta H_r^0 = -1977,26 - (-466,85 - 393,51 - 3 \times 241,81) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^0 = -391,47 \text{ kJ/mol.}$$

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών και επειδή η ενθαλπία του συστήματος είναι αρνητική συμπεραίνεται ότι η αντίδραση για τον σχηματισμό του νεσκεχονίτη είναι εξώθερμη.

*Ελεύθερη ενέργεια Gibbs*

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G_r^0$ ) της αντίδρασης υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (εξίσωση 5):

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(\text{Π}) - \Delta G_f^0(\text{Α}) \quad (5)$$

$$\Delta G_r^0 = \{\Delta G_f^0(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})})\} - \{\Delta G_f^0(\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}) + \Delta G_f^0(\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) + 3 \cdot \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})})\}$$

$$\Delta G_r^0 = -1723,75 - (-454,8 - 527,90 - 3 \cdot 228,57) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^0 = -51,34 \text{ kJ/mol.}$$

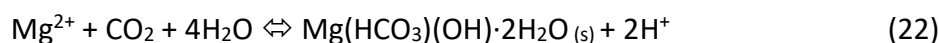
Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης είναι αρνητική οπότε συμπεραίνεται ότι η αντίδραση (17) για το σχηματισμό του νεσκεχονίτη είναι αυθόρμητη και ο σχηματισμός και η απόθεση των κρυστάλλων ξεκινά άμεσα.

## 6.7 Δείκτης κορεσμού των ιόντων μαγνησίου

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHREEQC (Charlton & Parkhurst, 2011, Parkhurst & Arpele, 2013) υπολογίστηκε ο δείκτης κορεσμού καταβύθισης ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε χαμηλές συνθήκες πίεσης ( $P = 1 \text{ atm}$ ) και θερμοκρασίας ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

σύμφωνα με τα πειραματικά βιβλιογραφικά δεδομένα που προϋπάρχουν. Ορίζοντας συγκεκριμένη αρχική ποσότητα ιόντων  $Mg^{2+}$  στο σύστημα, (1400mg/L) και θεωρώντας συνεχή προσφορά  $CO_2$  στο διάλυμα, υπολογίστηκαν οι δείκτες κορεσμού καταβύθισης διαφόρων ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε διαφορετικές τιμές pH.

Σημαντικός παράγοντας για την κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη με αντίδραση  $MgCl_2$  με  $CO_2$  είναι η περιεκτικότητα των αντιδρώντων διαλυμάτων σε ιόντα  $Mg^{2+}$ . Υποθέτοντας ότι η προσφορά  $CO_2$  στο σύστημα είναι συνεχής και με σταθερές τις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και pH -κατά τη διάρκεια της αντίδρασης- η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε  $Mg^{2+}$  είναι αυτή που καθορίζει την κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη. Η χημική αντίδραση δίνεται από την εξίσωση (22):



Η αναλογία των ιόντων  $Mg^{2+}$  είναι 1 προς 1, ενώ η κρυστάλλωση του νεσκεχονίτη συμβαίνει μέχρι  $T = 40^\circ C$ . Ο δείκτης κορεσμού του διαλύματος δίνεται από την εξίσωση (3):

$$SI = \log(IAP/K) \quad (6),$$

Όπου IAP είναι το γινόμενο αντιδραστικότητας των ιόντων  $Mg^{2+}$  και  $CO_2$ , ενώ K είναι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Για τιμές του δείκτη κορεσμού  $SI > 0$  το διάλυμα θεωρείται υπέρκορο και ο νεσκεχονίτης κρυσταλλώνεται και καταβυθίζεται στο διάλυμα, για τιμές του  $SI = 0$  τα διαλύματα βρίσκονται σε ισορροπία και πρακτικά δεν καταβυθίζεται νεσκεχονίτης από το διάλυμα, ενώ για τιμές του  $SI < 0$  το διάλυμα είναι ακόρεστο σε ιόντα μαγνησίου οπότε και δεν προβλέπεται καταβύθιση νεσκεχονίτη.

Πίνακας 6.1: Δείκτες κορεσμού καταβύθισης ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε διάφορα pH χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHREEQC.

Όνομασία Ορυκτού	Χημικός τύπος	pH 7		pH 8		pH 9		pH 10		Log K
		SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	
Artinite	MgCO <sub>3</sub> :Mg(OH) <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	-3.96	5.64			1.75	11.35	3.94	13.54	9.6
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	-4.6	12.25	-2.62	14.22	-0.69	16.15	1.15	18	16.84
Hydromagnesite	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	-5.42	-14.18	0.61	-8.15	5.73	-3.04	8.94	0.18	-8.77
Lansfordite	MgCO <sub>3</sub> :5H <sub>2</sub> O	-1.12	3.72	-0.11	4.73	0.69	5.53	1.03	5.87	4.84
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	0.85	-6.61	1.87	-5.59	2.66	-4.8	3.01	-4.45	-7.46
Nesquehonite	MgCO <sub>3</sub> :3H <sub>2</sub> O	-1.94	-6.61	-0.93	-5.6	-0.13	-4.8	0.21	-4.46	-4.67
Όνομασία Ορυκτού	Χημικός τύπος	pH 11		pH 12		pH 13		pH 14		Log K
		SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	
Artinite	MgCO <sub>3</sub> :Mg(OH) <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	5.88	15.48	7.48	17.08	8.12	17.72	7.26	16.86	9.6
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	3.05	19.89	4.79	21.63	6.12	22.96	7.11	23.95	16.84
Hydromagnesite	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	11.01	2.25	12.19	3.43	10.76	2	4.58	-4.18	-8.77
Lansfordite	MgCO <sub>3</sub> :5H <sub>2</sub> O	1.07	5.91	0.93	5.77	0.23	5.07	-1.66	3.18	4.84
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	3.05	-4.41	2.91	-4.55	2.22	-5.24	0.45	-7.01	-7.46
Nesquehonite	MgCO <sub>3</sub> :3H <sub>2</sub> O	0.26	-4.41	0.12	-4.55	-0.58	-5.25	-2.42	-7.09	-4.67

Πίνακας 6.2: Δείκτες κορεσμού καταβύθισης ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε διάφορα pH χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHREEQC.

Όνομασία ορυκτού	Χημικός τύπος	pH 9		pH 9.1		pH 9.2		pH 9.3		pH 9.4		pH 9.5		Log K
		SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	
Artinite	MgCO <sub>3</sub> :Mg(OH) <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	1.75	11.35	2	11.6	2.23	11.83	2.46	12.06	2.69	12.29	2.9	12.5	9.6
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	-0.69	16.15	-0.51	16.34	-0.32	16.52	-0.14	16.71	0.05	16.89	0.23	17.07	16.84
Hydromagnesite	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	5.73	-3.04	6.14	-2.62	6.53	-2.23	6.9	-1.87	7.24	-1.52	7.57	-1.2	-8.77
Lansfordite	MgCO <sub>3</sub> :5H <sub>2</sub> O	0.69	5.53	0.74	5.59	0.8	5.64	0.84	5.68	0.88	5.72	0.92	5.76	4.84
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	2.66	-4.8	2.72	-4.74	2.77	-4.69	2.82	-4.64	2.86	-4.6	2.89	-4.57	-7.46
Nesquehonite	MgCO <sub>3</sub> :3H <sub>2</sub> O	-0.13	-4.8	-0.07	-4.74	-0.02	-4.69	0.02	-4.65	0.06	-4.61	0.1	-4.57	-4.67
Όνομασία ορυκτού	Χημικός τύπος	pH 9.6		pH 9.7		pH 9.8		pH 9.9		pH 10		Log K		
		SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP	SI	Log IAP			
Artinite	MgCO <sub>3</sub> :Mg(OH) <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	3.12	12.72	3.33	12.93	3.54	13.14	3.74	13.34	3.94	13.54		9.6	
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.41	17.26	0.6	17.44	0.78	17.63	0.97	17.81	1.15	18		16.84	
Hydromagnesite	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	7.87	-0.89	8.16	-0.6	8.44	-0.33	8.7	-0.07	8.94	0.18		-8.77	
Lansfordite	MgCO <sub>3</sub> :5H <sub>2</sub> O	0.95	5.79	0.97	5.81	1	5.84	1.01	5.86	1.03	5.87		4.84	
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	2.92	-4.54	2.95	-4.51	2.97	-4.49	2.99	-4.47	3.01	-4.45		-7.46	
Nesquehonite	MgCO <sub>3</sub> :3H <sub>2</sub> O	0.13	-4.54	0.16	-4.51	0.18	-4.49	0.2	-4.47	0.21	-4.46		-4.67	

Με βάση τους δείκτες κορεσμού καταβύθισης ορυκτών φάσεων του μαγνησίου σε διάφορα pH χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHREEQC (Πίνακες 6.1 και 6.2) διαπιστώνεται ότι ο νεσκεχονίτης καταβυθίζεται ως ορυκτολογική φάση στο σύστημα MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O μεταξύ pH = 9,3-10. Για την καταβύθιση του νεσκεχονίτη, όπως έχει προαναφερθεί απαιτείται SI > 0.

Σε pH του 9,3 που αρχίζει η καταβύθιση στο σύστημα κυριαρχεί η όξινη ανθρακική ρίζα (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Εικόνα 5.2, Κεφ.5, Υποκ. 5.4). Φαίνεται λοιπόν ότι το pH του συστήματος παίζει σημαντικό ρόλο στην καταβύθιση της ορυκτής φάσης του νεσκεχονίτη.

Οι συνθήκες σχηματισμού νεσκεχονίτη εργαστηριακά ή και σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι σχετικά χαμηλού κόστους. Οι απαιτούμενες συνθήκες είναι: i) σταθερές θερμοκρασίες T ≤ 40°C, ii) ατμοσφαιρική πίεση και iii) pH ≥ 9,3 (ελαφρώς

βασικό), γεγονός που πρακτικά σημαίνει μικρό ενεργειακό κόστος (Soong et al., 2004, Druckenmiller & Maroto-Valer, 2005, Ferrini et al., 2009).

## 7 Ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη

Ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη αναφέρεται στη βιβλιογραφία είτε ως

I.  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Genth & Penfield, 1890, Giester et al., 2000), είτε ως

II.  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011, Hopkinson et al., 2012, Skliros et al., 2019) .

Με την αναφορά του νεσκεχονίτη με το χημικό τύπο  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , υποδηλώνεται στη δομή του η παρουσία  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{OH}^-$ . Η ανάλυση νεσκεχονίτη με τις μεθόδους της φασματοσκοπίας Raman και της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) επιβεβαίωσε την παρουσία  $\text{OH}^-$  στη δομή του (Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011, Moore et al., 2015). Ωστόσο, η παρουσία  $\text{HCO}_3^-$  παραμένει αμφισβητήσιμη (White, 1971, Stephan & MacGillavry, 1972, Giester et al., 2000, Kloprogge et al., 2003, Coleyshaw et al., 2003b).

Για τις δύο ισομερείς μορφές του νεσκεχονίτη που έχουν προταθεί ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), το pH του διαλύματος αντίδρασης αναφέρεται να είναι ο βασικός παράγοντας ο οποίος καθορίζει την παρουσία της όξινης ανθρακική ρίζας και των υδροξυλίων (Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011, Jauffret et al., 2015).

Ο προσδιορισμός του χημικού τύπου του νεσκεχονίτη είναι σημαντικός για την μετέπειτα μελέτη και ανάπτυξη μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση το νεσκεχονίτη. Η παρουσία ένυδρων ανθρακικών του Mg προωθεί την περαιτέρω ενυδάτωση του MgO σε βρουσίτη (Vlassopoulos, 2007). Η πλήρης κατανόηση του μηχανισμού ενυδάτωσης του MgO, προϋποθέτει τον πλήρη χαρακτηρισμό των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο παρόν κεφάλαιο, νεσκεχονίτης θερμικά επεξεργασμένος σε διάφορες θερμοκρασίες μελετήθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman σε συνδυασμό με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) με στόχο την καλύτερη προσέγγιση του χημικού τύπου του.

### 7.1 Σύνθεση νεσκεχονίτη

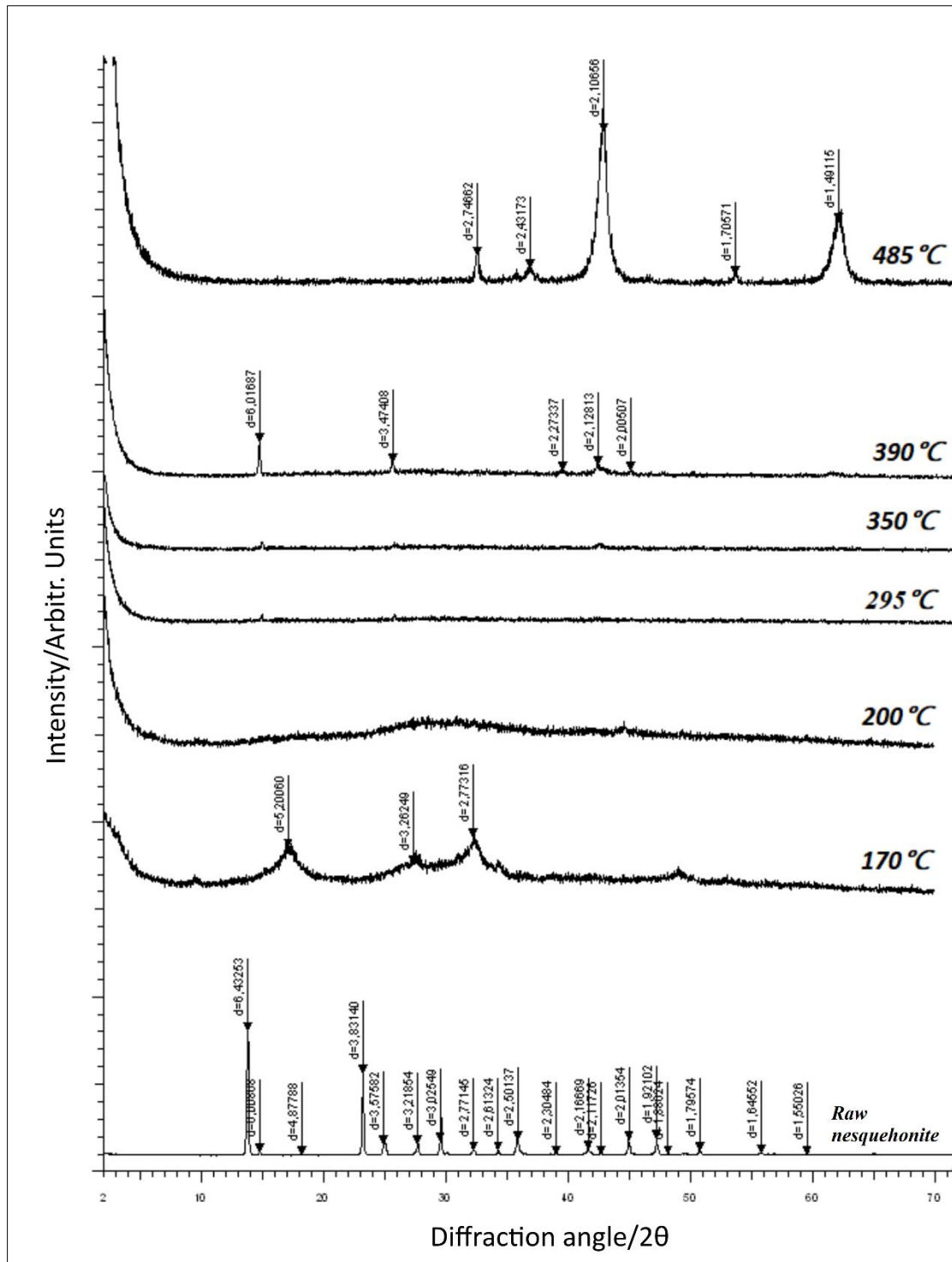
Ο συνθετικός νεσκεχονίτης, του οποίου μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά, παράχθηκε από την ανάμειξη διαλύματος 40,6 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με διάλυμα 21,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Kloprogge et al., 2003, βλ. Κεφ. 6 , Υποκ. 6.3).

## 7.2 Πειραματική διαδικασία θερμικής ανάλυσης του νεσκεχονίτη

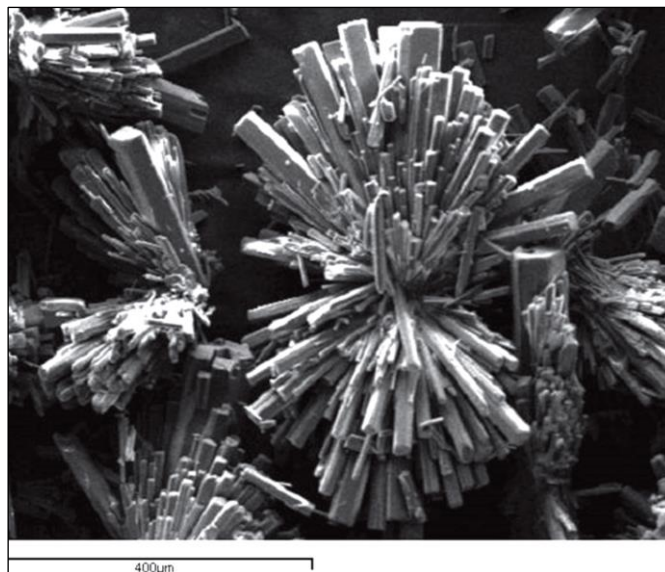
Για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς του νεσκεχονίτη, πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία του ορυκτού σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (CARBOLITE). Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν 170, 200, 295, 350 και 390 °C, έπειτα από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της μελέτης του συνθετικού νεσκεχονίτη με διαφορική θερμική ανάλυση (TG/DTG/DTA) και συγκεκριμένα των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών. Στη συνέχεια, το προϊόν έψησης σε κάθε θερμοκρασία μελετήθηκε ως προς τις νέες φάσεις που δημιουργήθηκαν, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman, της φασματομετρίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) και της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Οι συνθήκες ανάλυσης για την κάθε μέθοδο δίνονται στο Κεφάλαιο 5.

## 7.3 Θερμική ανάλυση του νεσκεχονίτη

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) στον αρχικό συνθετικό νεσκεχονίτη έδειξε ότι πρόκειται για καθαρή ορυκτολογική φάση (Εικόνα 7.1). Ταυτόχρονα, η μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) έδειξε ότι ο νεσκεχονίτης έχει βελονοειδή μορφή, με τις βελόνες να αναπτύσσονται ακτινωτά γύρω από έναν πυρήνα δημιουργώντας μια δομή ροζέτας (Εικόνα 7.2).



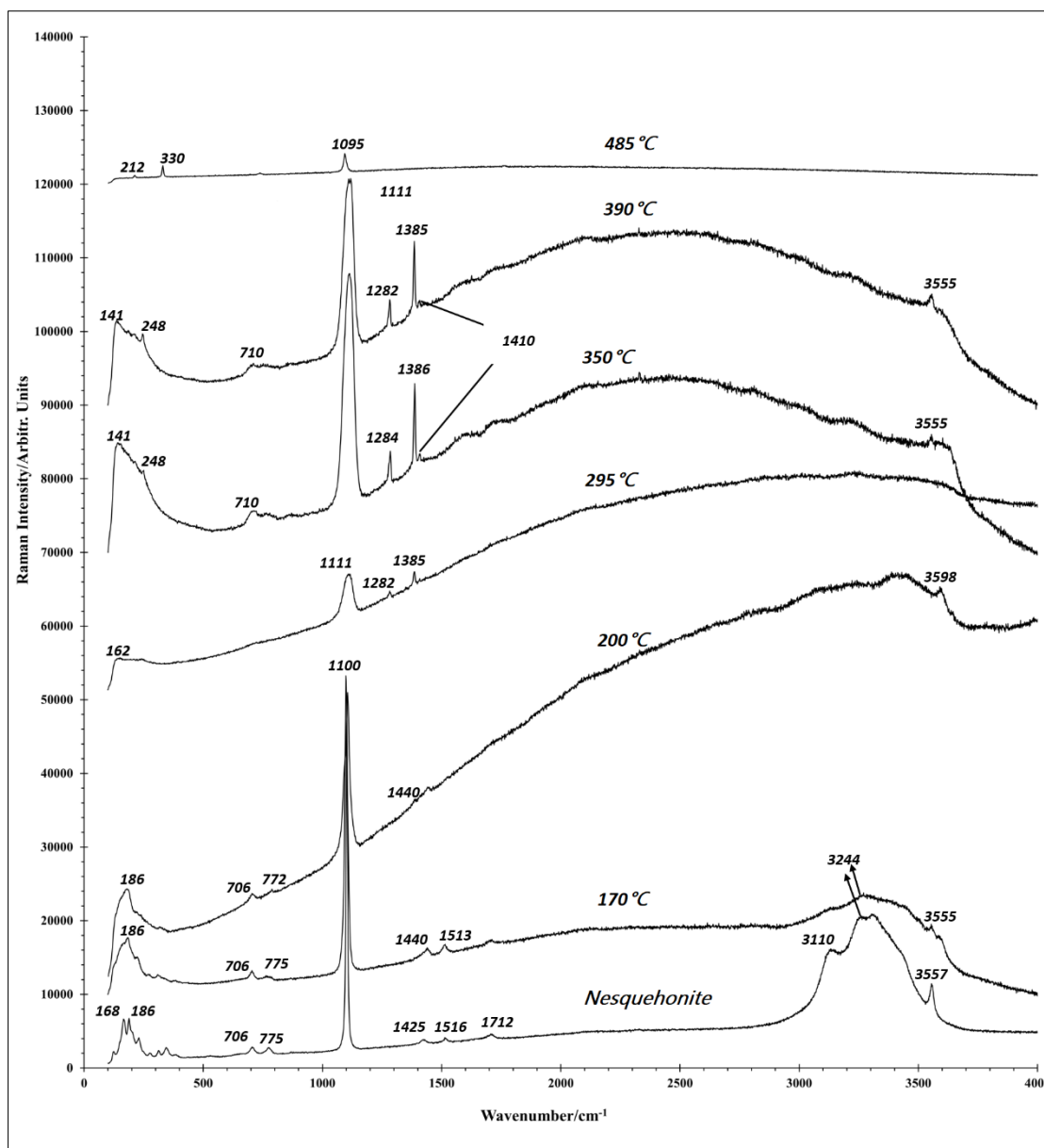
Εικόνα 7.1 Ακτινοδιαγράμματα XRD στα οποία φαίνεται η προοδευτική αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του νεσκεχονίτη με την αύξηση της θερμοκρασίας (Skliros et al., 2019).



Εικόνα 7.2 Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων του νεσκεχονίτη που παράχθηκε κατά την αντίδραση  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Na_2CO_3$ .

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας Raman (Εικόνα 7.3) βοήθησε στην κατανόηση και παρατήρηση των δεσμών που υπάρχουν στο νεσκεχονίτη. Η κύρια κορυφή με κυματάριθμο  $1102\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_1$ ) της  $CO_3^{2-}$ . Οι κορυφές με κυματάριθμους  $1425\text{cm}^{-1}$  και  $1516\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες παρουσιάζουν χαμηλή ένταση, ανήκουν στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_3$ ) της  $CO_3^{2-}$  (Kloprogge et al., 2003, Coleyshaw et al., 2003b, Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011). Η κορυφή με κυματάριθμο  $1712\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης C=O (Guo et al., 2015). Οι κορυφές με κυματάριθμους  $3110\text{cm}^{-1}$  και  $3244\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των μορίων νερού. Η κορυφή με κυματάριθμο  $3557\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης των O-H (υδροξυλομάδα). Στην περιοχή από  $3200\text{cm}^{-1}$  έως  $3300\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται η συμμετρική δόνηση τάσης των μορίων του νερού. Οι κορυφές με κυματάριθμο  $707\text{cm}^{-1}$  και  $773\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_4$ ) του  $CO_3^{2-}$  (Kloprogge et al., 2003, Coleyshaw et al., 2003a, Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011).

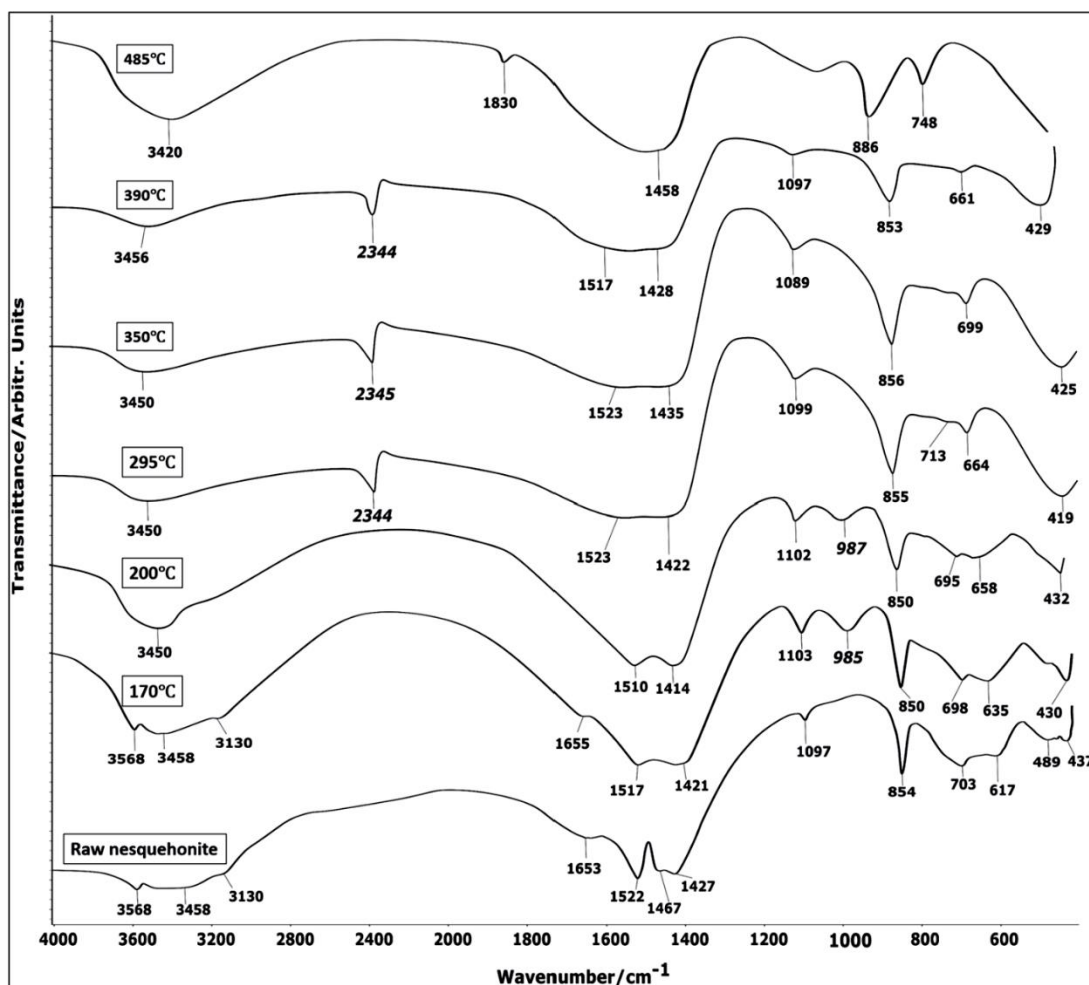




Εικόνα 7.3 Φάσματα Raman του αρχικού και του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη (Skliros et al., 2019).

Η ανάλυση FT-IR παρέχει περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τον τύπο και τη χημική σύσταση του νεσκεχονίτη (Εικόνα 7.4). Οι δονήσεις της  $\text{CO}_3^{2-}$  εμφανίζονται στους  $1097\text{cm}^{-1}$  (συμμετρική δόνηση τάσης  $\nu_1$ ) και στους  $854\text{cm}^{-1}$  (συμμετρική δόνηση κάμψης  $\nu_2$ ) κυματάριθμους. Η αντισυμμετρική δόνηση τάσης  $\nu_3$  της  $\text{CO}_3^{2-}$  εμφανίζεται στους κυματάριθμους  $1522$ ,  $1467$  και  $1427\text{cm}^{-1}$  (Swanson et al., 2014). Οι δονήσεις από  $2500\text{cm}^{-1}$  έως  $4000\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των μορίων O-H και  $\text{H}_2\text{O}$ . Συγκεκριμένα, η κορυφή με κυματάριθμο  $3458\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης (stretching) των  $\text{OH}^-$  του νερού στην κρυσταλλική δομή του

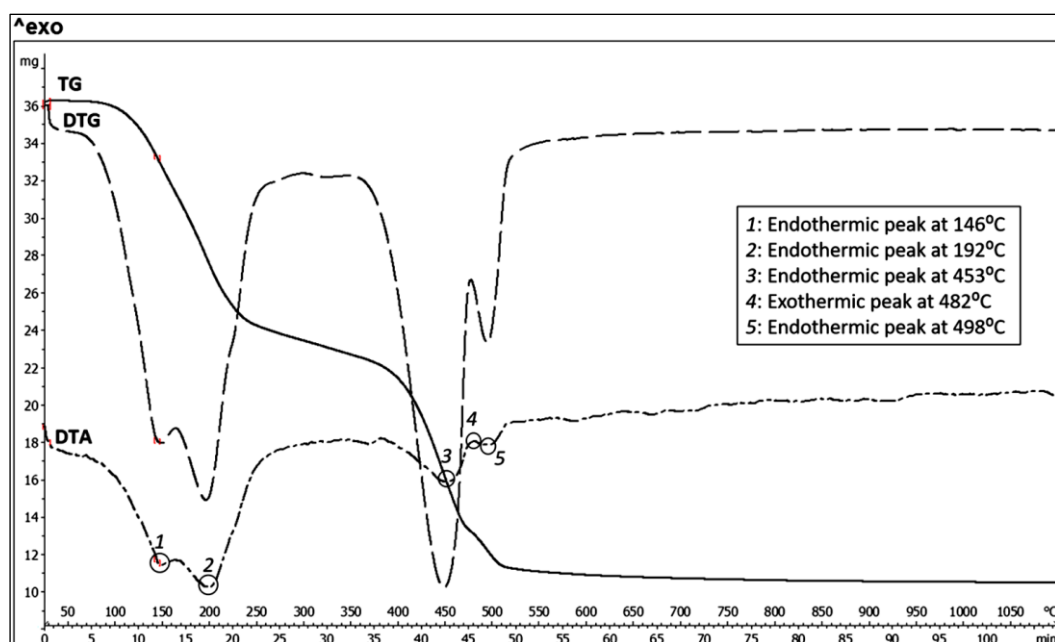
νεσκεχονίτη. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί και με την ανάλυση Raman στην κορυφή με κυματάριθμο  $3557\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές με κυματάριθμο  $3130\text{cm}^{-1}$  και  $3568\text{cm}^{-1}$ , μαζί με την κορυφή που εμφανίζεται στα  $1653\text{cm}^{-1}$ , συνδέονται με το ενδοκρυσταλλικό  $\text{H}_2\text{O}$  στη δομή του νεσκεχονίτη και αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση κάμψης H-O-H (Lanas & Alvarez, 2004, Zhang et al., 2006, Hopkinson et al., 2008, 2012). Η περιοχή μεταξύ  $768\text{-}433\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης Mg-O (Kandiban et al., 2015).



Εικόνα 7.4 Φάσματα FT-IR του αρχικού και του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη (Skliros et al., 2019).

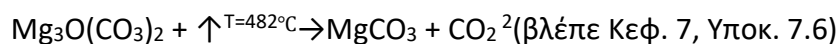
Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) που πραγματοποιήθηκε στο νεσκεχονίτη (Εικόνα 7.5) έδειξε ότι η συνολική απώλεια μάζας ήταν 70,9%, τιμή η οποία είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (Dell & Weller, 1959, Davies & Bubela, 1973, Lanas & Alvarez, 2004, Hales et al., 2008, Ballirano et al., 2013, Jauffret et al., 2015, Ren et al.,

2014). Αναλυτικότερα παρατηρήθηκαν τα εξής: Η απώλεια μάζας μεταξύ 25°C και 390°C είναι 38,9%. Από τους 390°C έως τους 1100°C, ο νεσκεχονίτης χάνει το υπόλοιπο 32% της συνολικής μάζας του, που αποδίδεται στη διάσπαση της ανθρακικής ρίζας στη δομή του. Στην καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) παρατηρούνται δύο ενδόθερμες κορυφές κάτω από τους 200 °C, μία στους ~145 °C και μία στους 195 °C, ενώ και στις υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται δύο ενδόθερμες κορυφές στους 453 °C και στους 498 °C. Τέλος, παρατηρείται μια εξώθερμη κορυφή στους 482 °C (Εικόνα 7.5).



Εικόνα 7.5 Καμπύλες θερμικής ανάλυσης (TG-DTG-DTA) του νεσκεχονίτη (Skliros et al., 2019)

Οι ενδόθερμες κορυφές στους ~145°C και στους ~195°C (Εικόνα 7.5) αντιστοιχούν στην απώλεια μάζας των ενδοκρυσταλλικών νερών του νεσκεχονίτη (Dell & Weller, 1959, Davies & Bubela, 1973, Hales et al., 2008). Οι κορυφές στους 453 °C και στους 498 °C αποδίδονται σε απώλειες μάζας λόγω της διάσπασης της ανθρακικής ρίζας και τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα (Dell & Weller, 1959, Davies & Bubela, 1973, Hales et al., 2008, Ballirano et al., 2010, Ren et al., 2014, Jauffret et al., 2015). Η εξώθερμη κορυφή στους 482 °C αποδίδεται στην κρυστάλλωση του μαγνησιίτη ( $MgCO_3$ ) η οποία πραγματοποιείται βάση της αντίδρασης (23):



<sup>2</sup>Ο χημικός τύπος του  $Mg_3O(CO_3)_2$  έχει επαναυπολογιστεί με την προσομοίωση Monte Carlo (Watabe et al., 2009). Η σωστή σειρά των αντιδράσεων στους 482°C είναι:  $Mg_3O(CO_3)_2 \rightarrow 3MgO + 2CO_2$ ,  $Mg_3O(CO_3)_2 + CO_2 \rightarrow 3MgCO_3$ . Οι αντιδράσεις δεν μελετήθηκαν περαιτέρω στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

και αποτελεί την πιο σταθερή θερμοδυναμική φάση σε αυτές τις θερμοκρασίες (Ballirano et al., 2010, Ren et al., 2014, Jauffret et al., 2015). Η ενδόθερμη κορυφή στους 498°C αποδίδεται στη διάσπαση της ανθρακικής ρίζας στη δομή του μαγνησίτη, τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα και το σχηματισμό MgO.

#### **7.4 Θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη**

Βάσει των στοιχείων που προέκυψαν από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του νεσκεχονίτη, όπως αναλυτικά δίνονται στην προηγούμενη ενότητα, ο νεσκεχονίτης θερμάνθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών ακριβείας σε θερμοκρασίες  $T = 170^{\circ}\text{C}$  (πρώτη ενδόθερμη κορυφή),  $200^{\circ}\text{C}$  (δεύτερη ενδόθερμη κορυφή),  $295^{\circ}\text{C}$  (τέλος δεύτερης ενδόθερμης αντίδρασης),  $350^{\circ}\text{C}$  και  $390^{\circ}\text{C}$  και στους  $485^{\circ}\text{C}$  (εξώθερμη κορυφή λόγω της μεταβατικής φάσης του μαγνησίτη) (Εικόνα 7.5). Το προϊόν της έψησης σε κάθε θερμοκρασία μελετήθηκε διεξοδικά με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) σε συνδυασμό με την φασματοσκοπία Raman και FT-IR με σκοπό την περαιτέρω κατανόηση της θερμικής συμπεριφοράς και της δομής του νεσκεχονίτη.

*Θερμική επεξεργασία στους  $170^{\circ}\text{C}$ :* Η ανάλυση XRD του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη στους  $170^{\circ}\text{C}$ , έδειξε το μετασχηματισμό του νεσκεχονίτη σε μια νέα ορυκτή φάση η οποία χαρακτηρίζεται από τις ανακλάσεις στα  $5.20\text{\AA}$ ,  $3.26\text{\AA}$  και  $2.77\text{\AA}$ . Η ανάλυση Raman της νεοσχηματιζόμενης φάσης στους  $170^{\circ}\text{C}$  (Εικόνα 7.3), έδειξε ότι οι κορυφές με κυματάρια  $1100\text{cm}^{-1}$  (αντισυμμετρική δόνηση τάσης  $\nu_1$  του  $\text{CO}_3^{2-}$ ),  $704\text{cm}^{-1}$  και  $771\text{cm}^{-1}$  (αντισυμμετρικός δόνηση τάσης  $\nu_4$   $\text{CO}_3^{2-}$ ) δεν παρουσιάζουν καμία αλλαγή σε σύγκριση με εκείνες του μη θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη, η ένταση των κορυφών στους  $3244\text{cm}^{-1}$  και  $3555\text{cm}^{-1}$  κυματάρια μειώθηκε σημαντικά. Οι κορυφές με κυματάρια  $1425\text{cm}^{-1}$  και  $3110\text{cm}^{-1}$  εξαφανίστηκαν, ενώ μια νέα κορυφή εμφανίστηκε στους  $1440\text{cm}^{-1}$  κυματάρια. Το φάσμα FT-IR του θερμικώς επεξεργασμένου νεσκεχονίτη στους  $170^{\circ}\text{C}$  (Εικόνα 7.4) παρουσιάζει τις ίδιες κορυφές του με αυτές του μη θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη, ενώ εμφανίστηκε μια νέα κορυφή με κυματάρια  $985\text{cm}^{-1}$ .

*Θερμική επεξεργασία στους  $200^{\circ}\text{C}$ :* Ο θερμικά επεξεργασμένος νεσκεχονίτης στους  $200^{\circ}\text{C}$  (Εικόνα 7.1), μετασχηματίζεται σε μια σχεδόν άμορφη φάση που

χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή κρυσταλλικότητα, καθώς χαρακτηρίζεται από χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο, υψηλό υπόβαθρο (αναθόλωση μεταξύ 20° και 30°), και απουσία καλά εκφρασμένων ανακλάσεων, στο ακτινοδιάγραμμα XRD.

Το φάσμα Raman της νέας φάσης που σχηματίζεται σε  $T = 200^{\circ}\text{C}$  (Εικόνα 7.3) χαρακτηρίζεται από την κορυφή με κυματάριθμο  $1100\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές με κυματάριθμους  $706\text{cm}^{-1}$ ,  $772\text{cm}^{-1}$  και  $1440\text{cm}^{-1}$  του νεσκεχονίτη συνεχίζουν να καταγράφονται, αλλά είναι χαμηλότερης έντασης. Μια μετατόπιση περίπου  $40\text{cm}^{-1}$  παρατηρήθηκε στο δεσμό O-H του  $\text{OH}^-$ , η οποία συμφωνεί με τη βιβλιογραφία (Hales et al., 2008). Οι κορυφές στα  $1510\text{cm}^{-1}$  και στα  $1710\text{cm}^{-1}$  εξαφανίστηκαν σε σύγκριση με το θερμικά επεξεργασμένο νεσκεχονίτη στους  $170^{\circ}\text{C}$ .

Στο φάσμα FT-IR (Εικόνα 7.4), η κορυφή με κυματάριθμο  $985\text{cm}^{-1}$  εξακολουθεί να εμφανίζεται, όπως και στους  $170^{\circ}\text{C}$ , αλλά οι κορυφές με κυματάριθμο  $3568\text{cm}^{-1}$  και στα  $3130\text{cm}^{-1}$  εξαφανίστηκαν. Η πεπλατυσμένη κορυφή με κυματάριθμο  $3450\text{cm}^{-1}$  δείχνει την παρουσία  $\text{OH}^-$  (συμμετρική δόνηση τάσης του υδροξυλίου) στη δομή της φάσης που σχηματίζεται στους  $200^{\circ}\text{C}$ .

*Θερμική επεξεργασία στους  $295^{\circ}\text{C}$ , στους  $350^{\circ}\text{C}$  και στους  $390^{\circ}\text{C}$ :* Η θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη στους  $295^{\circ}\text{C}$ , στους  $350^{\circ}\text{C}$  και στους  $390^{\circ}\text{C}$  οδήγησε σε μια νέα ορυκτή φάση. Η ανάλυση XRD του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη στους  $295^{\circ}\text{C}$ , στους  $350^{\circ}\text{C}$  και στους  $390^{\circ}\text{C}$  (Εικόνα 7.1) υποδεικνύει το σχηματισμό ανθρακικού οξειδίου του μαγνησίου (αγγλ. magnesium oxide carbonate) [ $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ ], βάσει των κορυφών με ανακλάσεις στα  $6.01\text{\AA}$ ,  $3.47\text{\AA}$  και  $2.27\text{\AA}$  (Hladky, 1975) (Πίνακας 7.1). Με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους  $390^{\circ}\text{C}$ , η ένταση των κορυφών αυξάνεται.

Η ανάλυση Raman του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη στους  $295^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  και  $390^{\circ}\text{C}$  έδειξε την ύπαρξη δεσμού O-H, όπως υποδεικνύεται από την πεπλατυσμένη κορυφή με κυματάριθμο  $3555\text{cm}^{-1}$ , με κύρια εμφάνισή της στους  $350^{\circ}\text{C}$  και στους  $390^{\circ}\text{C}$ . Η κυρίαρχη κορυφή στο φάσμα Raman η οποία φανερώνει την αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_1$ ) του  $\text{CO}_3^{2-}$ , παρουσιάζει μια ανοδική μετατόπιση  $10\text{cm}^{-1}$  και εμφανίζεται στον κυματάριθμο  $1111\text{cm}^{-1}$  (Εικόνα 7.3). Οι κορυφές στο διάγραμμα Raman του νεσκεχονίτη με κυματάριθμους  $773\text{cm}^{-1}$ , στα  $1425\text{cm}^{-1}$  και στα  $1710\text{cm}^{-1}$  εξαφανίζονται, ενώ προκύπτουν νέες κορυφές Raman με κυματάριθμους  $1282\text{cm}^{-1}$  και  $1385\text{cm}^{-1}$ . Επιπλέον, στον θερμικά επεξεργασμένο νεσκεχονίτη στους

350°C και στους 390°C μια πολύ χαμηλής έντασης κορυφή εμφανίζεται με κυματάρημο  $1410\text{cm}^{-1}$ . Ταυτόχρονα παρατηρείται μια μετατόπιση κατά  $4\text{cm}^{-1}$  της κορυφής  $710\text{cm}^{-1}$  (αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_4$ ) του  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Η ανάλυση FT-IR στις παραπάνω θερμοκρασίες έδειξε ότι η κορυφή στα  $985\text{cm}^{-1}$  εξαφανίζεται (Εικόνα 7.4). Το  $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  που σχηματίζεται στους 295°C, στους 350°C και στους 390°C, παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FT-IR με κυματάρημους 1514, 1435, 1089 και  $856\text{cm}^{-1}$  (Πίνακας 7.1, βλέπε και Hladky, 1975), ενώ για πρώτη φορά παρατηρείται μια κορυφή στα  $2344\text{cm}^{-1}$ .

Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα μελέτης της φάσης  $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , στην παρούσα έρευνα, σε σύγκριση με την εργασία του Hladky (1975).

$\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$	XRD	FT-IR	Raman
Εργαστηριακά αποτελέσματα από τον Hladky, (1975)	6.05Å, 3.50Å, 3.01Å, 2.26Å, 2.12Å, 2.00Å, 1.90Å, 1.81Å	$1515\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_3$ ), $1097\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_1$ ), $855\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_2$ )	No data
Εργαστηριακά αποτελέσματα της διατριβής	6.01Å, 3.47Å, 2.27Å, 2.12Å, 2.00Å	$3450\text{cm}^{-1}$ , $2345\text{cm}^{-1}$ , $1523\text{cm}^{-1}$ , $1435\text{cm}^{-1}$ , $1089\text{cm}^{-1}$ , $856\text{cm}^{-1}$ , $699\text{cm}^{-1}$ , $425\text{cm}^{-1}$	$141\text{cm}^{-1}$ , $248\text{cm}^{-1}$ , $710\text{cm}^{-1}$ , $1111\text{cm}^{-1}$ , $1282\text{cm}^{-1}$ , $1385\text{cm}^{-1}$ , $3555\text{cm}^{-1}$

Θερμική επεξεργασία σε 485 °C: Η αξιολόγηση των αναλύσεων XRD (Εικόνα 9.1), Raman (Εικόνα 9.3) και FT-IR (Εικόνα 9.4) του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη στους 485 °C δείχνουν το μετασχηματισμό της φάσης  $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  σε μαγνησίτη ( $\text{MgCO}_3$ ), με ανακλάσεις XRD στα 2,7Å, στα 2,1Å και στα 1,7Å και δονήσεις Raman στα  $212\text{cm}^{-1}$ ,  $330\text{cm}^{-1}$  και  $1095\text{cm}^{-1}$ .

## 7.5 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Συνοψίζοντας, βάσει των αναλύσεων XRD, Raman και FT-IR του θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη, ο νεσκεχονίτης είναι ασταθής σε υψηλές θερμοκρασίες, και μεταβαίνει σε άλλες θερμοδυναμικά σταθερότερες φάσεις (Zhang et al., 2006, Hales et al., 2008, Hopkinson et al., 2012, Jauffret et al., 2015). Αναλυτικά, οι νέες φάσεις που δημιουργούνται από τη θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη σε κάθε θερμοκρασία είναι οι εξής:

### *Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O*

Στους 170°C παρατηρείται ο σχηματισμός της φάσης Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O, βάσει του ακτινοδιαγράμματος XRD, η οποία αναφέρεται ως «Φάση X» (Phase X) από τους Jauffret et al. (2015) και ως «άγνωστη φάση» από τον Ballirano et al. (2015). Η παρουσία CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και OH<sup>-</sup> στη δομή της νέας αυτής φάσης, επιβεβαιώνεται από τα φάσματα Raman και FT-IR.

Συγκεκριμένα οι κορυφές με κυματάρια στο φάσμα Raman 1100cm<sup>-1</sup> και 1440cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στην παρουσία CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Hales et al., 2008). Οι κορυφές με κυματάρια στα 1093cm<sup>-1</sup> και στα 1440cm<sup>-1</sup> έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα ανθρακικά ορυκτά όπως ο σμιθσονίτης (ZnCO<sub>3</sub>) και ο ροδοχρωσίτης (MnCO<sub>3</sub>) (Vargas-Jentsch et al., 2013, Frost et al., 2008, Farmer, 1974).

Στο φάσμα FT-IR, η νέα κορυφή που εμφανίζεται με κυματάρια 985cm<sup>-1</sup>, αποδίδεται στην παρουσία HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> από τον Zhang et al. (2006). Επίσης οι δονήσεις στα 3244cm<sup>-1</sup>, 3555cm<sup>-1</sup> στο φάσμα Raman και στα 3130cm<sup>-1</sup>, 3568cm<sup>-1</sup>, 1653cm<sup>-1</sup> στο φάσμα FT-IR, αντιστοιχούν στην παρουσία ενδοκρυσταλλικών νερών. Ο μετασχηματισμός του αρχικού νεσκεχονίτη σε Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O συνοδεύεται από απώλεια μάζας ~13%, με βάση τη διαφορική θερμική ανάλυση.

### *Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)*

Στους 200°C, παρατηρείται ο σχηματισμός της φάσης Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH) η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή αναλογία σήματος προς θόρυβο, υψηλό υπόβαθρο (αναθόλωση μεταξύ 20° και 30°), και απουσία καλά εκφρασμένων κορυφών στο ακτινοδιάγραμμα XRD. Το Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH) παρατηρήθηκε και σε προηγούμενες εργασίες, οι οποίες την ανέφεραν ως “Άμορφη Φάση Ανθρακικού Μαγνησίου” (Dell & Weller, 1959, Davies & Bubela, 1973, Hales et al., 2008, Dong et al., 2009, Ballirano et al., 2010, Frost & Palmer, 2011, Moore et al., 2015).

Το Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH) χαρακτηρίζεται από την κύρια κορυφή του στον κυματάρια 1100cm<sup>-1</sup> στο φάσμα Raman, που μαζί με τις κορυφές των 705cm<sup>-1</sup> και 1440cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στην παρουσία CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Η κορυφή στο Raman της συμμετρικής δόνησης τάσης των O-H εμφανίζεται στον κυματάρια 3595cm<sup>-1</sup>.

Στο φάσμα FT-IR η κορυφή με κυματάρια 985cm<sup>-1</sup> FT-IR εξακολουθεί να υπάρχει στους 200°C, όπως και στους 170°C, η οποία αποδίδεται στην παρουσία HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Zhang et al., 2006).

Τα αποτελέσματα στη θερμοκρασία  $T = 200^{\circ}\text{C}$  συμφωνούν με τους Hales et al. (2008), ο οποίος πρότεινε τον  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$  στους  $180^{\circ}\text{C}$ . Η απώλεια μάζας υπολογίστηκε στο 12,1% μεταξύ  $170^{\circ}\text{C}$  και  $200^{\circ}\text{C}$ . Ο νεσκεχονίτης μετά τη θερμική του επεξεργασία στους  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , στο θερμοκρασιακό εύρος  $25^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$  χάνει 2 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  (Ren et al., 2014).

#### *Μετασχηματισμός της φάσης $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$ σε $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$*

Μετά τους  $200^{\circ}\text{C}$  ξεκινάει ο μετασχηματισμός του  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$  προς  $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ . Αυτό αποτυπώνεται από την κορυφή Raman με κυματάρημο  $3555\text{cm}^{-1}$ , όπου φανερώνεται η παρουσία υδροξυλίων ( $\text{OH}^-$ ). Η θερμική ανάλυση από  $200^{\circ}\text{C}$  έως  $390^{\circ}\text{C}$  έδειξε απώλεια μάζας ~13% που αντιστοιχεί στη σταδιακή απώλεια μορίων νερού/υδροξυλίων από τη κρυσταλλική δομή του  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$ . Στους  $390^{\circ}\text{C}$  αρχίζει η διάσπαση της ανθρακικής ρίζας, όπως παρατηρείται στο διάγραμμα της TG (Εικόνα 7.5) και αποτελεί το κατώτατο θερμοκρασιακό όριο της τρίτης ενδόθερμης κορυφής, με μέγιστη θερμοκρασία τους  $453^{\circ}\text{C}$ .

#### *$\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$*

Η θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη στις θερμοκρασίες  $295^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  και  $390^{\circ}\text{C}$  είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ανθρακικού οξειδίου του Mg (οξυμαγνησίτης- $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ ) όπως διαπιστώνεται από τις ανακλάσεις στο ακτινοδιάγραμμα XRD (Hladky, 1975).

#### *Εγκλείσματα $\text{CO}_2$ στο $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$*

Στις θερμοκρασίες  $295^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  και  $390^{\circ}\text{C}$ , παρατηρούνται στα φάσματα Raman οι κορυφές  $1282$ ,  $1386$  και  $1410\text{cm}^{-1}$  και στα φάσματα FT-IR η κορυφή  $2344\text{cm}^{-1}$ .

Στα φάσματα Raman οι κορυφές με κυματάρημους  $1282$ ,  $1386$  και  $1410\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται βιβλιογραφικά στην παρουσία ρευστών εγκλεισμάτων πλούσιων σε  $\text{CO}_2$  στο  $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$  (Kerkhof & Olsen, 1990, Rosso & Bodnar, 1995).

Ομοίως, η κορυφή στον κυματάρημο  $2344\text{cm}^{-1}$  που εμφανίζεται στα φάσματα FTIR αποδίδονται βιβλιογραφικά σε ρευστά εγκλείσματα  $\text{CO}_2$  (αντισυμμετρική δόνηση τάσης  $\nu_3$  του  $\text{CO}_2$ ) (Botha & Strydom, 2003).

Τα ρευστά εγκλείσματα  $\text{CO}_2$  που παρατηρούνται από τις αναλύσεις FT-IR και Raman ενδεχομένως έχουν σχηματιστεί κατά τη θερμική διάσπαση του  $\text{HCO}_3^-$  από τη δομή του νεσκεχονίτη (Zhang et al., 2006).



Στον πίνακα (7.2) δίνεται η απώλεια μάζας σε κάθε εύρος θερμοκρασίας, και τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD, FT-IR και Raman.

Πίνακας 7.2 Θερμική ανάλυση νεσκεχονίτη και χαρακτηρισμός των προϊόντων έψησης με τις αναλυτικές μεθόδους XRD, Raman και FT-IR.

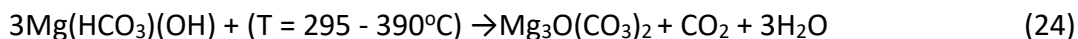
Θερμοκρασία	Απώλεια μάζας	XRD	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Χαρακτηρισμός κορυφών Raman		FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	Χαρακτηρισμός κορυφών FT-IR	
25°C		6.46Å, 3.84Å, 2.61Å	706	V <sub>4</sub>	Kloprogge et al., 2003, Coleyshaw et al., 2003a,b, Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011	854	V <sub>2</sub>	Swanson et al., 2014, Lanás & Alvarez, 2004, Zhang et al., 2006, Hopkinson et al., 2008, 2012
			775	V <sub>4</sub>		1097	V <sub>1</sub>	
			1100 (s)	V <sub>1</sub>		1427	V <sub>3</sub>	
			1425	V <sub>3</sub>		1467	V <sub>3</sub>	
			1516	V <sub>3</sub>		1522	V <sub>3</sub>	
			1712	V <sub>3</sub>		1653	V <sub>OH</sub>	
			3244	V <sub>OH</sub>		3458	V <sub>OH</sub>	
			3557 (s)	V <sub>OH</sub>		3557	V <sub>OH</sub>	
170°C	(25°C- 170°C) 13,30%	5.20Å, 3.26Å, 2.77Å	706	V <sub>4</sub>	Coleyshaw et al., 2003a,b, Hales et al., 2008	850	V <sub>2</sub>	Swanson et al., 2014, Lanás & Alvarez, 2004, Zhang et al., 2006, Hopkinson et al., 2008, 2012
			775	V <sub>4</sub>		985	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
			1100 (s)	V <sub>1</sub>		1103	V <sub>1</sub>	
			1440	V <sub>3</sub>		1421	V <sub>3</sub>	
			1513	V <sub>3</sub>		1517	V <sub>3</sub>	
			3244 (w)	V <sub>OH</sub>		1655	V <sub>OH</sub>	
			3555 (w)	V <sub>OH</sub>		3568	V <sub>OH</sub>	
			200°C	(170°C- 200°C) 12,10%		no peak	706 (w),	
772 (w)	V <sub>4</sub>	987			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
1100 (s)	V <sub>1</sub>	1102			V <sub>3</sub>			
1440 (w)	V <sub>3</sub>	1414			V <sub>3</sub>			
3598	V <sub>OH</sub>	1510			V <sub>3</sub>			
295°C	(200°C - 290°C) 9.60%	6.01Å, 3.47Å, 2.27Å	710	V <sub>4</sub>	Hales et al., 2008, Kerkhof & Olsen, 1990, Rosso & Bodnar, 1995	856	V <sub>2</sub>	Hladky, 1975, Zhang et al., 2006, Botha & Strydom, 2003
			1111 (s)	V <sub>1</sub>		1089	V <sub>1</sub>	
			1282	CO <sub>2(g)</sub>		1435	V <sub>3</sub>	
350°C	(295°C - 350°C) 2.20%		1386	CO <sub>2(g)</sub>	1523	V <sub>3</sub>		
			3555	V <sub>OH</sub>	2344	CO <sub>2(g)</sub>		
390°C	(350°C- 395°C) 1.80%				3450	V <sub>OH</sub>		
482°C	390°C - 485°C) 25.10%	2.7Å, 2.1Å, 1.7Å	1095 (s)	V <sub>1</sub>	Krishnamurti, 1956	886 1458 1830	V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	Gopinath & Gunasekaran, 2018
1100°C	(485°C- 1100°C) 6.80%							
Συνολικό LOI	70.90%							

(s): Ισχυρή κορυφή

(w): Ασθενής κορυφή

## 7.6 Χημικός τύπος νεσκεχονίτη

Κατά τη θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 200°C σχηματίζεται η φάση με χημικό τύπο  $Mg(HCO_3)(OH)$  (Hales et al., 2008) και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 295°C η ανθρακική φάση  $Mg_3O(CO_3)_2$ . Ο μηχανισμός πραγματοποίησης της αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση (24):



Ο μετασχηματισμός της φάσης  $Mg(HCO_3)(OH)$  στη θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση  $Mg_3O(CO_3)_2$ , συνοδεύεται από απώλεια μάζας 21,21%, λόγω της απομάκρυνσης των  $CO_2$  και  $H_2O$ .

Οι αναλύσεις Raman και FT-IR έδειξαν την παρουσία εγκλεισμάτων  $CO_2$  στη φάση που σχηματίζεται στους 295°C, 350°C και 390°C. Ενδεχομένως κατά τη θερμική ανάλυση του νεσκεχονίτη στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα συνεχής και σταδιακή απώλεια νερού και απελευθέρωση  $CO_2$ , λόγω των παγιδευμένων εγκλεισμάτων  $L_1-L_2-V$  ( $H_2O_{(l)}$ ,  $CO_{2(l)}$ ,  $H_2O_{(v)}$ ) ή  $L-V_1-V_2$  ( $H_2O_{(l)}$ ,  $CO_{2(v)}$ ,  $H_2O_{(v)}$ ) στους κρυστάλλους (Roedder, 1984).

Η κύρια κορυφή Raman που προϋπήρχε στο φάσμα του μη θερμικά επεξεργασμένου νεσκεχονίτη διευρύνεται και μετακινείται στον κυματάριθμο  $1110\text{cm}^{-1}$  μετά τη θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία άνω των 295°C και πάνω και αντιστοιχεί στην φάση  $Mg_3O(CO_3)_2$ .

Το 13,6% της συνολικής μάζας του νεσκεχονίτη χάνεται στους 200°-390°C λόγω της απομάκρυνσης  $CO_2$  και  $H_2O$  από τη δομή του. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 390°C, το 7,6% της συνολικής μάζας του νεσκεχονίτη χάνεται και αντιστοιχεί, επίσης, σε απομάκρυνση  $CO_2$  και  $H_2O$  (το τελευταίο σε ποσοστό 2,2%).

Στους 350°C και στους 390°C υπάρχουν μόρια νερού στη δομή του νεσκεχονίτη σε μορφή υδροξυλίων όπως υποδεικνύεται από την κορυφή με κυματάριθμο  $3555\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα Raman. Η αφυδροξυλίωση της φάσης  $Mg(HCO_3)(OH)$  λαμβάνει χώρα σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην ετερογένεια του μεγέθους των κρυστάλλων. Η διάσπαση της όξινης ανθρακικής ρίζας αρχίζει στους 390°C, ενώ όλη η ποσότητα του νερού χάνεται σταδιακά πριν από την τρίτη ενδόθερμη κορυφή (453°C).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ορυκτολογική σύσταση του προϊόντος έψησης του νεσκεχονίτη στους 295°C, 350°C και 390°C περιέχει τις φάσεις  $Mg(OH)(HCO_3)$  και

Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Υποδεικνύεται επίσης η μετάβαση από τη φάση Mg(OH)(HCO<sub>3</sub>) στη νέα φάση Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Επιπλέον, τα ακτινοδιαγράμματα XRD επιβεβαιώνουν τον προοδευτικό σχηματισμό του Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δεδομένου ότι η ένταση των ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

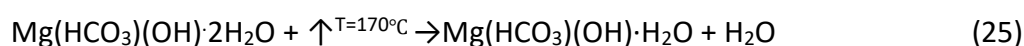
Η ενδόθερμη κορυφή στους 453°C αντιστοιχεί σε ποσοστό απώλειας ανθρακικής ρίζας από τη φάση Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, καθώς μεταβαίνει στην πιο σταθερή φάση του μαγνησίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, η κρυστάλλωση του οποίου υποδεικνύεται από την εξώθερμη κορυφή στους 482 °C .

Η ενδόθερμη κορυφή στους 498°C αντιστοιχεί στη διάσπαση της ανθρακικής ρίζας από τη δομή του MgCO<sub>3</sub>. Η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που απομακρύνεται από την θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη, από τους 25°C στους 1100°C, ήταν 38,7%.

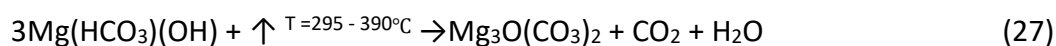
Με βάση τα παραπάνω, κατά την προοδευτική θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη, λαμβάνουν χώρα διαδοχικά οι παρακάτω αντιδράσεις:

Ο νεσκεχονίτης χάνει τα ενδοκρυσταλλικά μόρια νερού από το πλέγμα του στους 146°C, θερμοκρασία, στην οποία σχηματίζεται μια νέα φάση με χημικό τύπο Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O. Στη συνέχεια, ακολουθεί ένα δεύτερο στάδιο απώλειας μορίων νερού στους 192°C. Μετά τη δεύτερη ενδόθερμη κορυφή δημιουργείται μια νέα φάση χαμηλής κρυσταλλικότητας με χημικό τύπο Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH).

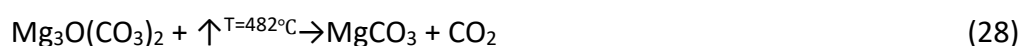
Οι ακόλουθες αντιδράσεις (25 και 26) λαμβάνουν χώρα, μέχρι τους 200°C (Hales et al., 2008):



Στην συνέχεια με την αύξηση της θερμοκρασίας, διασπάται η όξινη ανθρακική ρίζα σύμφωνα με την αντίδραση (27):



Στους 482°C, η μετάβαση από τη φάση Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> στη φάση MgCO<sub>3</sub> λαμβάνει χώρα, σύμφωνα με την χημική αντίδραση (28), με αποτέλεσμα την εξώθερμη κορυφή στην καμπύλη DTA της θερμικής ανάλυσης του νεσκεχονίτη:



Τέλος, ο μαγνησίτης διασπάται σε MgO και CO<sub>2</sub> στους 498°C.

Η συνδυαστική χρήση των αναλυτικών μεθόδων παρείχε περαιτέρω πληροφορίες σε σχέση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με την αλληλουχία των φάσεων

που σχηματίζονται κατά τη θερμική ανάλυση του νεσκεχονίτη. Ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη στην παρούσα διατριβή αποδίδεται καλύτερα ως  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 8. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών για την ανάπτυξη των μαγνησιούχων κονιαμάτων

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός νέων μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν κονιάματα με κύριο συστατικό το MgO και τον νεσκεχονίτη. Τα φυσικοχημικά χαρακτηρίστηκα των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση του θέματος περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο.

### 8.1 Νεσκεχονίτης

Η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά, όπως περιγράφεται στο Κεφ. 6 Υποκ. 6.4. Στην παρασκευή των κονιαμάτων χρησιμοποιήθηκε ο συνθετικός νεσκεχονίτης με τον κωδικό NQ\_kl.

### 8.2 Προϊόν ALFAMAG

Η καυστική μαγνησία η οποία χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή μαγνησιούχων κονιαμάτων, στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής, είναι προϊόν της ΤΕΡΝΑ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ, που δραστηριοποιείται στην περιοχή της Β. Εύβοιας (Μαντούδι), από το 2012. Το προϊόν που επιλέχθηκε έφερε την εμπορική επωνυμία ALFAMAG. Η παραγωγή της πραγματοποιήθηκε σε κάθετο κλίβανο σε  $T = 750^{\circ}\text{C}$  στο εργοστάσιο της ΤΕΡΝΑ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ στην περιοχή Μαντούδι-Εύβοιας.

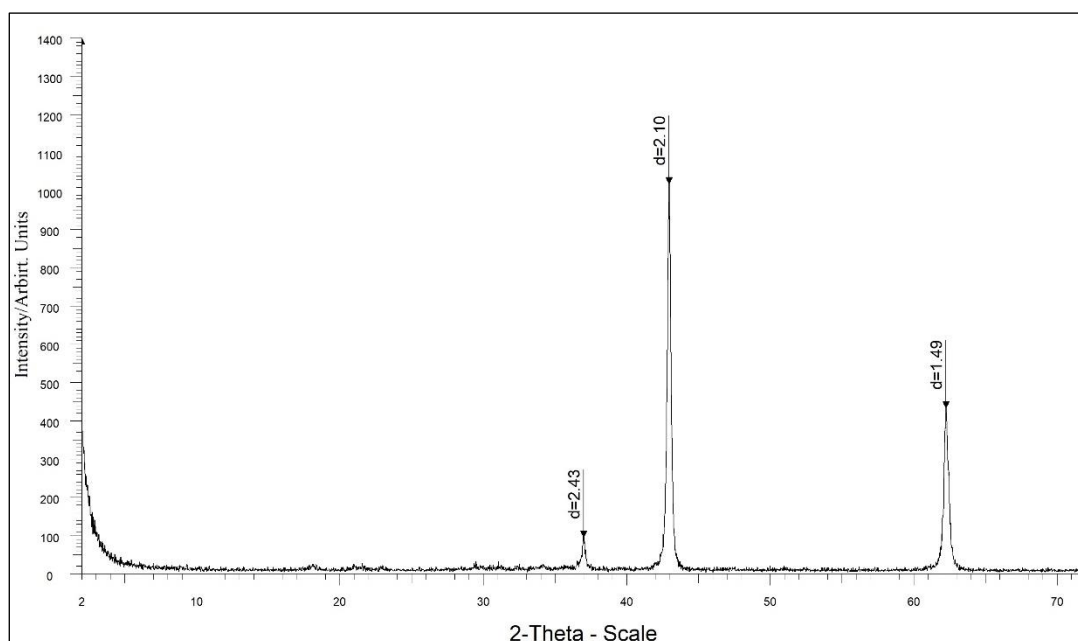
Η χημική σύσταση του προϊόντος ALFAMAG, όπως προσδιορίστηκε με τη μέθοδο XRF, ήταν η εξής:

Πίνακας 8.1 Χημική ανάλυση κύριων στοιχείων του προϊόντος ALFAMAG με τη μέθοδο της φθοροσιμετρίας Ακτίνων -X (XRF).

Καυστική Μαγνησία MgO (%)	
SiO <sub>2</sub>	4,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
CaO	4,3
MgO	91,28
Na <sub>2</sub> O	0,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47
LOI	0,86

Το SiO<sub>2</sub> του δείγματος είτε ανήκει σε μικρό ποσοστό χαλαζία ή/και φορστερίτη, είτε σε ένα ποσοστό άμορφου SiO<sub>2</sub>. Ομοίως το ίδιο ισχύει και για το ποσοστό του CaO (Πίνακας 8.1) το οποίο μπορεί να εμφανίζεται είτε με την μορφή του CaO (Οξείδιο του ασβεστίου, αγγ.: Lime) είτε σε προσμίξεις που προϋπήρχαν στον αρχικό μαγνησίτη (Λαμπροπούλου, 2003, Fedorockoná et al., 2021).

Στην Εικόνα 8.1 παρουσιάζεται η ορυκτολογική σύσταση του προϊόντος ALFAMAG

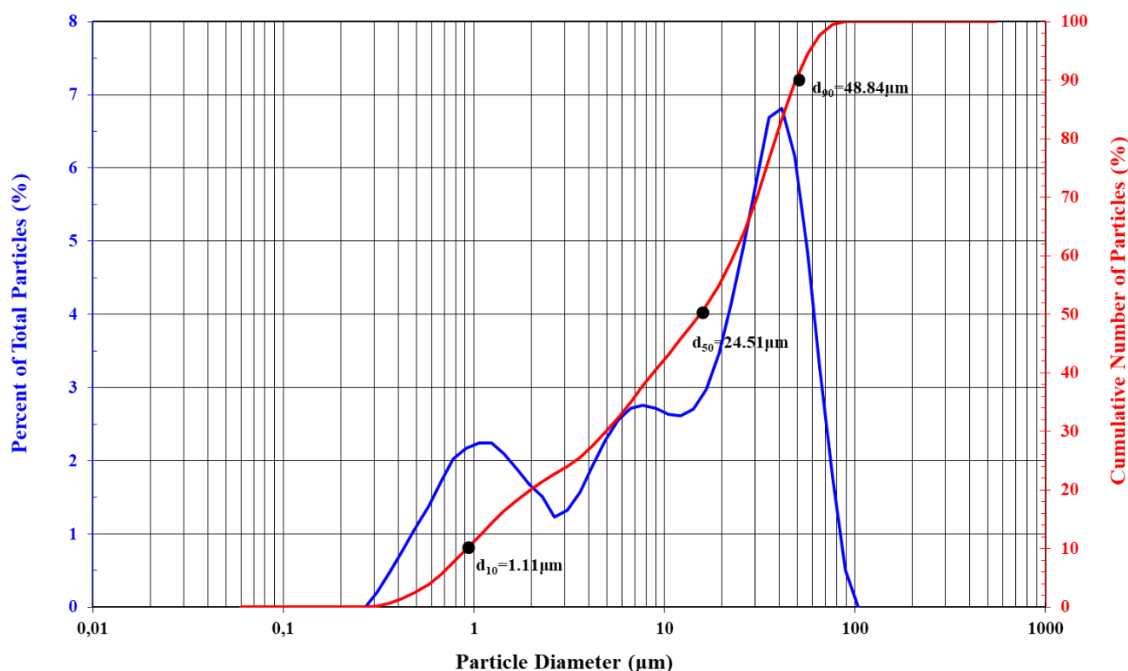


Εικόνα 8.1 Ακτινοδιάγραμμα του προϊόντος ALFAMAG, με τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του περικόλαστου.

Η ορυκτολογική φάση που ταυτοποιήθηκε στο δείγμα είναι αυτή του περικόλαστου (MgO), βάσει των χαρακτηριστικών ανακλάσεων στα 2,10Å, 1,49Å και 2,43Å, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα [200], [111] και [220] (Hazen, 1976), αντίστοιχα.

Από το συνδυασμό των αναλύσεων XRD και XRF, συμπεραίνεται ότι η καυστική μαγνησία που χρησιμοποιήθηκε ήταν υψηλής καθαρότητας. Χαρακτηρίζεται από μικρή περιεκτικότητα ( $\leq$  του 5%) σε ορυκτές φάσεις που συνδέονται με τη γένεση του μαγνησίτη, όπως χαλαζίας, φορστερίτης και ασβεστίτης. Ένα ποσοστό άμορφου SiO<sub>2</sub> λόγω της παραγωγικής διαδικασίας του MgO σε θερμοκρασία T = 750°C αναμένεται να υπάρχει (Erdođan, 2016, Alibe et al., 2016, Sonat & Unluer, 2018).

Όσον αφορά την κοκκομετρική διαβάθμιση του προϊόντος ALFAMAG τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.2.



Εικόνα 8.2 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη του προϊόντος ALFAMAG

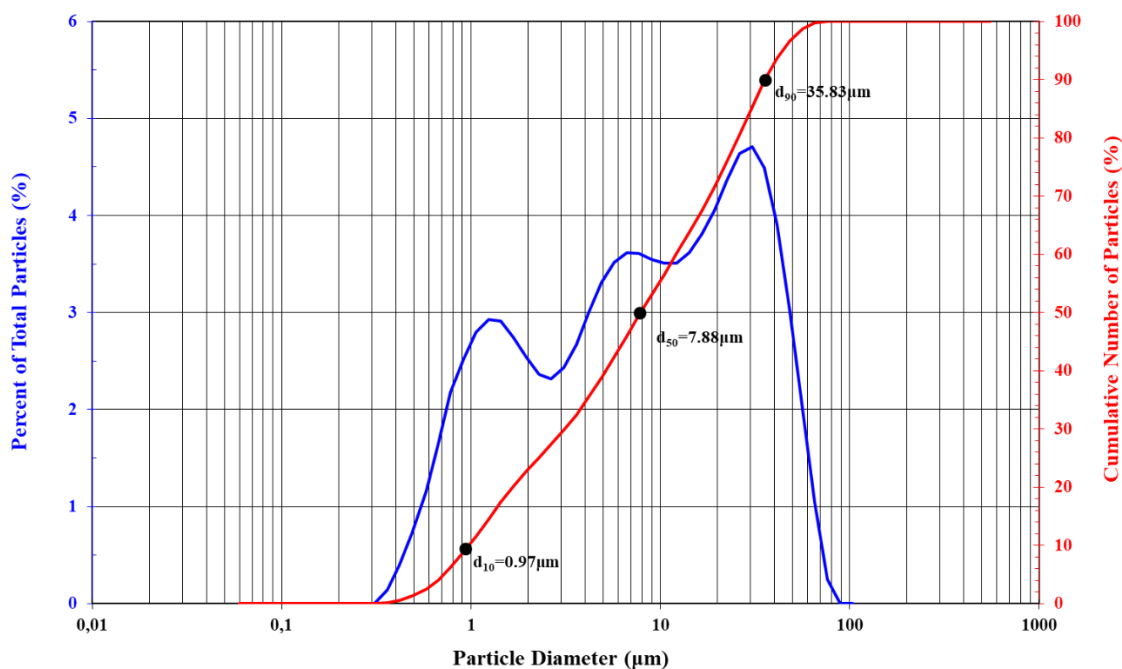
Το προϊόν ALFAMAG, στο 50% του υλικού του ήταν μικρότερο από 24,51  $\mu\text{m}$ , ενώ το 10% του υλικού του ήταν μικρότερο από 1,11  $\mu\text{m}$ . Η κοκκομετρική καμπύλη έδειξε μια βαθμιαία αύξηση και ομοιομορφία όσον αφορά τη κοκκομετρική διαβάθμιση του δείγματος. Ένα ποσοστό περίπου στο 10% του υλικού παρατηρήθηκε να είναι πάνω από 475  $\mu\text{m}$  σε μέγεθος, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί και σε ύπαρξη συσσωματωμάτων.

Η ειδική επιφάνεια του προϊόντος ALFAMAG προσδιορίστηκε με την μέθοδο της ποροσιμετρίας BET 29  $\text{m}^2/\text{g}$ , με μέσο όρο διαστάσεων των πόρων 247 $\text{\AA}$ . Η αντιδραστικότητα της καυστικής μαγνησίας του προϊόντος ALFAMAG ήταν ~74 s.

### 8.2.1 Λειοτριβήση του προϊόντος ALFAMAG

Η λειοτριβήση του προϊόντος ALFAMAG πραγματοποιήθηκε για να βελτιστοποιήσει περαιτέρω τις ιδιότητες του MgO που προστέθηκε στα κονιάματα, αυξάνοντας την αντιδραστικότητα του προϊόντος.

Η λειοτριβήση του προϊόντος ALFAMAG πραγματοποιήθηκε για 1 h σε αχάτινο μύλο (PULVERISETTE 5 Fritsch). Έπειτα από 1 h λειοτριβήσης του προϊόντος ALFAMAG, η κοκκομετρική διαβάθμιση του λειοτριβημένου υλικού (ALFAMAG\_pul) δίνεται στην Εικόνα 8.3.



Εικόνα 8.3 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη της λειοτριβημένης καυστικής μαγνησίας ALFAMAG (κωδ. Δείγματος ALFAMAG\_pul)

Το ALFAMAG\_pul παρουσίασε το 50% του υλικού του μικρότερο από 7,88 μm, ενώ παράλληλα το 10% του υλικού του ήταν μικρότερο από 0,97 μm, και το 90% του υλικού μειώθηκε  $\geq$  από τα 35,83 μm. Η κοκκομετρική καμπύλη έδειξε μια βαθμιαία αύξηση και αντίστοιχη ομοιομορφία όσον αφορά την κοκκομετρία του δείγματος. Και τα δύο δείγματα παρουσίασαν ομοιομορφία και ομοιογένεια στη κοκκομετρική τους ανάλυση, εκτός από ένα ποσοστό ~10% του δείγματος ALFAMAG, το οποίο ξεπέρασε τα 475 μm. Η λειοτρίβηση όπως διαπιστώθηκε, επηρέασε σημαντικά την κοκκομετρία.

Ταυτόχρονα, η λειοτρίβηση της ALFAMAG αύξησε την ειδική επιφάνεια. Οι αναλύσεις με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας BET για τα υλικά ALFAMAG και ALFAMAG\_pul παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.2.

Πίνακας 8.2 Συγκριτική απεικόνιση της ειδικής επιφάνειας και του μέσου όρου του μεγέθους των πόρων του προϊόντος ALFAMAG και του δείγματος ALFAMAG\_pul

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Μέγεθος πόρων (Å)
ALFAMAG	29,75	247,89
ALFAMAG_pul	51,46	241,78



Με την κονιοποίηση της καυστικής μαγνησίας αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια της καυστικής μαγνησίας με αποτέλεσμα και οι επιφάνειες αντίδρασης. Το μέγεθος των πόρων παρέμεινε σταθερό. Έπειτα από την κονιοποίηση ο χρόνος αντιδραστικότητας στο δείγμα ALFAMAG\_ru1 μειώθηκε σε 61 s.

### 8.3 Πρότυπη άμμος

Για την πειραματική διερεύνηση της ανάπτυξης μαγνησιούχων δομικών υλικών παρασκευάστηκαν κονιάματα, για τις ανάγκες των οποίων χρησιμοποιήθηκε πρότυπη άμμος σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1-CEN Standard Sand. Το χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης άμμου είναι ότι διατίθεται σε συσκευασίες των 1350 g οι οποίες φέρουν ειδική κατανομή μεγέθους κόκκου.

Η κοκκομετρία της άμμου κυμαίνεται μεταξύ 0,08 και 2,00 mm. Η κατανομή των μεγεθών των κόκκων παρατίθεται στον Πίνακα 8.3 και στην Εικόνα 8.4. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε υγρασία είναι 0,2%.

Πίνακας 8.3 Κοκκομετρική ανάλυση της πρότυπης άμμου

Οπές κόσκινου (mm)	Συγκρατούμενη ποσότητα σε κάθε κόσκινο (g)	Συγκρατούμενο ποσοστό σε κάθε κόσκινο (%)	Συγκρατούμενο ποσοστό αθροιστικά σε κάθε κόσκινο (%)	Διερχόμενο ποσοστό αθροιστικά από κάθε κόσκινο (%)
8	0	0	0	100
4	0	0	0	100
2	0	0	0	100
1,6	7	7	7	93
1	27	27	34	66
0,5	34	34	68	32
0,16	20	20	88	12
0,08	12	12	100	0
<0,063	0	0	100	0
Σύνολο	100			

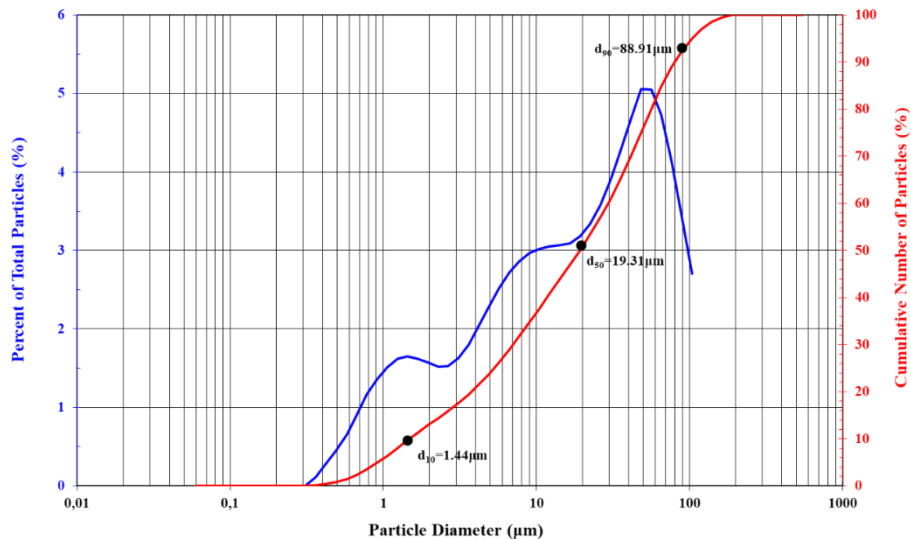


Εικόνα 8.4 Αθροιστική κοκκομετρική καμπύλη της άμμου που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη διατριβή.

#### 8.4 Θηραϊκή Γη (δείγμα ΡΟΖ)

Η ποζολάνη (δείγμα ΡΟΖ) που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της παρούσης διδακτορικής διατριβής έφερε την εμπορική ονομασία ΘΗΡΑΙΚΗ ΓΗ της εταιρείας ΠΡΟΛΑΤ Βιομηχανικά Ορυκτά.

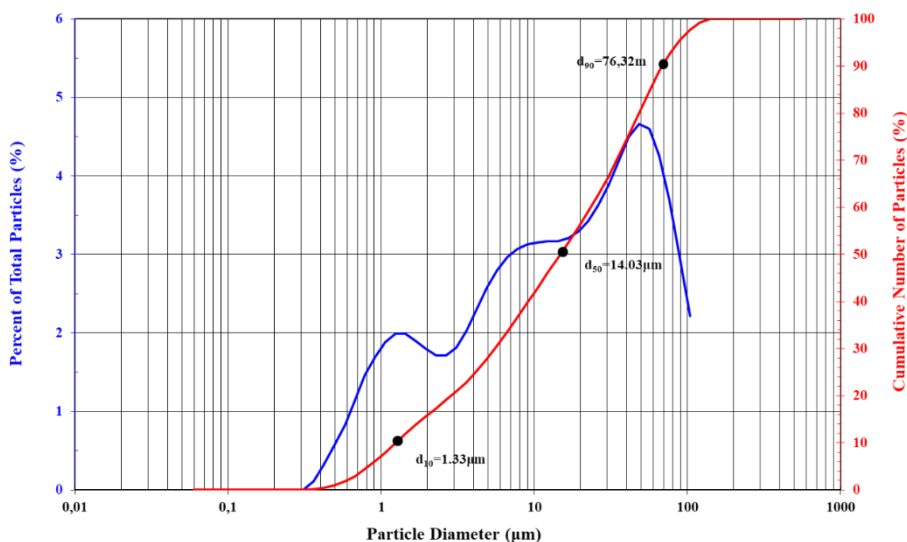
Η κοκκομετρική διαβάθμιση του δείγματος ΡΟΖ απεικονίζεται στην Εικόνα 8.5.



Εικόνα 8.5 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος ΡΟΖ

Στο δείγμα ΡΟΖ παρατηρήθηκε ότι το 10% του υλικού ήταν κάτω από 1,5 μm, με το 50% του υλικού να μην υπερβαίνει τα 19,20 μm, ενώ ένα ποσοστό της τάξης ~10% είχε μέγεθος πάνω από 80 μm, με μέγιστη κοκκομετρία τα 160μm.

Στη συνέχεια, με σκοπό τη μείωση της κοκκομετρίας του, το δείγμα POZ λειοτριβήθηκε για χρόνο 1 h σε αχάτινο μύλο του οίκου Fritsch - PULVERISETTE 5. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής διαβάθμισης του δείγματος POZ\_pul που προέκυψε από τη λειοτρίβηση δίνονται στην Εικόνα 8.6.

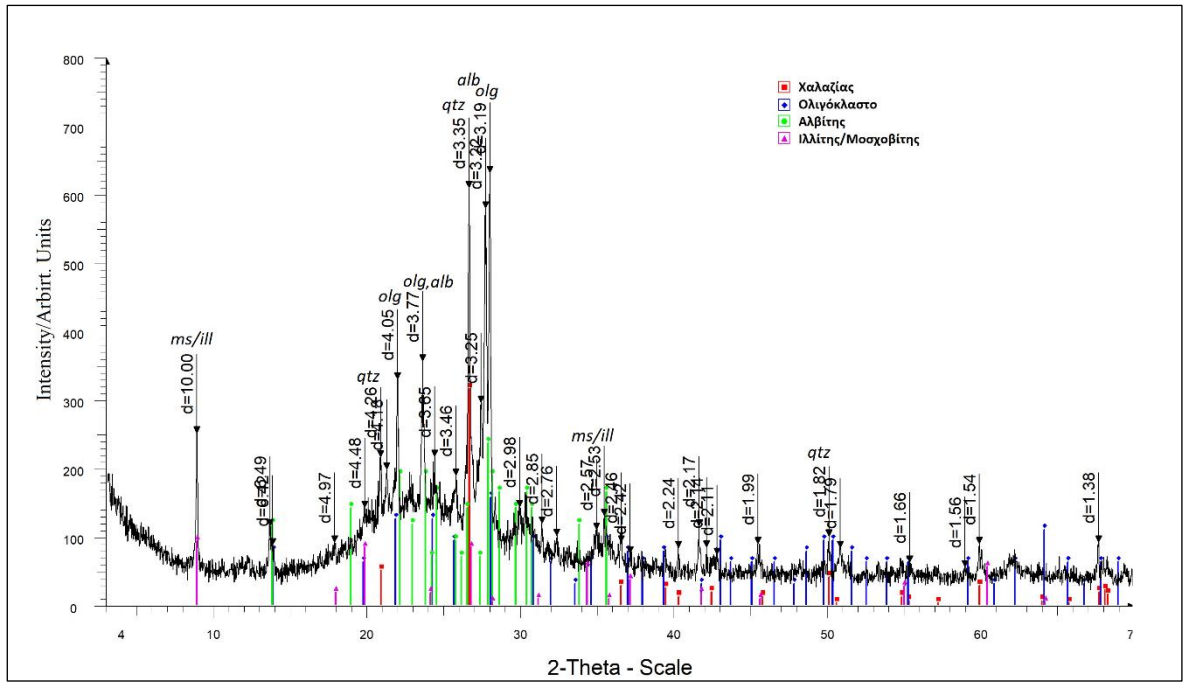


Εικόνα 8.6 Λογαριθμική κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος POZ\_pul

Η κοκκομετρία του δείγματος POZ\_pul μειώθηκε ελάχιστα σε σύγκριση με το δείγμα POZ. Το 10% του υλικού ήταν μικρότερο από 1,33 μm, με το 50% του υλικού να μην ξεπερνά τα 14,03 μm, ενώ το 90% του υλικού ήταν κάτω από 76,32μm, με μέγιστη κοκκομετρία τα 120μm.

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων POZ και POZ\_pul μετρήθηκε με τη μέθοδο BET στα 8900 cm<sup>2</sup>/g.

Η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος POZ\_pul, το οποίο προερχόταν από την λειοτρίβηση του προϊόντος POZ, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (Εικόνα 8.7).



Εικόνα 8.7 Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος POZ\_rul

Συγκεκριμένα, το δείγμα POZ\_rul αποτελείται κυρίως από χαλαζία (SiO<sub>2</sub>), αστρίους και ιλλίτη/μοσχοβίτη. Η περιεκτικότητά του στα παραπάνω ορυκτά επιβεβαιώνει τον όξινο πετρολογικό χαρακτήρα της ποζολάνης. Η αναθόλωση που παρατηρείται στην περιοχή των μοιρών 20°-30° αποδίδεται στην ύπαρξη μεγάλου ποσοστού άμορφου υλικού. Η ανάλυση των κύριων στοιχείων με τη μέθοδο της φθορισμετρίας ακτίνων-Χ (XRF) δίνεται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4 Χημική σύσταση της ποζολάνης, με τη μέθοδο της φθορισμετρίας ακτίνων-Χ.

Ποζολάνη (%)	
SiO <sub>2</sub>	68,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,35
CaO	1,20
MgO	0,97
K <sub>2</sub> O	4,52
Na <sub>2</sub> O	3,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16
MnO	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,24
SO <sub>3</sub>	0,03
LOI	5,70
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>100</b>

## 8.5 Ρευστοποιητής Sika

Οι ρευστοποιητές, γνωστοί και ως “μειωτές” νερού (αγγ. water reducer), είναι πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή σκυροδέματος. Είναι χημικές ενώσεις που επιτρέπουν τη σύνθεση του σκυροδέματος με ~15% λιγότερη περιεκτικότητα σε νερό. Οι ρευστοποιητές χρησιμοποιούνται για την αύξηση της ρευστότητας του σκυροδέματος χωρίς την προσθήκη περίσσειας νερού. Ταυτόχρονα δε, διαχωρίζουν τα μόρια με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ελκτικές τους και ηλεκτροστατικές δυνάμεις τους.

Οι ρευστοποιητές μειώνουν το ιξώδες (συνεκτικότητα) του συνδετικού υλικού, με άμεσο αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της εργασιμότητάς του (workability). Η βελτίωση της εργασιμότητας του σκυροδέματος οδηγεί στη μείωση του λόγου νερού προς συνδετικό υλικό (W/C), γεγονός το οποίο συνεπάγεται την αύξηση των αντοχών. Ταυτόχρονα, συμβάλλει στην καλύτερη ενυδάτωση του συνδετικού υλικού, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ο μεγαλύτερος δυνατός βαθμός αντιδραστικότητάς του. Διευκολύνει τη συμπύκνωση του τελικού κονιάματος, δρα ενάντια στην απόμειξη των συστατικών του και βελτιώνει σημαντικά την εργασιμότητά του. Μειώνει σημαντικά τη συρρίκνωση πήξης με αποτέλεσμα την αποφυγή ρωγματώσεων. Συμβάλλοντας στην αρίστη συμπύκνωση του τελικού προϊόντος, βελτιώνει την τελική ανθεκτικότητά του. Ο ρευστοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν ο ViscoCrete Techno-10 της Sika, με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά που δίνονται στον Πίνακα 8.5:

*Πίνακας 8.5 Χαρακτηριστικά ρευστοποιητή, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.*

---

Σύσταση: Υδατικό διάλυμα, πολυκαρβοξυλικών πολυμερών

Χρώμα: Ανοικτό καφέ (Light brown liquid)

Σχετική πυκνότητα (Kg/L):  $1,04 \pm 0,01$  στους  $20^{\circ}\text{C}$

pH: 3,5 έως 5, 5 στους  $20^{\circ}\text{C}$

Περιεχόμενο σε χλωρίδια: Ελεύθερο (EN 934.01)

Περιεχόμενο σε στερεά (%): 37-38

Ιξώδες (mPa s,  $20^{\circ}\text{C}$ ): 150

---

## 9. Σύνθεση μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση των νεσκεχονίτη

Η σύνθεση μαγνησιούχων δομικών υλικών βασίστηκε στην ενυδάτωση του MgO παρουσία νεσκεχονίτη. Για τη διερεύνηση του θέματος παρασκευάστηκαν κονιάματα και έπειτα ελέγχθηκαν ως προς τις αντοχές τους με δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται στο Κεφάλαιο 8.

Για την παρασκευή των κονιαμάτων, προετοιμάστηκαν μίγματα με κύρια συστατικά MgO και νεσκεχονίτη και, στη συνέχεια, έγινε χύτευσή τους σε καλούπια για την παρασκευή των υπό εξέταση δοκιμίων. Μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης των κονιαμάτων στην αντοχή τους σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

Η ανάμειξη νεσκεχονίτη με MgO απαιτούσε την αύξηση της απαιτούμενης ποσότητας νερού, προκειμένου να παραχθεί μια πάστα επιθυμητού ιξώδους, για να διευκολύνει τόσο την εργασιμότητά του, όσο και τη χύτευση. Η ανάμειξη MgO με νεσκεχονίτη αύξησε τον ελάχιστο λόγο νερού (W) προς συνδετικό υλικό (C), W/C, που συνήθως αναφέρεται για τα τσιμέντα Portland (Πρότυπο ΕΛΟΤ 197-1, 2000) στο 40% ( $W/C > 0,4$ ). Στην αρχική διερεύνηση του θέματος παρασκευάστηκαν δοκίμια από 100% MgO με  $W/C \sim 0,6$ . Τα δοκίμια παρέμειναν ασύνδετα με μηδενικές αντοχές στις δοκιμές.

### 9.1 Ανάμειξη των συστατικών των κονιαμάτων

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μαγνησιούχων κονιαμάτων ήταν η ακόλουθη: Προϋπολογισμένες και ζυγισμένες ποσότητες MgO σε μορφή καυστικής μαγνησίας και νεσκεχονίτη, αναμίχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν σε ξηρά κατάσταση. Η σύσταση καθορίστηκε στο 80% καυστική μαγνησία και 20% νεσκεχονίτη. Μετά την ομογενοποίηση του δείγματος προστέθηκε πρότυπη χαλαζιακή άμμος, σε ποσοστό 60% του συνολικού κονιάματος. Η αναλογία 60/40 (πρότυπη χαλαζιακή άμμος/συνδετικό υλικό) εφαρμόστηκε σε όλα τα κονιάματα.

Η σειρά ανάμειξης που ακολουθήθηκε στις πρώτες ύλες σε ξηρά κατάσταση ήταν η εξής:

I. Ανάμειξη νεσκεχονίτη με καυστική μαγνησία σε ξηρή κατάσταση σε μύλο, ώστε να ομογενοποιηθεί το συνδετικό υλικό, και

II. Ανάμειξη πρότυπης άμμου με το συνδετικό υλικό και ομογενοποίηση με ανάδευση για περίπου 1 min.

Ακολουθώντας αυτή τη σειρά ανάμειξης επιτεύχθηκε πλήρης ομοιογένεια των συστατικών των κονιαμάτων. Ως αποτέλεσμα, το νερό ενυδάτωσης αναμένεται να κατανέμεται μετέπειτα ομοιόμορφα σε όλο το μίγμα του κονιάματος, βελτιώνοντας τη χύτευση των μιγμάτων στα καλούπια. Μετά την ομογενοποίηση, στο ξηρό μίγμα MgO-νεσκεχονίτη-άμμου προστέθηκε προκαθορισμένη και ζυγισμένη ποσότητα νερού (δημιουργία υγρού μίγματος), η οποία υπολογίστηκε με βάση την απαιτούμενη αναλογία W/C. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη με χρήση αναδευτήρα, πρώτα σε αργή ταχύτητα για 5 min, και στη συνέχεια σε υψηλή ταχύτητα για επίσης 5 min (Εικόνα 9.1)



Εικόνα 9.1 Το μίγμα μαγνησιούχου συνδετικού υλικού και άμμου μετά το τέλος της ανάδευσης, πριν την χύτευση των κονιαμάτων στα καλούπια.

Ακολούθησε ανάμειξη για ~1 min, με σπάτουλα όπως περιγράφεται στο πρότυπο BS EN 196-01:2005 (BSI, 2005). Στην ανάμειξη του συνδετικού υλικού με το νερό χρησιμοποιήθηκε ο ρευστοποιητής ViscoCrete Techno-10, με σκοπό τη μείωση του απαιτούμενου νερού σε ποσοστό 2% και 4% επί του συνδετικού υλικού.

Μετά την ανάμειξη, το μίγμα χυτεύτηκε σε καλούπι κύβου, με διαστάσεις 5x5x5 cm (Εικόνα 9.2) και τοποθετήθηκε σε τράπεζα δόνησης για 5 min. Στη συνέχεια, τα μορφοποιημένα δείγματα καλύφθηκαν με υγρό ύφασμα για την αποφυγή απώλειας υγρασίας και αφέθηκαν για 24 h σε χώρο υψηλής υγρασίας. Μετά από 24 h, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τα καλούπια σιλικόνης και αφέθηκαν για 28 ημέρες, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας (>95%) και σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 9.2 Χύτευση κονιαμάτων σε καλούπια διαστάσεων 5x5x5cm

Για τη διερεύνηση των βέλτιστων αναλογιών των συστατικών του συνδετικού υλικού, μελετήθηκαν διαφορετικές συστάσεις κονιαμάτων. Η ονοματολογία των συστάσεων έγινε λαμβάνοντας υπόψη τη διαφοροποίηση των συστατικών των κονιαμάτων τόσο στην περιεκτικότητα σε νερό, όσο και στα χαρακτηριστικά ή την αναλογία των πρώτων υλών. Στον Πίνακα 9.1, δίνεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων που μελετήθηκαν μαζί με τα συστατικά.

Πίνακας 9.1. Κωδικοποίηση και χαρακτηριστικά των δοκιμών κονιάματος που μελετήθηκαν

	MgO (g)	Νεσκεχονίτης (g)	Ποζολάνη (g)	Νερό (W/C)	Άμμος (g)	Ρευστοποιητής / συνδετικό υλικό
CMN_R	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,9	150	2%
CMN_Rs	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_Rs_1000_1	80 (ALFAMAG - MgO <sub>1000</sub> )	20 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_Rs_1000_2	80 (ALFAMAG - MgO <sub>1000</sub> )	20 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_W(9)	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,9	150	4%
CMN_W(8)	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_W(40)	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_NQ(15)	85 (ALFAMAG)	15 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_NQ(20)	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_NQ(25)	75 (ALFAMAG)	25 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_NQ(30)	70 (ALFAMAG)	30 (NQ_kl)	-	0,8	150	4%
CMN_NQ_kl	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_NQ_km	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_km)	-	0,4	150	4%
CMN_NQ_kh	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kh)	-	0,4	150	4%
CMN_w_1	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_w_2	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_w_3	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_w_7	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_w_28	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_mp_1	80 (ALFAMAG_pul)	20 (NQ_kl)	-	0,45	150	4%
CMN_mp_2	80 (ALFAMAG_pul)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%
CMN_POZ_1	80 (ALFAMAG_pul)	20 (NQ_kl)	100 (POZ_pul)	0,45	300	4%
CMN_POZ_2	80 (ALFAMAG_pul)	20 (NQ_kl)	100 (POZ_pul)	0,4	300	4%



## 9.2 Μονοαξονική αντοχή σε θλίψη

Η μετρήσεις της μονοαξονικής αντοχής σε θλίψη πραγματοποιήθηκε σε μηχανή θλίψης τύπου Instron της Σχολής ΜΜΜ. Οι δοκιμές μονοαξονικής αντοχής σε θλίψη πραγματοποιήθηκαν στις 28 ημέρες μετά τη χύτευση των κονιαμάτων.

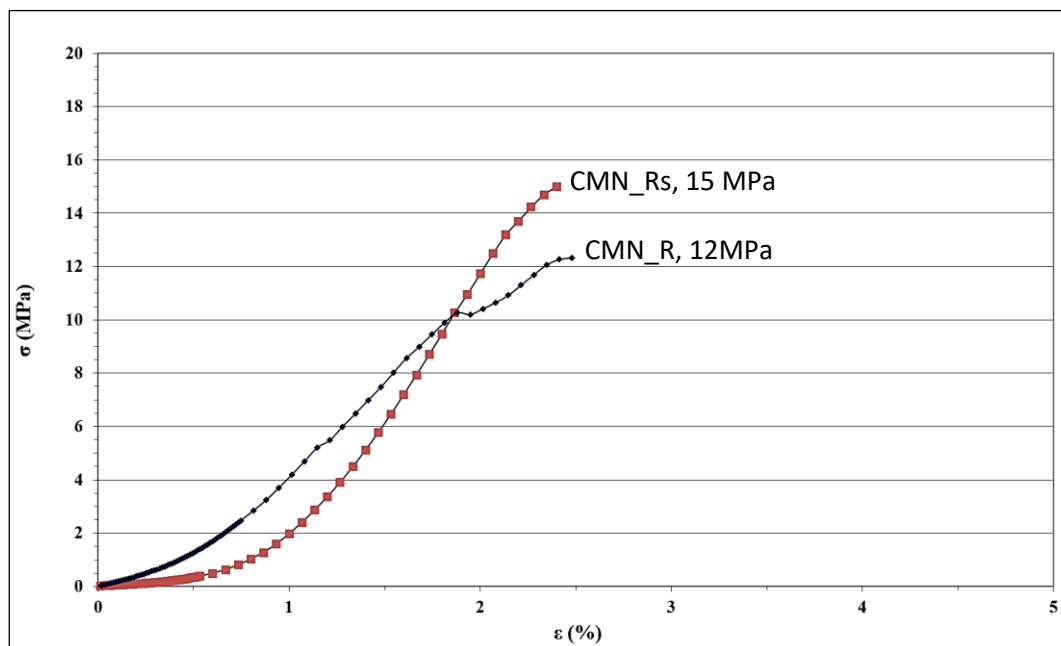
Η βέλτιστη σύνθεση των μιγμάτων για την παραγωγή κονιαμάτων καθορίστηκε με βάση τις μέγιστες αντοχές τους στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης. Οι τιμές αναφοράς που λήφθηκαν υπόψη ως προς τα όρια θραύσης των κονιαμάτων, ήταν οι ελάχιστες οριζόμενες τιμές θλιπτικής αντοχής που αναφέρονται στους κανονισμούς EN 197-1:2011 (Ευρωπαϊκό πρότυπο), EN 998-2 (Ευρωπαϊκό πρότυπο) και ASTM C-270 (Αμερικάνικο πρότυπο). Όσον αφορά το EN 197-1:2011 που αναφέρεται στις απαιτήσεις του τσιμέντου τύπου Portland, ορίζει τα 20 MPa ως το κατώτερο όριο θλιπτικής αντοχής για τα κονιάματα. Τα EN 998-2 και ASTM C-270, τα οποία αναφέρονται στις ελάχιστες θλιπτικές απαιτήσεις των τσιμέντων για την τοιχοποιία, ορίζουν ελάχιστες θλιπτικές αντοχές στην δοκιμή μονοαξονικής θλίψης τα 17,2 MPa.

## 9.3 Κονιάματα CMN\_R και CMN\_Rs

Τα κονιάματα CMN\_R και CMN\_Rs αποτέλεσαν το αρχικό στάδιο διερεύνησης του θέματος. Με αναλογία MgO/νεσκεχονίτη 80/20, προστέθηκε στο μίγμα 2% ρευστοποιητής (CMN\_R) με αναλογία W/C=0,9. Το δείγμα με κωδικό CMN\_R παρουσίασε όριο θραύσης 12 MPa στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης (Εικόνα 9.4). Με την αύξηση του ρευστοποιητή στο 4% επί του συνδετικού υλικού (CMN\_Rs), η αντοχή του κονιάματος παρουσίασε όριο θραύσης στα 15 MPa.



Εικόνα 9.3 Το κονιάμα CMN\_Rs έπειτα από την 28-ήμερη ενυδάτωση του

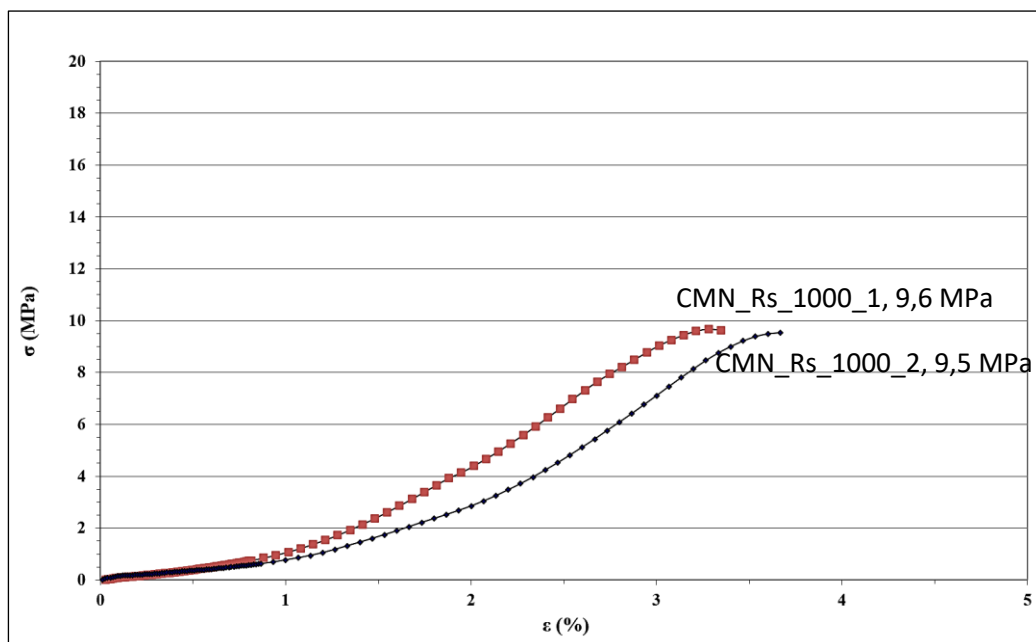


Εικόνα 9.4 Καμπύλη μονοαξονικής θλίψης των δειγμάτων CMN\_R και CMN\_Rs

Στο δείγμα CMN\_Rs με την προσθήκη 4% ρευστοποιητή η απαιτούμενη ποσότητα νερού μειώθηκε στο  $W/C=0,8$ . Αυτή η παρατήρηση αποτέλεσε και τη βάση για τη συνέχεια των συνθέσεων με σταθερή αναλογία ρευστοποιητή/συνδετικό υλικό στο 4%.

#### 9.4 Κονιάματα CMN\_Rs\_1000\_1 και CMN\_Rs\_1000\_2

Διατηρώντας τις αναλογίες ως έχουν (MgO/νεσκεchonίτη - 80/20) στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε καυστική μαγνησία σε μεγαλύτερη θερμοκρασία έψησης. Στο πλαίσιο βελτίωσης των θλιπτικών αντοχών των κονιαμάτων δοκιμάστηκε καυστική μαγνησία παραγόμενη σε  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  (MgO<sub>1000</sub>). Η αντιδραστικότητά της μετρήθηκε στα 130 s, αυξημένη κατά ~60 s περίπου σε σχέση με την αρχική, η οποία είχε παραχθεί με έψηση στους 1000°C (Κεφ. 4, Υποκ. 4.2). Η ανάμειξη των πρώτων υλών για την σύνθεση του συνδετικού υλικού περιλάμβανε αναλογία 80/20 MgO<sub>1000</sub> - νεσκεchonίτη. Τα δοκίμια κονιαμάτων CMN\_Rs\_1000\_1 και CMN\_Rs\_1000\_2 που περιείχαν την καυστική μαγνησία παραγόμενη στους 1000°C ως πρώτη ύλη, παρουσίασαν όριο θραύσης στα ~9,5 MPa.



Εικόνα 9.5 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN\_Rs\_1000\_1 και CMN\_Rs\_1000\_2

Η μείωση της αντιδραστικότητας της καυστικής μαγνησίας που χρησιμοποιήθηκε ως συστατικό στα δείγματα CMN\_Rs\_1000\_1 και CMN\_Rs\_1000\_2 επηρέασε τις θλιπτικές αντοχές. Τα όρια θραύσης των δειγμάτων στα ~9,5 MPa επιβεβαίωσε ότι η τιμή 130 s στην αντιδραστικότητα της  $MgO_{1000}$  συνεπάγεται χαμηλότερες θλιπτικές αντοχές στην δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Η μείωση της αντιδραστικότητας αποδίδεται στη μείωση της ειδικής επιφάνειας από την πύρωση, λόγω αύξησης της κοκκομετρίας. (Shand et al., 2020)

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, μελετήθηκαν στη συνέχεια δύο κρίσιμοι παράγοντες, όσον αφορά στις συστάσεις των κονιαμάτων:

- 1) Η απαιτούμενη ποσότητα νερού, και
- 2) Η κοκκομετρία της καυστικής μαγνησίας, η μείωση της οποίας επιφέρει μείωση του χρόνου αντίδρασης.

### 9.5 Κονιάματα CMN\_W(9), CMN\_W(8) και CMN\_W(40)

Για την πλήρη διερεύνηση του λόγου νερού προς συνδετικό υλικό πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις δοκιμών για ένα εύρος ποσοτήτων νερού. Η ποσότητα του ρευστοποιητή που χρησιμοποιήθηκε ήταν 4% επί του συνδετικού υλικού, σταθερή σε όλα τα μίγματα.

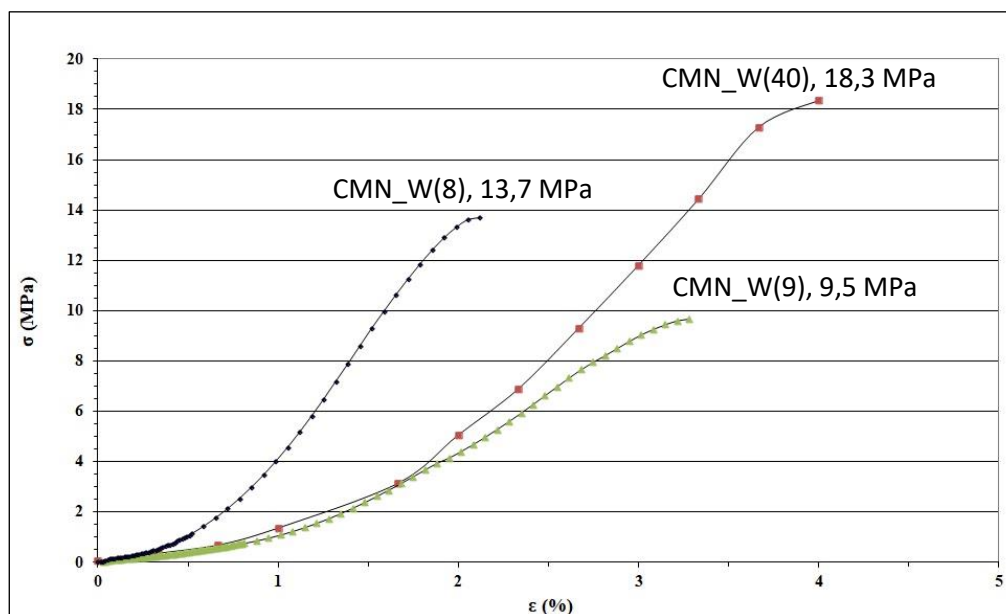
Στον Πίνακα 9.2 δίνονται αναλυτικά οι συστάσεις των κονιαμάτων που μελετήθηκαν:

Πίνακας 9.2 Συστάσεις των κονιαμάτων CMN\_W(9), CMN\_W(8) και CMN\_W(40) με διαφοροποίηση στην ποσότητα νερού.

Συστατικά	CMN_W(9) (g)	CMN_W(8) (g)	CMN_W(40) (g)
MgO	80	80	80
Νεσκεχονίτης	20	20	20
<b>W/C</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,4</b>
Ρευστοποιητής /συνδετικό υλικό x 100	4%	4%	4%
Πρότυπη άμμος	150	150	150

Οι αναλογίες νερού προς συνδετικό υλικό επιλέχθηκαν σύμφωνα με την εργασιμότητα του κονιάματος κατά την ανάδευσή του με τα αδρανή (πρότυπη άμμος). Η προσθήκη του νερού σε ζυγισμένη ποσότητα, έγινε στην αρχή της ανάδευσης των κονιαμάτων.

Το δοκίμιο CMN\_W(9) κατά τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης παρουσίασε όριο θραύσης στα 9,5 MPa. Το δείγμα CMN\_W(8) παρουσίασε όριο θραύσης στα 13,7 MPa, και το δείγμα CMN\_W(40), με τη χαμηλότερη ποσότητα νερού, επέδειξε τη μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή στα 18,3 MPa.



Εικόνα 9.6 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN\_W(9), CMN\_W(8) και CMN\_W(40).

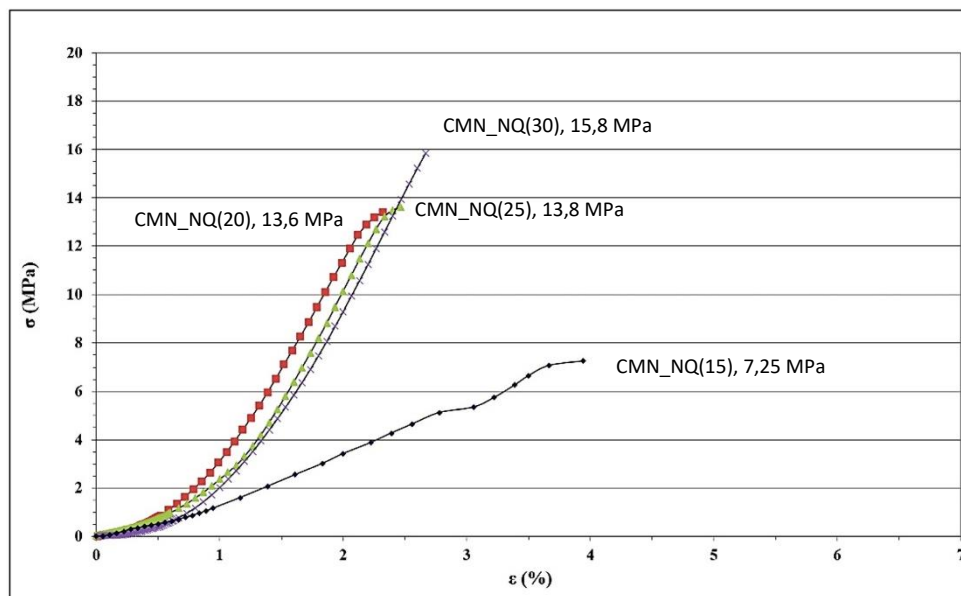
### 9.6 Κονιάματα CMN\_(15), CMN\_(20), CMN\_(25), CMN\_(30)

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η επίδραση της ποσότητας του νεσκεχονίτη, στις θλιπτικές αντοχές των κονιαμάτων. Στην περίπτωση αυτή, μεταβλήθηκε και ο λόγος  $W/C=0,4$  σε  $W/C=0,8$ . Λόγω της μείωσης του MgO στα κονιάματα, για τη βέλτιστη εργασιμότητα και χύτευση των μιγμάτων απαιτήθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες νερού. Οι συστάσεις των κονιαμάτων που μελετήθηκαν αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 9.3:

Πίνακας 9.3 Συστάσεις κονιαμάτων CMN\_NQ(15), CMN\_NQ(20), CMN\_NQ(25) και CMN\_NQ(30):

Συστατικά	CMN_NQ(15) (g)	CMN_NQ(20) (g)	CMN_NQ(25) (g)	CMN_NQ(30) (g)
MgO	85	80	75	70
<b>Νεσκεχονίτης</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>
W/C	0,8	0,8	0,8	0,8
Ρευστοποιητής /συνδετικό υλικό x 100	4%	4%	4%	4%
Πρότυπη άμμος	150	150	150	150

Τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών παρουσιάζονται συγκριτικά στην Εικόνα 9.7.



Εικόνα 9.7 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN\_NQ(15), CMN\_NQ(20), CMN\_NQ(25) και CMN\_NQ(30)

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.7, η ποσότητα του νεσκεχονίτη στα κονιάματα επηρεάζει τις αντοχές τους. Το δείγμα CMN\_NQ(15) παρουσίασε όριο θραύσης στα

7,25 MPa στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Το δείγμα CMN\_NQ(20) παρουσίασε όριο θραύσης στα 13,6 MPa, ενώ παρεμφερείς θλιπτικές αντοχές έδωσε και το δείγμα CMN\_NQ(25) το οποίο παρουσίασε όριο θραύσης στα 13,8 MPa. Το κονίαμα CMN\_NQ(30), παρουσίασε όριο θραύσης στα 14,8 MPa. Παρατηρείται δηλαδή αύξηση των θλιπτικών αντοχών των κονιαμάτων, στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης, με αύξηση του ποσοστού του νεσκεchonίτη, για τον ίδιο λόγο  $W/C=0,85$ .

### 9.7 Κονιάματα CMN\_kl, CMN\_km και CMN\_kh

Η κοκκομετρία των πρώτων υλών αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τις αντοχές των κονιαμάτων (Canterford, 1985, van der Merwe et al., 2004, Liu et al., 2007). Χρησιμοποιώντας ένα εμπορικό προϊόν καυστικής μαγνησίας με σταθερή κοκκομετρία (όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή) με την ονομασία ALFAMAG της ΤΕΡΝΑ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ, ήταν ιδιαίτερα σημαντικό να μελετηθεί ο ρόλος της κοκκομετρικής διαβάθμισης του νεσκεchonίτη στις τελικές αντοχές των κονιαμάτων.

Για τη διερεύνηση του ρόλου της κοκκομετρικής διαβάθμισης του νεσκεchonίτη στις αντοχές των κονιαμάτων, χρησιμοποιήθηκε νεσκεchonίτης διαφορετικής κοκκομετρίας που προέκυψε από διαφοροποίηση στη μέθοδο σύνθεσης και συγκεκριμένα (αναλυτική περιγραφή κοκκομετρικής διαβάθμισης των δειγμάτων Κεφ. 6, Υποκ 6.4):

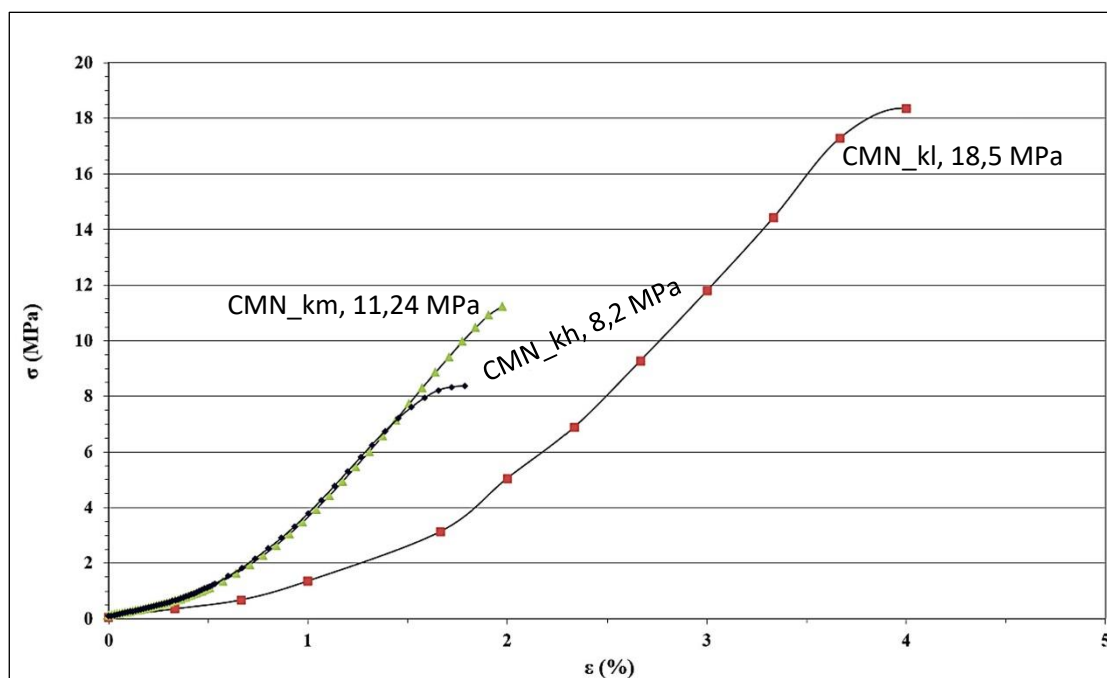
- NQ\_kl με D(50) 2,95  $\mu\text{m}$ . Μετά το πέρας της ανάμειξης των δύο αντιδρώντων, το διάλυμα παρέμεινε για 1 h σε ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα.
- NQ\_km, με D(50) 66,5  $\mu\text{m}$ . Μετά το πέρας της ανάμειξης των δύο αντιδρώντων, το διάλυμα παρέμεινε για 1 h σε ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα. Σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα έμεινε σε ηρεμία για 48 h .
- NQ\_kh, με D(50) 55,4  $\mu\text{m}$ . Μετά το πέρας της ανάμειξης των δύο αντιδρώντων, το αλλά σε αυτή την περίπτωση δεν παρέμεινε σε ανάδευση, όπως στις προηγούμενες 2 συνθέσεις, αλλά αφέθηκε σε ηρεμία για 72 h.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν 3 διαφορετικά κονιάματα που περιείχαν τα δείγματα νεσκεchonίτη με την διαφορετική κοκκομετρική διαβάθμιση, τα εξής:

- I. CMN\_kl: περιείχε στην σύστασή του το NQ\_kl
- II. CMN\_km: περιείχε στην σύστασή του το NQ\_km

### III. CMN\_kh: περιείχε στην σύστασή του το NQ\_kh

Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν με την ίδια ποσοστιαία σύσταση των ορυκτών πρώτων υλών στο συνδετικό υλικό και συγκεκριμένα 80% MgO-20% νεσκεχονίτη και με λόγο νερού προς συνδετικό υλικό  $W/C=0,4$ . Η άμμος αποτελούσε το 60% της σύστασης των κονιαμάτων, ενώ χρησιμοποιήθηκε και ρευστοποιητής σε ποσοστό 4% επί του συνδετικού υλικού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης δίνονται στην Εικόνα 9.8.



Εικόνα 9.8 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των δειγμάτων CMN\_kl, CMN\_km και CMN\_kh

Το δείγμα CMN\_km παρουσίασε όριο θραύσης στα 11,24 MPa, ενώ το δείγμα CMN\_kh στα 8,2 MPa. Το δείγμα CMN\_kl παρουσίασε την βέλτιστη αντοχή στα 18,5 MPa. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών μονοαξονικής θλίψης, το κονίαμα με τη χαμηλότερη κοκκομετρία και καλύτερη κοκκομετρική διαβάθμιση (ομοιογένεια κρυστάλλων) νεσκεχονίτη παρουσίασε τις μέγιστες αντοχές.

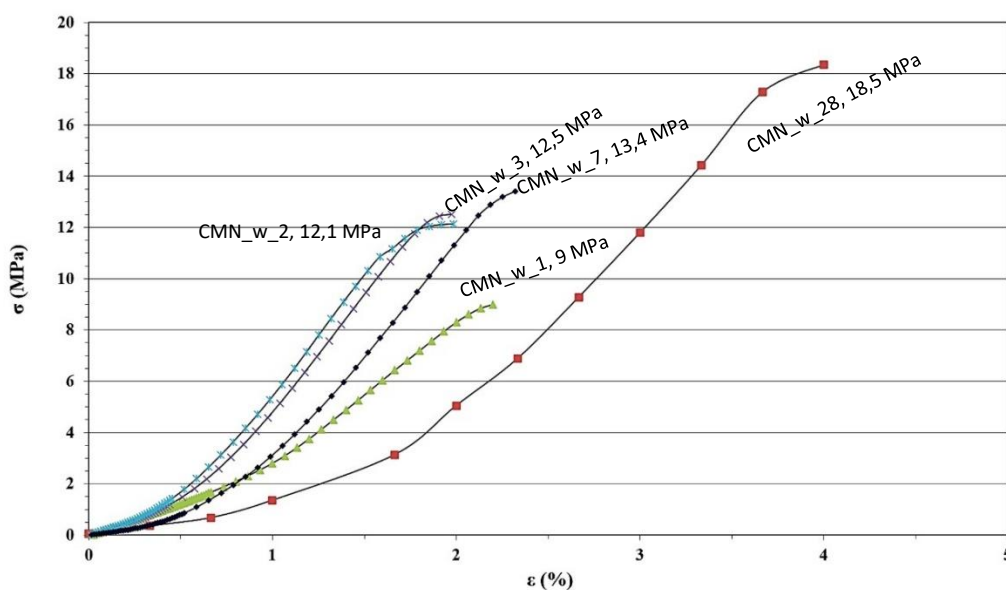
Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η κοκκομετρική διαβάθμιση του νεσκεχονίτη στα κονιάματα επηρεάζει σημαντικά τις τελικές αντοχές τους.

### 9.8 Κονιάματα CMN\_w\_1, CMN\_w\_2, CMN\_w\_3, CMN\_w\_7 και CMN\_w\_28

Με βάση το πρότυπο EN 196-1:2005 πραγματοποιήθηκαν μονοαξονικές δοκιμές θλίψης σε διαφορετικές ημέρες κατά την ενυδάτωση και πήξη των δοκιμίων. Λαμβάνοντας υπόψη τη βέλτιστη σύσταση του CMN\_W(40) που παρουσίασε όριο θραύσης στα 18,3 MPa, δημιουργήθηκαν πέντε νέα δοκίμια κονιαμάτων όμοιας σύστασης και, στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μονοαξονικές δοκιμές κατά την χρονική περίοδο της ενυδάτωσής τους και πήξης τους. Οι χρόνοι που παρέμειναν τα κονιάματα στα καλούπια μετά την χύτευσή τους ήταν:

- I. CMN\_w\_1: 24 h,
- II. CMN\_w\_2: 2 ημέρες,
- III. CMN\_w\_3: 3 ημέρες,
- IV. CMN\_w\_7: 7 ημέρες και
- V. CMN\_w\_28: 28 ημέρες.

Τα αποτελέσματα των αντοχών των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη δίνονται στην Εικόνα 9.9, και στον Πίνακα 9.3, τα οποία δείχνουν την προοδευτική αύξηση των αντοχών του κονιάματος.



Εικόνα 9.9 Καμπύλες μονοαξονικής θλίψης των δοκιμίων CMN\_w\_1, CMN\_w\_2, CMN\_w\_3, CMN\_w\_7 και CMN\_w\_28.



Πίνακας 9.3 Αντοχές μονοαξονικής θλίψης των δοκιμίων

Ονομασία δείγματος	Χρόνος πήξης	Αντοχές στην μονοαξονική θλίψη
CMN_w_1	24 ώρες	9 MPa
CMN_w_2	2 ημέρες	12,1 MPa
CMN_w_3	3 ημέρες	12,5 MPa
CMN_w_7	7 ημέρες	13,4 MPa
CMN_w_28	28 ημέρες	18,5 MPa

Παρατηρώντας το δείγμα CMN\_w\_1, το κονίαμα αποκτά αντοχές από την πρώτη μέρα της χύτευσής του, το οποίο συνεπάγεται ότι η διαδικασία ενυδάτωσής του δοκιμίου έχει προχωρήσει σημαντικά από την πρώτη μέρα της χύτευσης. Στα δείγματα CMN\_w\_2, CMN\_w\_3 και CMN\_w\_7 παρατηρήθηκε ότι η ενυδάτωση των πρώτων υλών συνεχίστηκε προοδευτικά με το χρόνο ενυδάτωσής τους. Με την πάροδο του χρόνου το κονίαμα έφτασε τις μέγιστες τιμές στις αντοχές του στις 28 ημέρες (CMN\_w\_28).

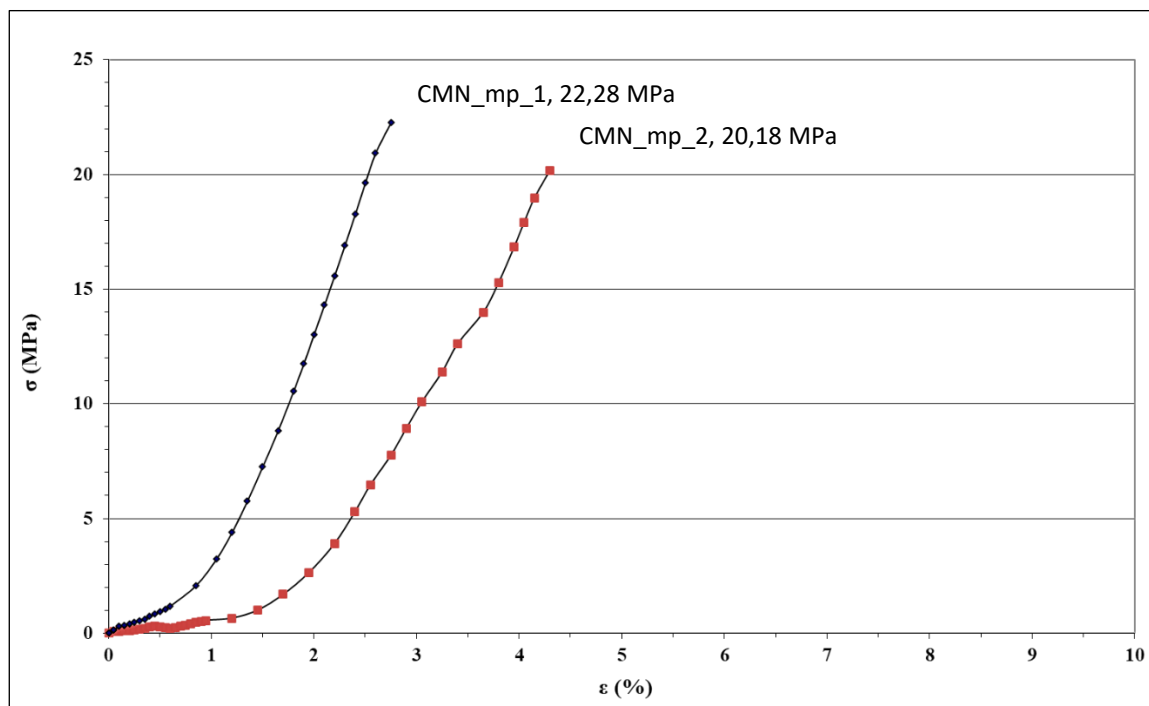
**9.9 Κονιάματα CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2**

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση των κονιαμάτων CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2 χρησιμοποιώντας την ALFAMAG\_ru1 στα συστατικά τους (Κεφ. 8,Υποκ. 8.2). Τα κονιάματα CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2 περιείχαν την αναλογία MgO/νεσκεχονίτης - 80 /20. Σε αυτά προστέθηκε πρότυπη άμμος σε ποσοστό άμμος/συνδετικό υλικό – 60/40. Η ποσότητα νερού που απαιτήθηκε ήταν W/C=0,45 για να επιτευχθεί εργασιμότητα και χύτευση του υλικού (Εικόνα 9.10). Ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε και 4% ρευστοποιητής επί του συνδετικού υλικού. Η αύξηση κατά 5% σε νερό που χρειάστηκε σε σύγκριση με το CMN\_w(40), ερμηνεύεται λόγω της αύξησης της αντιδραστικότητας της ALFAMAG\_ru1 σε σύγκριση με το προϊόν ALFAMAG (Κεφ. 8, Υποκ. 8.2).



Εικόνα 9.10 Χύτευση των κονιαμάτων CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2 σε καλούπια διαστάσεων 5x5x5 cm

Τα αποτελέσματα των μονοαξονικών δοκιμών αντοχής των δειγμάτων CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2 δίνονται στην Εικόνα 9.11.



Εικόνα 9.11 Διαγράμματα από τις δοκιμές μονοαξονικής αντοχής των δειγμάτων CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2

Τα δείγματα CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2 παρουσίασαν όριο θραύσης στα 22,28 MPa και 20,18 MPa, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε αύξηση των αντοχών κατά 20% με την προσθήκη του ALFAMAG\_ru1 στα συστατικά του, σε σύγκριση με το CMN\_w(40) που περιείχε το προϊόν ALFAMAG (18,3 MPa). Αυτή η αύξηση οφείλεται στην αύξηση της αντιδραστικότητας της καυστικής μαγνησίας με τη λειοτρίβηση, και συνεπώς στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

### 9.10 Κονιάματα CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2

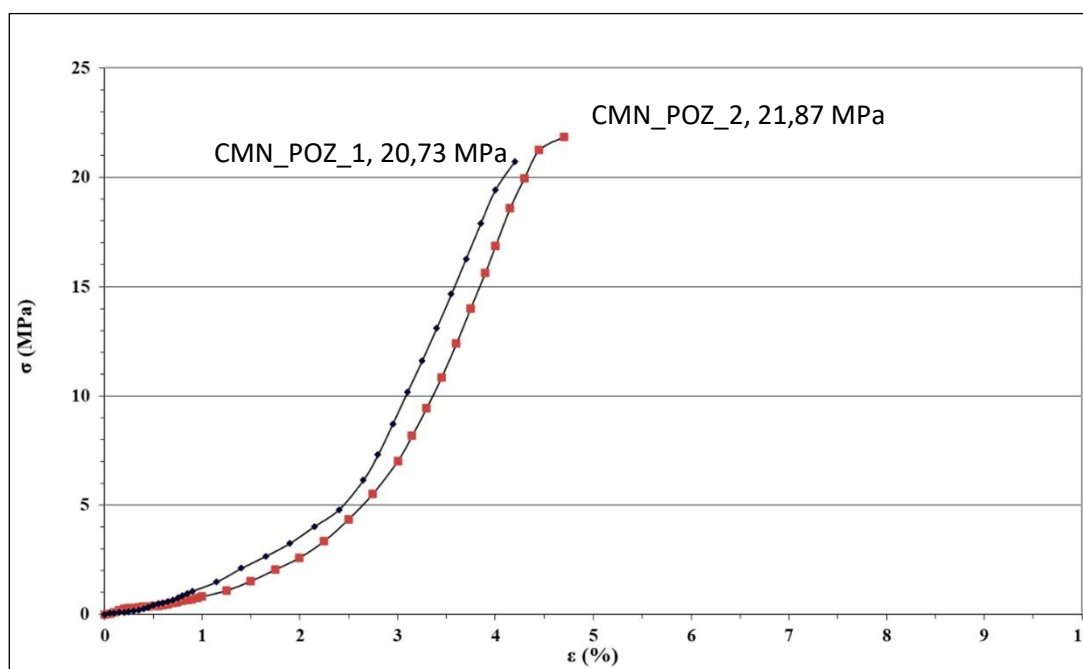
Για τη μελέτη του ρόλου της ποζολάνης στις αντοχές των κονιαμάτων, προστέθηκαν στα κονιάματα, η ποζολάνη POZ\_ru1, CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2. Αρχικά δημιουργήθηκε ξηρό μίγμα 80% MgO (ALFAMAG\_ru1) - 20% νεσκεchonίτης. Στη συνέχεια προστέθηκε ποζολάνη στο μίγμα με αναλογία 1:1. Το νέο ξηρό μίγμα με ποζολάνη, MgO και νεσκεchonίτη αποτέλεσε το συνδετικό υλικό των νέων κονιαμάτων CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2. Η αναλογία συνδετικού υλικού / πρότυπης άμμου στο κονίαμα ήταν 40 -60 . Αναφορικά με τα ποσοστά ανάμειξης των πρώτων υλών για τη

δημιουργία του συνδετικού υλικού αυτά ήταν 40% καυστική μαγνησία, 50% ποζολάνη και 10% νεσκεχονίτης. Ο λόγος νερού προς συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $W/C=0,4$  (Εικόνα 9.12).



Εικόνα 9.12 Φωτογραφία του CMN\_POZ\_2 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

Τα αποτελέσματα της μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 έπειτα από 28 ημέρες δίνονται στην Εικόνα 9.13.



Εικόνα 9.13 Διαγράμματα μονοαξονικής θλίψης των κονιαμάτων CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2.

Τα CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 είχαν παραπλήσιες αντοχές με τα CMN\_mr\_1 και CMN\_mr\_2. Τα δοκίμια CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 παρουσίασαν όριο θραύσης στα 20,73 MPa και 21,87 MPa, αντίστοιχα. Επιπλέον, η ποσότητα νερού στα δοκίμια

CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 παρέμεινε στο W/C=0,4, σε αντίθεση με τα δείγματα CMN\_mp\_1 και CMN\_mp\_2 που αυξήθηκε (W/C=0,45).

Οι διαφορετικές συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως σκοπό να εξεταστεί ο ρόλος διαφορετικών παραμέτρων στην πήξη και τη σκλήρυνση των κονιαμάτων με βάση το MgO παρουσία νεσκεχονίτη. Με βάση τις αντοχές σε μονοαξονική θλίψη των διαφορετικών κονιαμάτων, όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω, οι βέλτιστες συνθέσεις επιτεύχθηκαν (Πίνακας 9.4):

- I. με μείωση του λόγου W/C (δοκίμιο CMN\_W(40)),
- II. με μείωση της κοκκομετρίας του MgO (δοκίμιο CMN\_mp\_1) και
- III. με την προσθήκη ποζολάνης (δοκίμιο CMN\_POZ\_2).

Πίνακας 9.4. Βέλτιστες συνθέσεις κονιαμάτων με βάση τις αντοχές τους σε μονοαξονική θλίψη

	MgO (g)	Νεσκεχονίτης (g)	Ποζολάνη (g)	Νερό (W/C)	Άμμος (g)	Ρευστοποιητής / συνδετικό υλικό	Αντοχές στην μονοαξονική θλίψη (MPa)
CMN_W(40)	80 (ALFAMAG)	20 (NQ_kl)	-	0,4	150	4%	18,3
CMN_mp_1	80 (ALFAMAG_pul)	20 (NQ_kl)	-	0,45	150	4%	22,28
CMN_POZ_2	80 (ALFAMAG_pul)	20 (NQ_kl)	100 (POZ_pul)	0,4	300	4%	21,87

## 10. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των κονιαμάτων

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από τις δοκιμές σε μονοαξονική θλίψη των κονιαμάτων που περιεγράφηκαν στο Κεφάλαιο 8, τα συστατικά των οποίων δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 8.1 (Κεφ. 8), τα CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2 παρουσίασαν τις βέλτιστες αντοχές. Τα τρία αυτά κονιάματα χαρακτηρίστηκαν ορυκτολογικά λεπτομερώς με τις αναλυτικές μεθόδους της περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ, της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και διερχόμενης δέσμης (TEM), της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά Fourier και της θερμοβαρυτομετρίας (TG).

Για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του συνδετικού υλικού των κονιαμάτων, επειδή η παρουσία της άμμου επηρέαζε τα αποτελέσματα, αναλύθηκαν πάστες μόνο του συνδετικού υλικού, με τις αναλυτικές μεθόδους της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά Fourier και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Οι συστάσεις του συνδετικού υλικού των κονιαμάτων CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1

Πίνακας 10.1 Συστατικά των συνδετικών υλικών των CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2.

Όνομασία δείγματος	Cement_CMN_W(40) (g)	Cement_CMN_mp (g)	Cement_CMN_POZ (g)
<u>Συστατικά</u>			
MgO	80	80	80
Νεσκεchonίτης	20	20	20
Ποζολάνη	-	-	100
Νερό/Συνδετικό υλικό (W/C)	0,4	0,45	0,4
Ρευστοποιητής /Συνδετικό υλικό x 100	4%	4%	4%

Η περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ (XRD) αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο στην κατανόηση των ορυκτολογικών φάσεων των μαγνησιούχων κονιαμάτων και ειδικά των προϊόντων ενυδάτωσης κατά την πήξη των κονιαμάτων. Η περαιτέρω μελέτη των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων καθώς και του ιστού των κονιαμάτων CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2, πραγματοποιήθηκε σε λεπτές στυλινές

τομές των κονιαμάτων, στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο. Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, στη συνέχεια, αναλύθηκαν οι κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις που σχηματίστηκαν κατά την 28-ήμερη ενυδάτωση των κονιαμάτων.

Τέλος, το κονίαμα Cement\_CMN\_W(40) μελετήθηκε και με τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων-TEM. Για το χαρακτηρισμό του εν λόγω κονιάματος λήφθηκαν εικόνες Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (High Resolution Transmission Electron Microscopy Images-HRTEM). Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις περίθλασης ηλεκτρονίων, αλλά και σημειακές αναλύσεις με φασματοσκοπία Ακτίνων-Χ ενεργειακής διασποράς (EDS). Η επιλογή του δείγματος Cement\_CMN\_W(40) έγινε καθότι ο βρουσίτης που χαρακτηρίζει τη σύσταση του συνδετικού υλικού, απουσίαζε από την οπτική παρατήρηση του δείγματος στο πολωτικό μικροσκόπιο. Οι αναλύσεις FT-IR και TG/DTG στα κονιάματα έδωσαν επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τις ενυδατωμένες φάσεις στα CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2.

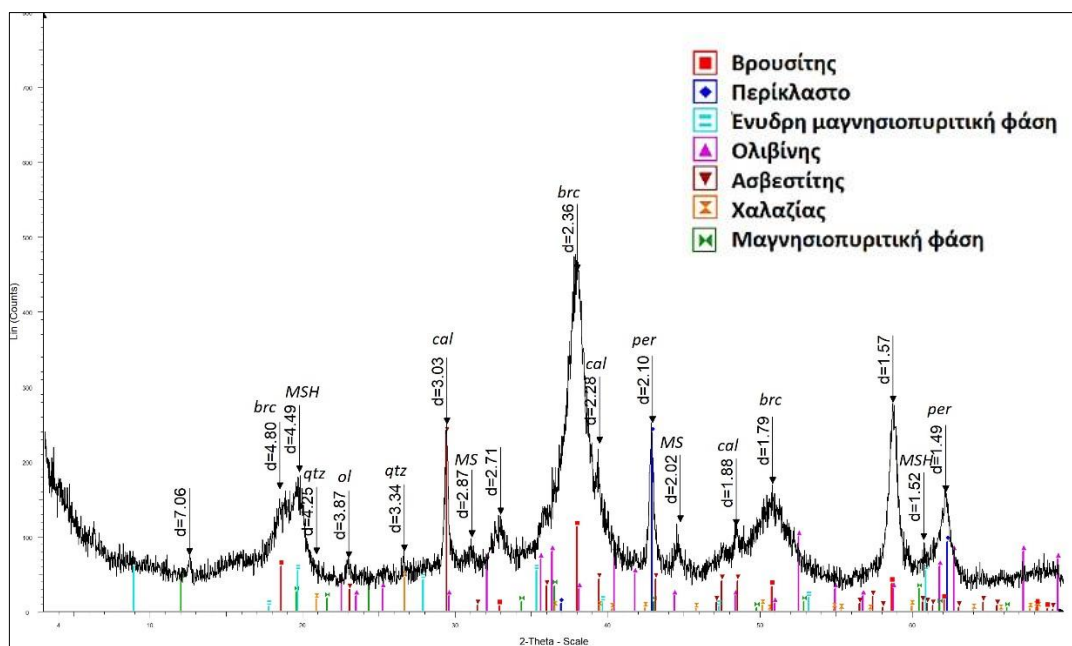
## 10.1 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός κονιαμάτων

### 10.1.1 Κονίαμα CMN\_W(40)

Το συνδετικό υλικό Cement\_CMN\_W(40), του CMN\_W(40), αποτελείται από τα παρακάτω ορυκτά, όπως προσδιορίστηκαν με την περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ (Εικόνα 10.1):

- I. Βρουσίτης: 4,80Å, 2,36Å και 1,79Å,
- II. Περίκλαστο: 2,1Å, 2,4Å και 1,5Å,
- III. Ολιβίνης: 3,86Å, 2,4Å και 2,5Å,
- IV. Ασβεστίτης: 3,03Å, 2,28Å και 1,87Å,
- V. Χαλαζίας: 3,34Å και 4.25Å,
- VI. Ένυδρες μαγνησιοπυριτικές φάσεις (MSH): 4,49Å, 2,4Å και 1,52Å,
- VII. Μαγνησιοπυριτικές φάσεις (MS): 2,8Å και 2,02Å<sup>3</sup>.

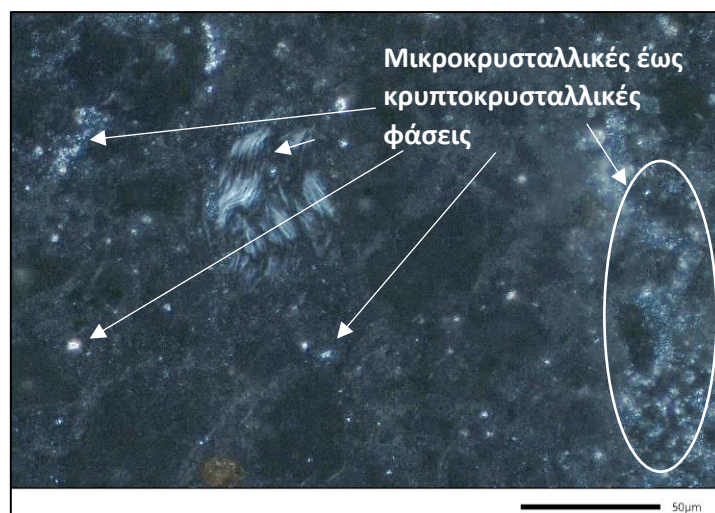
<sup>3</sup> Οι καρτέλες που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγνώριση των μαγνησιοπυριτικών και ένυδρων μαγνησιοπυριτικών φάσεων ήταν οι: (MS: Magnesium Silicate) 01-0773 και (MSH: Magnesium Silicate Hydrate) 01-0094 (Sandberg & Mosberg, 1988, Brew & Glasser, 2005).



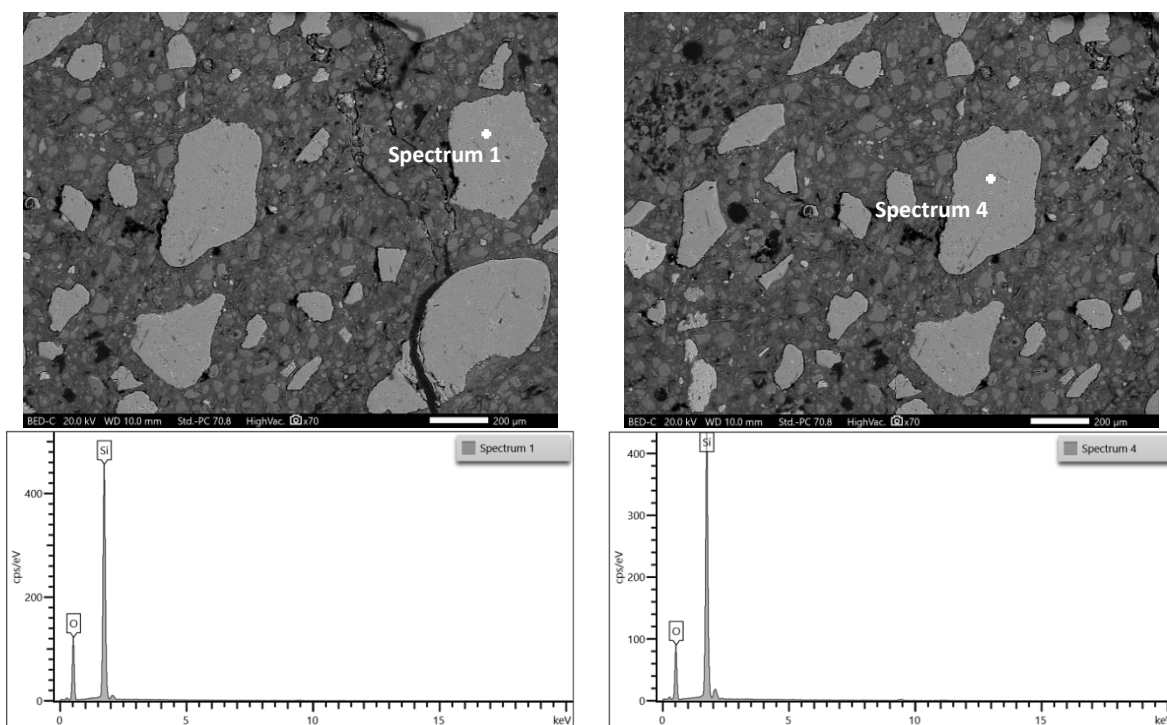
Εικόνα 10.1 Ακτινοδιάγραμμα του δείγματος Cement\_CMN\_W(40) (brc: βρουσίτης, per: περίκλαστο, cal: ασβεστίτης, qtz: χαλαζίας, ol: ολιβίνης, MSH: ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση, MS: μαγνησιοπυριτική φάση)

Για την ανάλυση του Cement\_CMN\_W(40) χρησιμοποιήθηκε χαμηλός ρυθμός σάρωσης με βήμα  $0.01^\circ/\text{sec}$  για την καλύτερη απόδοση των ανακλάσεων στο τελικό γράφημα. Στο ακτινοδιάγραμμα XRD μεταξύ των μοιρών  $15^\circ$ - $35^\circ$  παρατηρείται αναθόλωση, η οποία αποδίδεται στην παρουσία άμορφων φάσεων στο συνδετικό υλικό (Εικόνα 10.1). Οι φάσεις των βρουσίτη, MSH και MS αποτελούν προϊόντα ενυδάτωσης των συστατικών του Cement\_CMN\_(40). Οι φάσεις των περίκλαστου, ολιβίνη, ασβεστίτη και χαλαζία προϋπήρχαν στα συστατικά των πρώτων υλών των κονιαμάτων.

Το συνδετικό υλικό χαρακτηρίζεται από μικριτικό ιστό, με την παρουσία μικροκρυσταλλικών φάσεων. Παρουσιάζει ομοιομορφία και συνεκτικότητα, χαρακτηριστικά στα οποία οφείλονται και οι τελικές αντοχές σε μονοαξονική θλίψη του κονιάματος (Εικόνα 10.2).



Εικόνα 10.2 Μικροφωτογραφία του συνδετικού υλικού του CMN\_W(40) στα κάθετα Nicols.

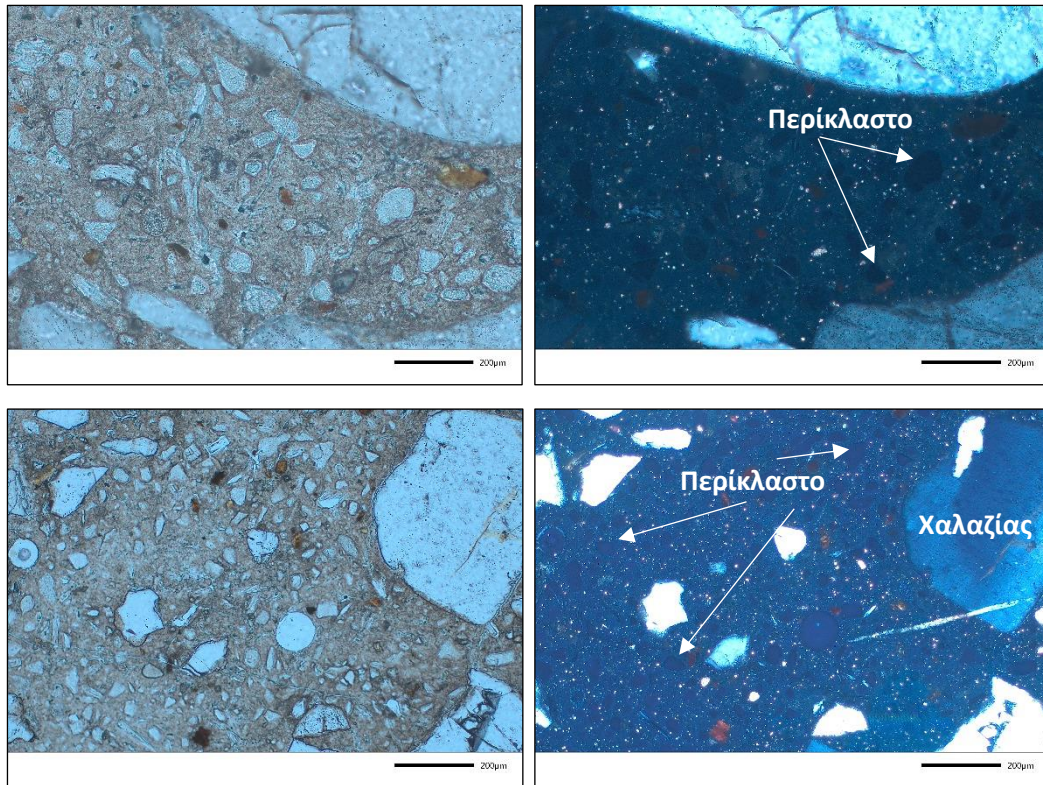


Εικόνα 10.3 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών της πυριτικής άμμου του CMN\_W(40).

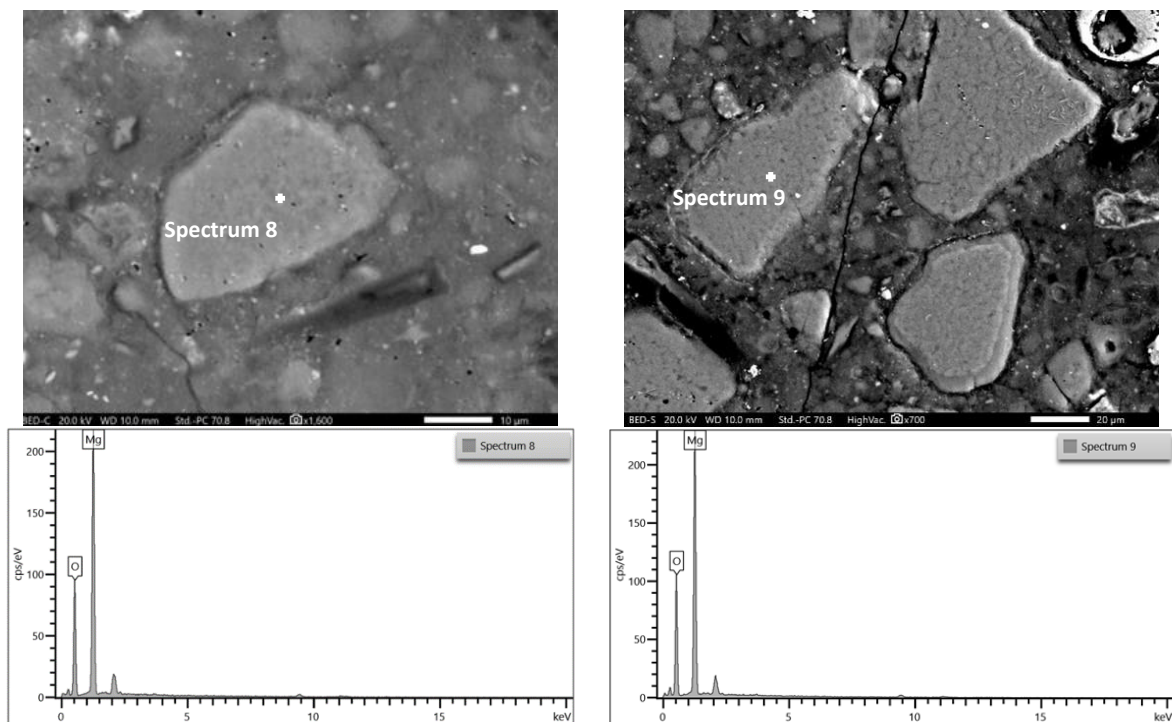
### Περίκλαστο

Η παρουσία του περίκλαστου (κύριο συστατικό της καυστικής μαγνησίας) στο ακτινοδιάγραμμα XRD και στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο σημαίνει ότι δεν ενυδατώθηκε πλήρως. Όπως και η άμμος, το περίκλαστο συμμετέχει ως αδρανής φάση στο κονίαμα (Εικόνα 10.4) .





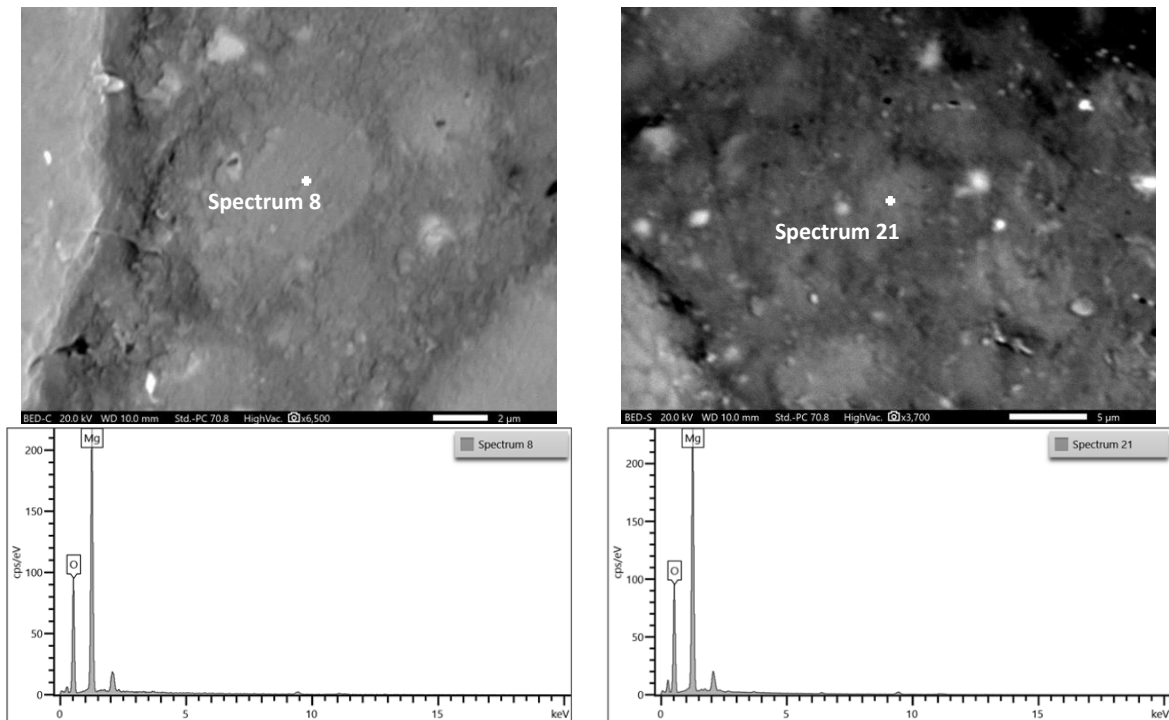
Εικόνα 10.4 Μικροφωτογραφίες του κονιάματος CMN\_W(40) σε παράλληλα (αριστερά) και διασταυρούμενα Νίκολς (δεξιά).



Εικόνα 10.5 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών του περίκλαστου του CMN\_W(40).

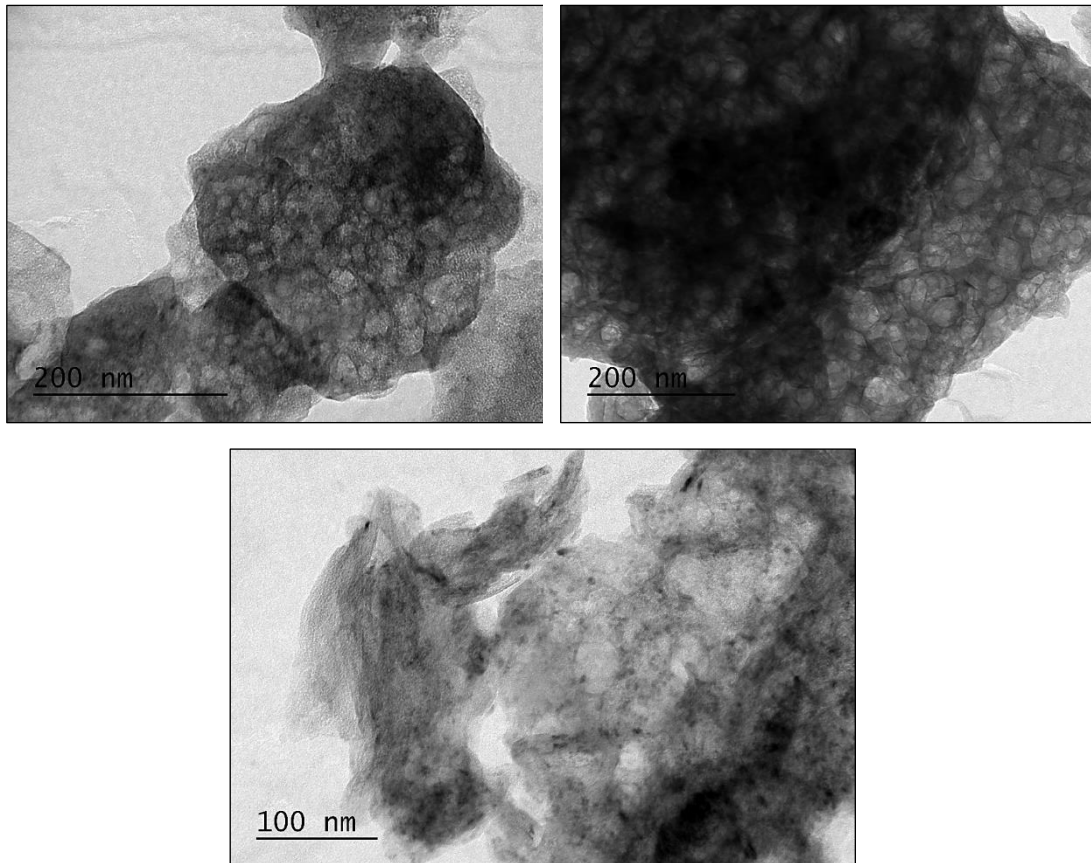
### Βρουσίτης

Ο βρουσίτης είναι προϊόν ενυδάτωσης του περίκλαστου και εμφανίζεται στις μικρο-κρυσταλλικές φάσεις του συνδετικού υλικού (Εικόνες 10.6).



Εικόνα 10.6 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη στο CMN\_W(40).

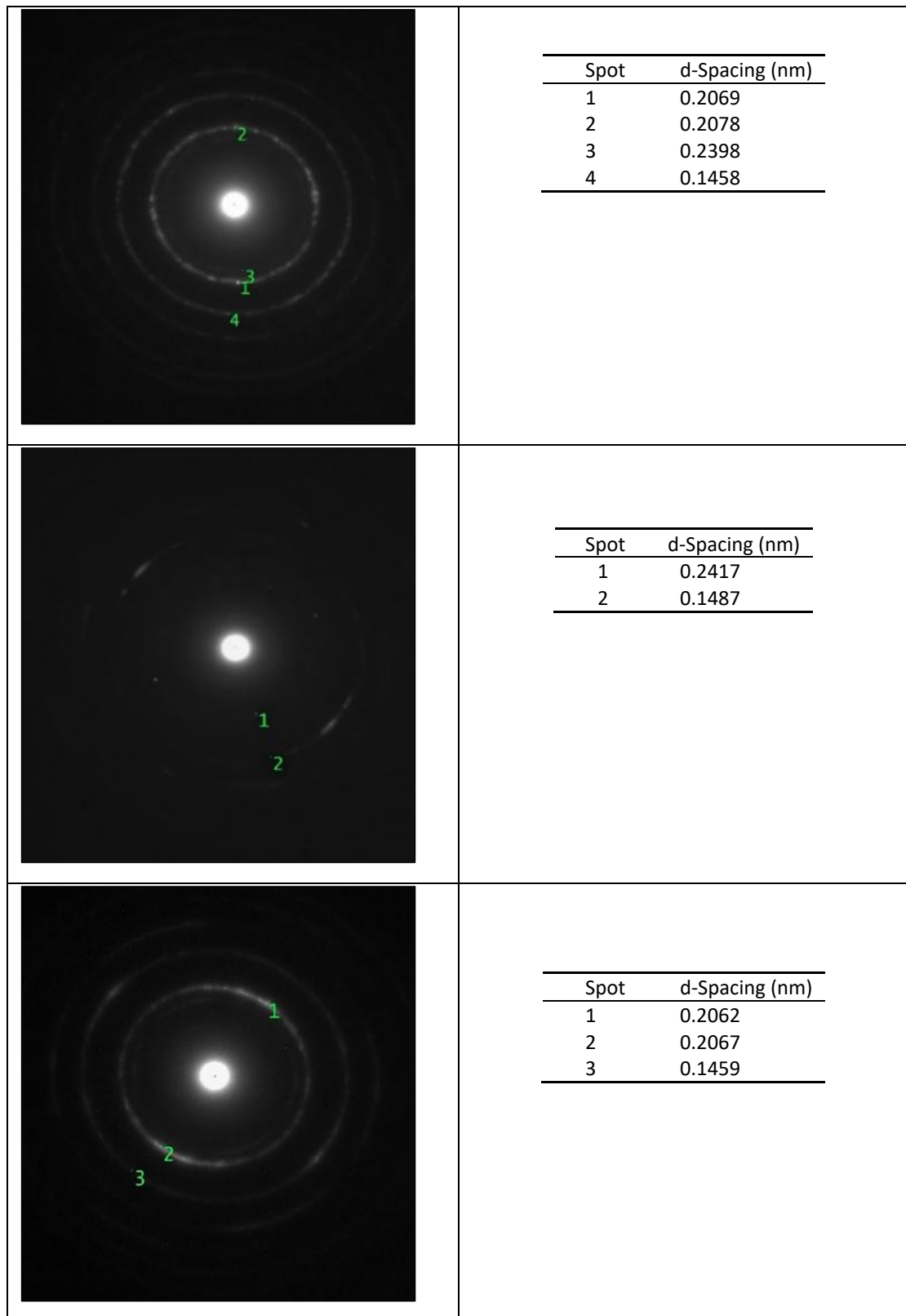
Ο βρουσίτης παρατηρείται καλύτερα με εικόνες Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HRTEM) (Εικόνα 10.7).



Εικόνα 10.7 Εικόνες HRTEM του Cement\_CMN\_W(40).

Η δομή που σχηματίζει είναι σφαιροειδής με ευδιάκριτα όρια. Ο βρουσίτης ως κύρια φάση στο ακτινοδιάγραμμα XRD χαρακτηρίζει το συνδετικό υλικό του CMN\_W(40).

Στην Εικόνα 10.8 δίνονται εικόνες περίθλασης "SAED" (Selected Area Electron Diffraction) του βρουσίτη.



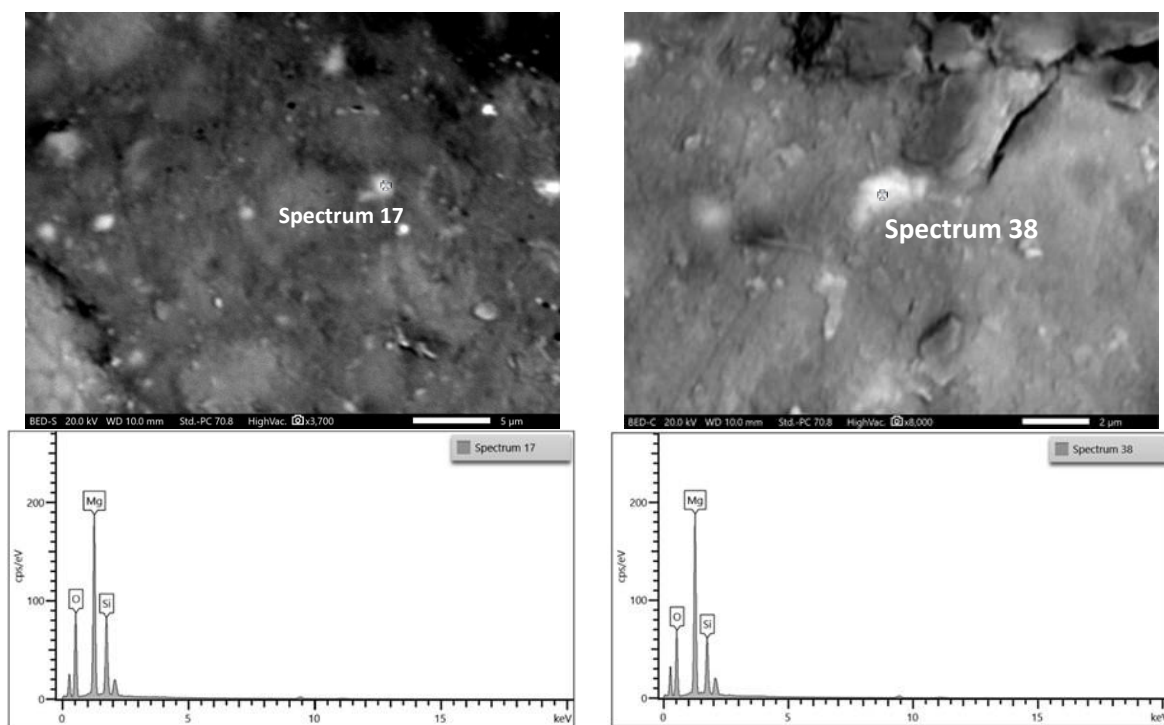
Εικόνα 10.8 Φάσματα περίθλασης SAED (Selected Area Electron Diffraction) του βρουσίτη.

Στην Εικόνα 10.8 οι κύριες ανακλάσεις του βρουσίτη εμφανίζονται στα  $2.4\text{\AA}$  και στα  $1.4\text{\AA}$  και αντιστοιχούν στα [011] και [111] κρυσταλλογραφικά επίπεδα,

αντίστοιχα (Catti et al., 1995). Οι ανακλάσεις  $2.06\text{\AA}$  και  $2.07\text{\AA}$  αποδίδονται στις φάσεις MS.

Ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση (MSH)/Μαγνησιοπυριτική φάση (MS)

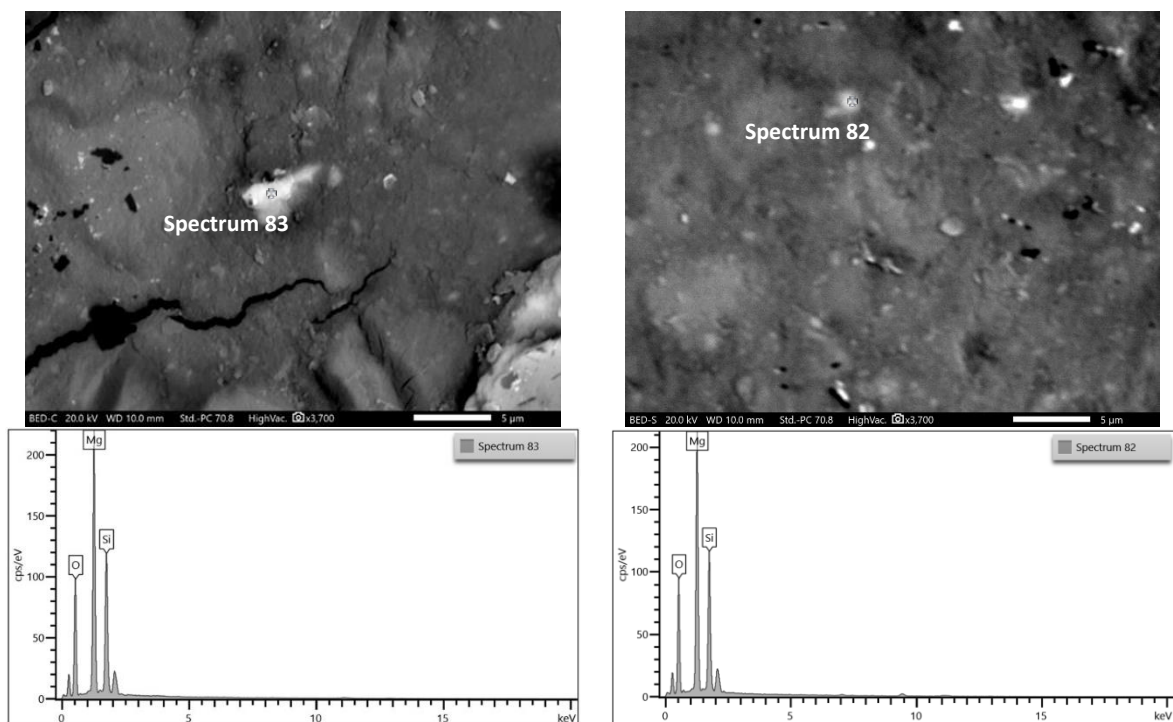
Οι MS/MSH φάσεις στην Εικόνα 10.9 παρατηρούνται στις μικροκρυσταλλικές φάσεις με την παρουσία  $\text{SiO}_2$  στην σύστασή τους (Εικόνα 10.9).



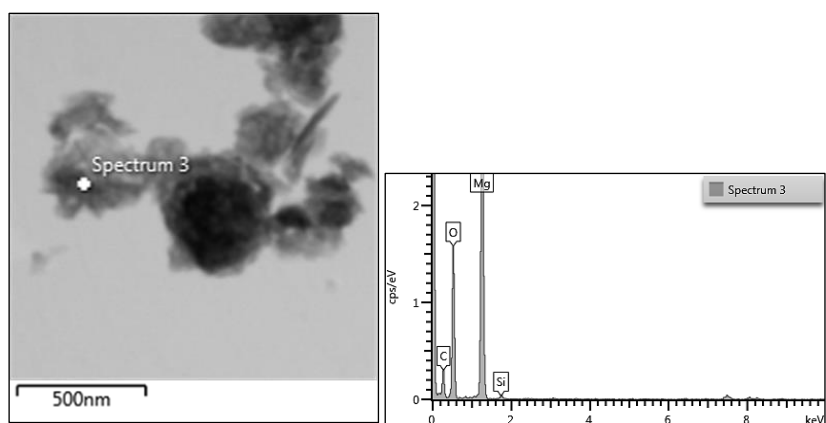
Εικόνα 10.9 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών από τις φάσεις MS/MSH του CMN\_W(40)

Οι MS και MSH φάσεις σχηματίστηκαν ως αποτέλεσμα της περιεκτικότητας του προϊόντος ALFAMAG σε  $\text{SiO}_2$  (Κεφ. 8.Υποκ. 8.2).





Εικόνα 10.10 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των MS/MSH φάσεων του CMN\_W(40)

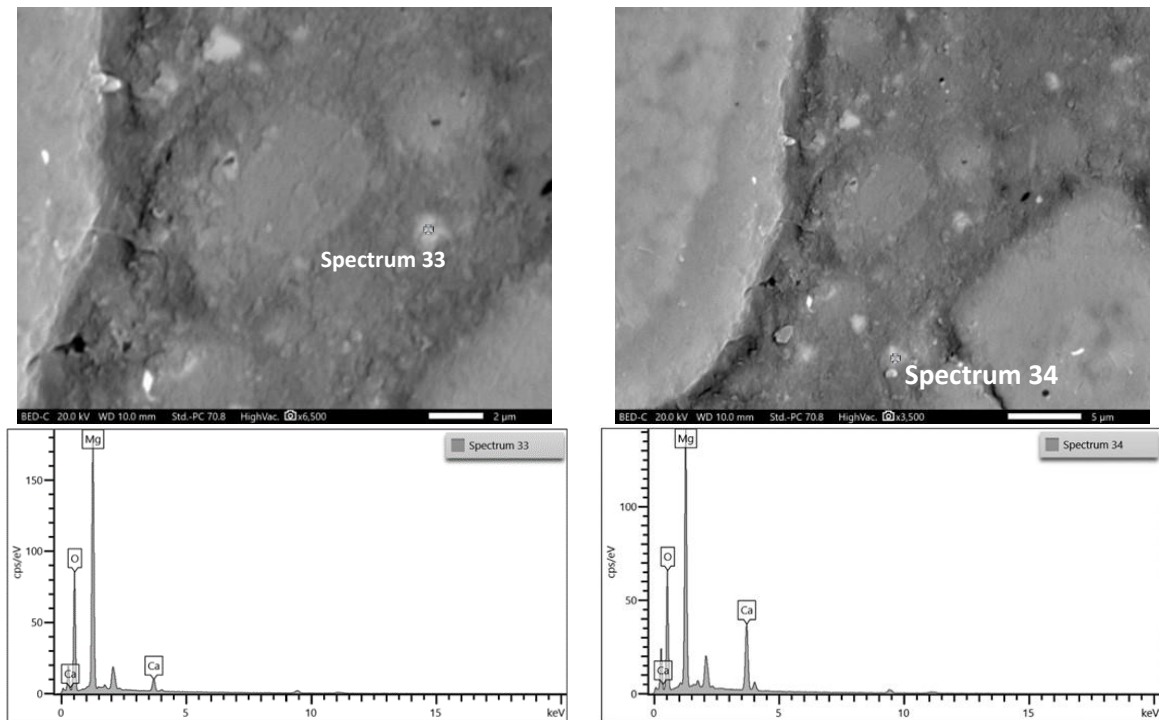


Εικόνα 10.11 Εικόνα HRTEM και φάσμα διασποράς ενεργειών.

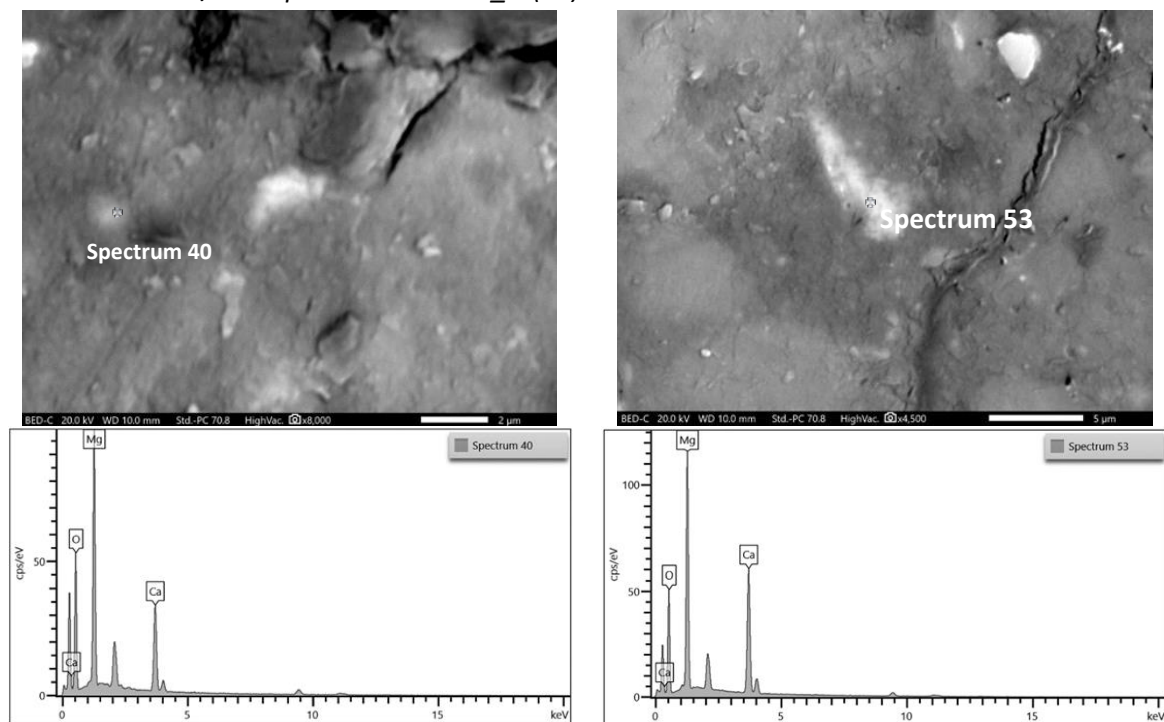
### Άσβεστο-μαγνησιούχες φάσεις (MC/MCH)

Οι άσβεστο-μαγνησιούχες φάσεις (MC/MCH) παρατηρούνται στις μικροκρύπτοκρυσταλλικές φάσεις του CMN\_W(40) (Εικόνα 10.12), με μικρή περιεκτικότητα σε CaO (Εικόνα 10.13). Το πολύ μικρό ποσοστό συμμετοχής των φάσεων αυτών στο συνδετικό υλικό, καθώς και της χαμηλής περιεκτικότητας του CaO στο προϊόν ALFAMAG, δικαιολογεί την απουσία χαρακτηριστικών ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα XRD. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι οι MC/MCH φάσεις εμφανίζουν κρυσταλλικότητα (Stutzman et al., 2016). Εντούτοις, στο

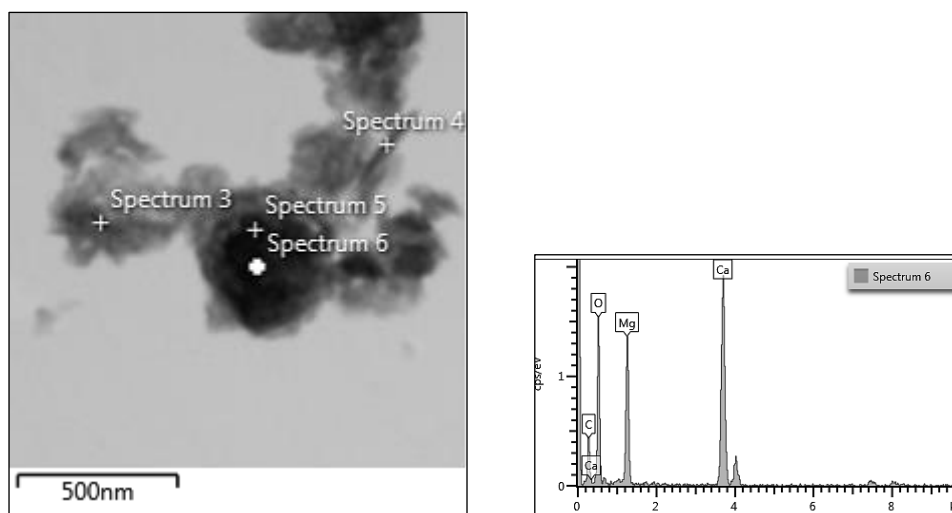
ακτινοδιάγραμμα XRD δεν παρατηρούνται ανακλάσεις των φάσεων MC/MCH, επειδή είναι σε πολύ μικρό ποσοστό.



Εικόνα 10.12 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των MC/MCH φάσεων στο CMN\_W(40).



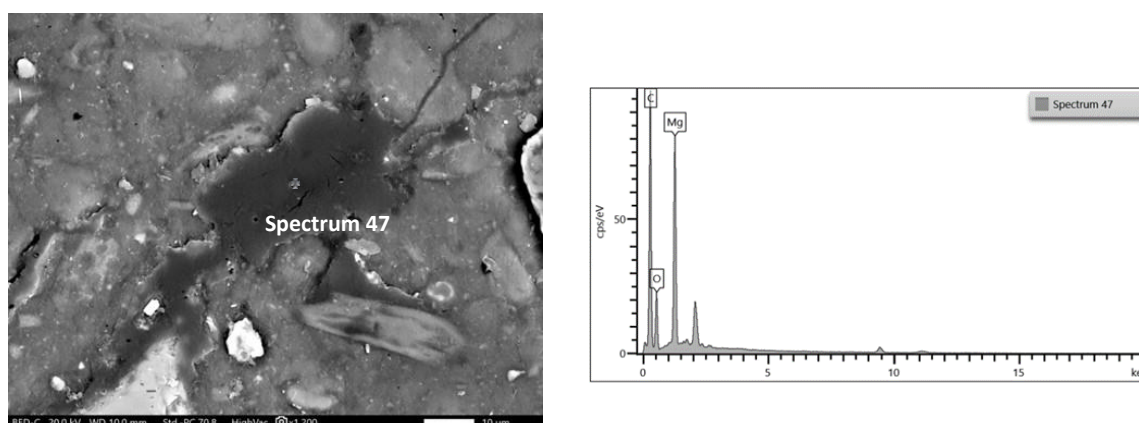
Εικόνα 10.13 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των MC/MCH φάσεων στο CMN\_W(40).



Εικόνα 10.14 Εικόνα HRTEM και φάσμα διασποράς ενεργειών των MC/MCH στο Cement\_CMN\_W(40).

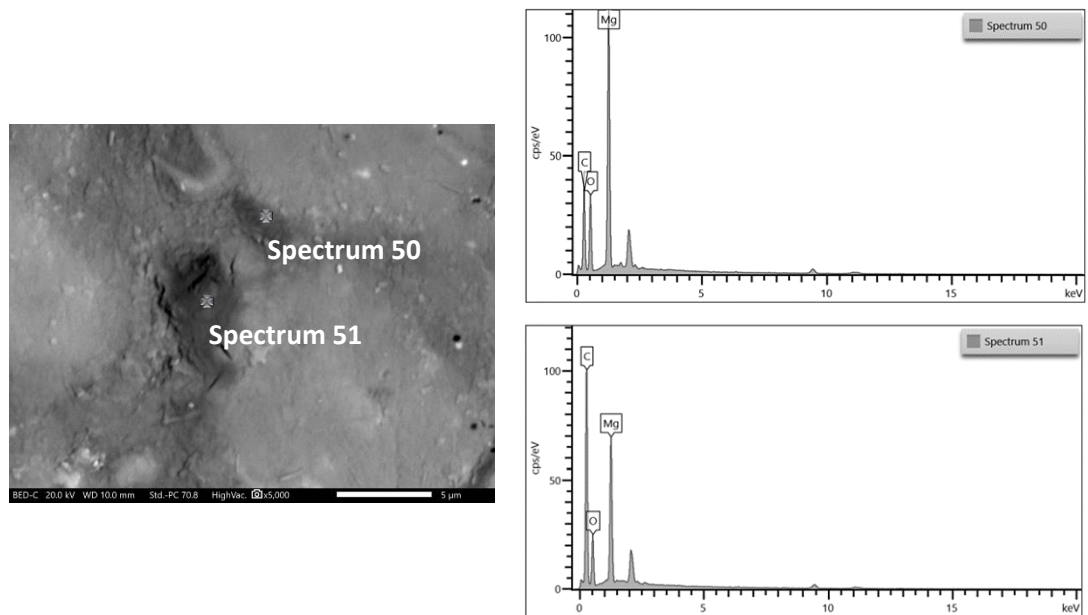
### Ανθρακικές μαγνησιούχες φάσεις

Στο συνδεδετικό υλικό του CMN\_W(40) παρατηρείται η παρουσία ανθρακικών μαγνησιούχων φάσεων. Οι ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου χαρακτηρίζουν μαζί με τον βρουσίτη το συνδεδετικό υλικό του CMN\_W(40) και δεν συνοδεύονται από ανακλάσεις στο ακτινοδιάγραμμα XRD του Cement\_CMN\_W(40), υποδεικνύοντας ενδεχομένως την άμορφη φύση τους. Στις Εικόνες 10.15 και 10.16 παρατίθενται ενδεικτικές αναλύσεις των ανθρακικών μαγνησιούχων φάσεων μέσα στο συνδεδετικό υλικό.



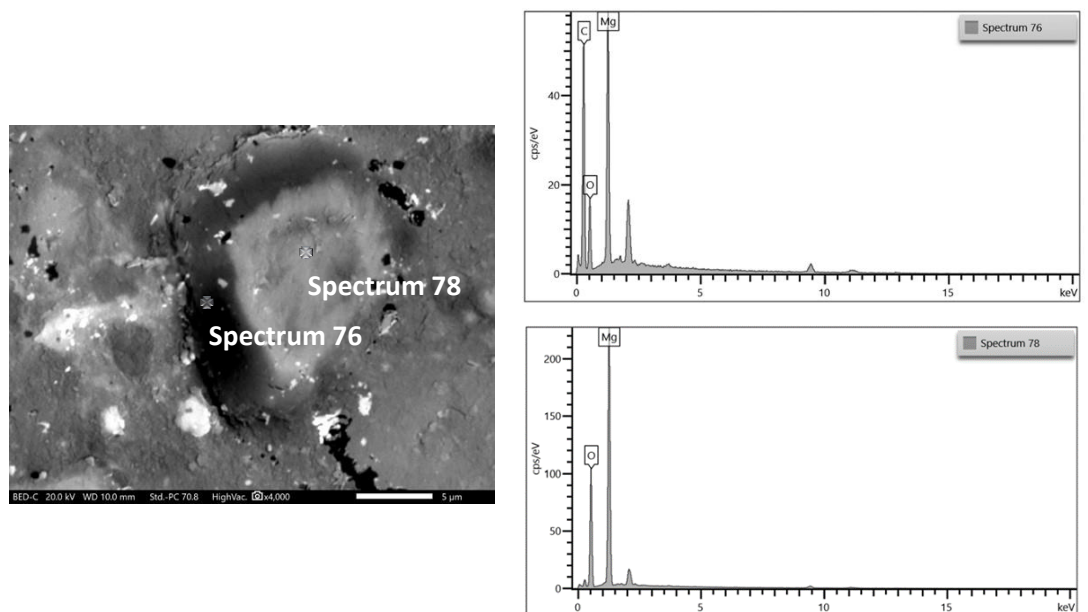
Εικόνα 10.15 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN\_W(40).



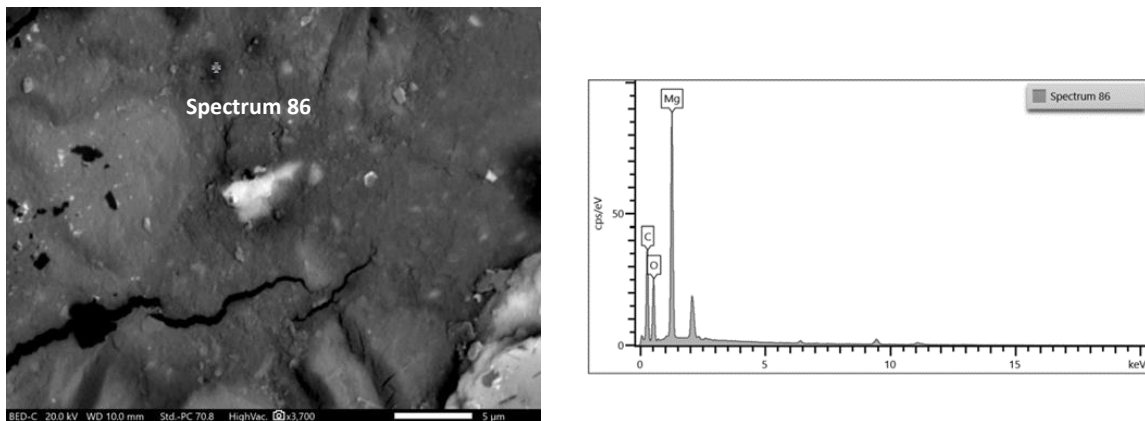


Εικόνα 10.16 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN\_W(40).

Οι ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου εμφανίζονται περιμετρικά των κρυστάλλων του περικόλαστου (Εικόνες 10.17 και 10.18).

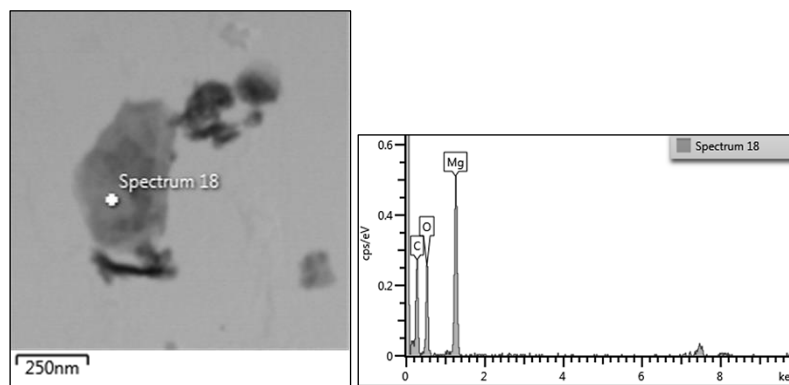


Εικόνα 10.17 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου και του περικόλαστου στο CMN\_W(40).

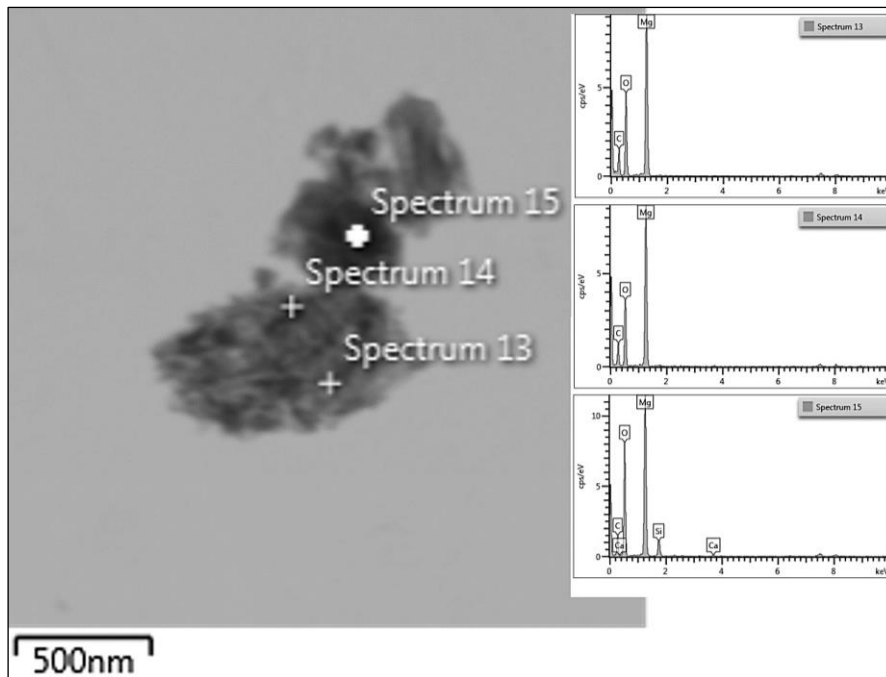


Εικόνα 10.18 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN\_W(40).

Ο σχηματισμός των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου παρατηρείται και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (Εικόνες 10.19 και 10.20).



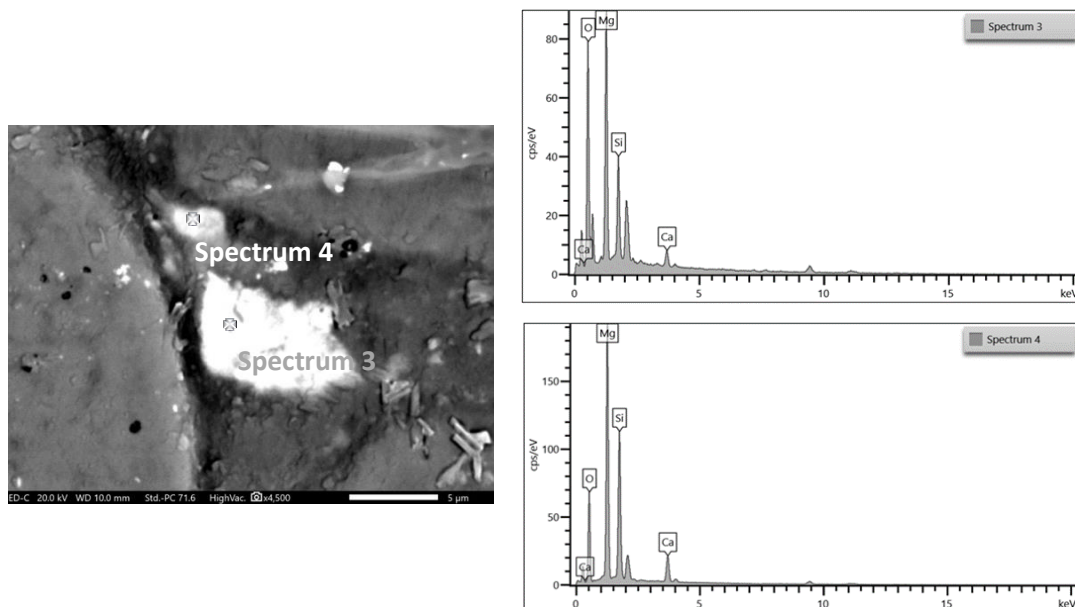
Εικόνα 10.19 Εικόνες HRTEM και φάσμα διασποράς ενεργειών ανθρακικής φάσης του μαγνησίου Cement\_CMN\_W(40).



Εικόνα 10.20 Εικόνα HRTEM και φάσματα διασποράς ενεργειών του Cement\_CMN\_(40).

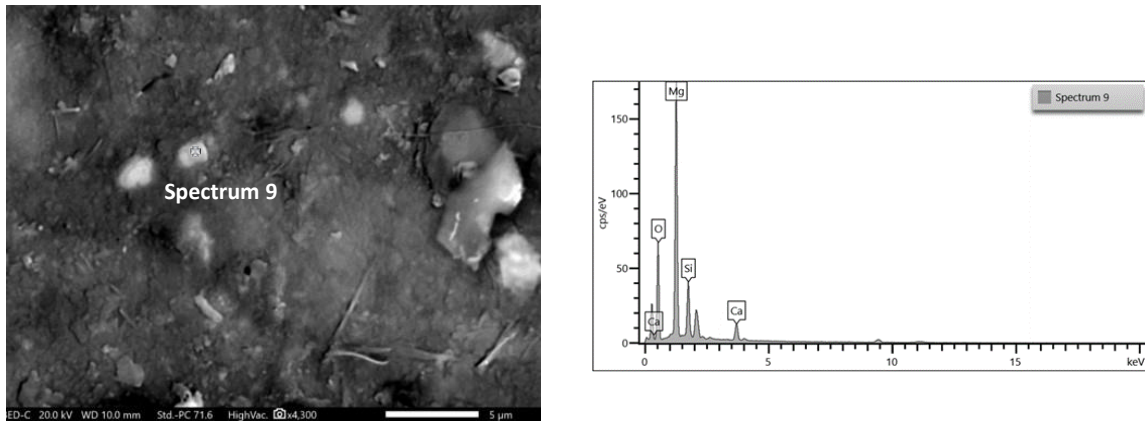
### Άσβεστο-πυριτικές μαγνησιούχες φάσεις (MSC)

Οι MSC φάσεις (Εικόνα 10.21) συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό στο συνδετικό υλικό με υψηλή περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$  στη χημική τους σύσταση και χαμηλή περιεκτικότητα σε  $\text{CaO}$ .



Εικόνα 10.21 Εικόνα οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων, σημειακές χημικές αναλύσεις και φάσματα διασποράς ενεργειών των MSC φάσεων στο CMN\_W(40)

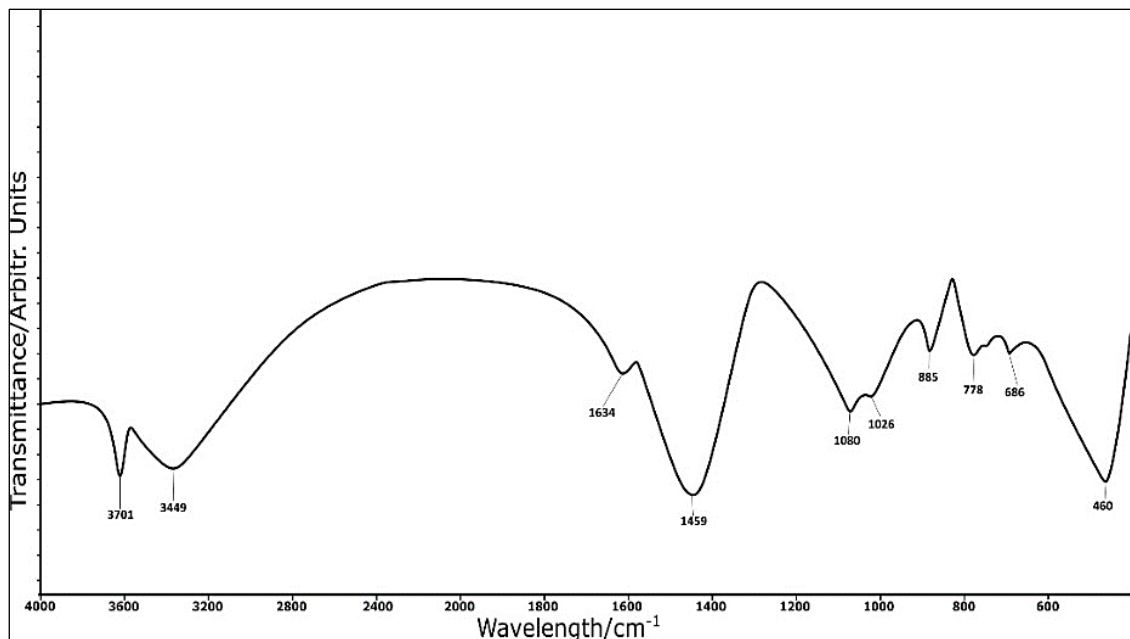
Το χαμηλό ποσοστό των φάσεων αυτών στο συνδεδετικό υλικό πιθανώς δικαιολογεί την απουσία χαρακτηριστικών ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα XRD.



Εικόνα 10.22 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών της φάσης MSC.

### Ανάλυση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του Cement\_CMN\_(W40) αποτυπώνει την παρουσία υδροξυλίων και ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  (Εικόνα 10.23).



Εικόνα 10.23 Φάσμα FT-IR του Cement\_CMN\_W(40).

Ο κυματάρθμος  $3701\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching mode) των O-H στο βρουσίτη (Choudhari et al., 1972, Frost & Kloprogge, 1999).

Στον κυματάρημο  $3449\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί το προσροφημένο νερό στις φάσεις του κονιάματος και αποδίδεται στην δόνησης τάσης O-H (symmetric stretching vibration) (Choudhari et al, 1972, Lanas & Alvarez, 2004, Han et al., 2011).

Η συμμετρική δόνηση κάμψης (symmetric bending vibration) για το ελεύθερο νερό O-H εμφανίζεται στον κυματάρημο  $1634\text{cm}^{-1}$  (Raade, 1970, White, 1971).

Στον κυματάρημο  $1459\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται η αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_3$ ) (asymmetric internal stretching vibration) της  $\text{CO}_3^{2-}$  (Choudhari et al., 1972, Sawada et al., 1979, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

Οι κορυφές που εμφανίζονται στους κυματάρημους  $1080$  και  $1026\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στις συμμετρικές δονήσεις τάσης (symmetric stretching vibration) ( $\nu_1$ ) της  $\text{CO}_3^{2-}$  και αποδίδεται βιβλιογραφικά σε ένυδρες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου (Choudhari et al., 1972, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

Ομοίως, οι δονήσεις κάμψης ( $\nu_2$ ) και ( $\nu_4$ ) [out of-plane bending vibration ( $\nu_2$ ) and in-plane bending vibration ( $\nu_4$ )] του  $\text{CO}_3^{2-}$  εμφανίζονται στους κυματάρημους  $885$  και  $778\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα (Choudhari et al., 1972, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

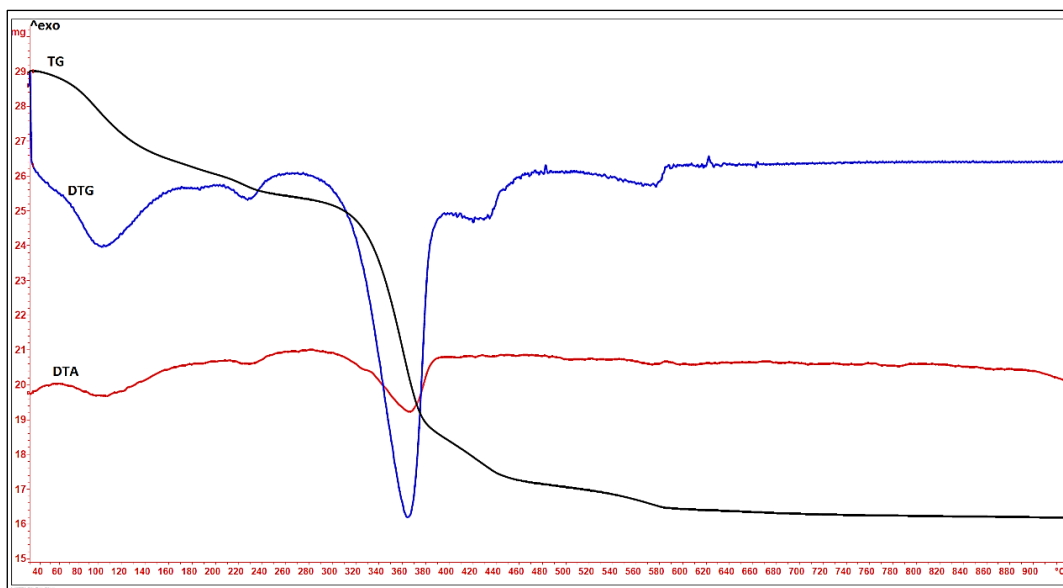
Οι απορροφήσεις στην περιοχή μεταξύ  $760\text{-}430\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching vibration) Mg-O (Kandiban et al., 2015).

Το φάσμα FT-IR Cement\_CMN\_W(40) επιβεβαιώνει:

- I. Την παρουσία ένυδρων φάσεων, εκτός του βρουσίτη, όπως MSH και MCH, και
- II. Την παρουσία ένυδρων ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου, οι οποίες σε συνδυασμό με την απουσία ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα XRD είναι άμορφες.

#### Ανάλυση Θερμοβαρυτομετρίας (TG)

Στην ανάλυση θερμοβαρυτομετρίας (TG) του Cement\_CMN\_W(40) διαπιστώθηκε ότι η απώλεια μάζας, λόγω της εξάτμισης του κρυσταλλικού νερού, πραγματοποιείται σε δύο στάδια.



Εικόνα 10.24 Καμπύλες TG, DTA, DTG του Cement\_CMN\_W(40)

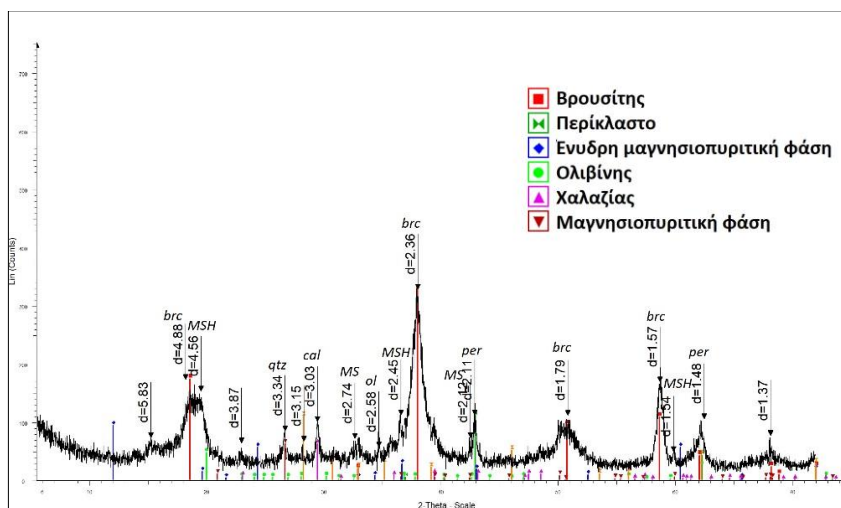
Αναλυτικότερα το Cement\_CMN\_W(40) εμφανίζει συνολική απώλεια πύρωσης 41%. Η απώλεια μάζας μεταξύ 25 °C και 184 °C είναι ~9%. Μια μικρότερη απώλεια μάζας παρατηρείται μεταξύ 220°-260°C, με ποσοστό απώλειας ~3%. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας, που αντιστοιχεί σε ~24%, πραγματοποιείται μεταξύ 300°-410°C, συνοδεύεται από ενδόθερμη αντίδραση και αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση του βρουσίτη.

Μεταξύ των θερμοκρασιών  $T = 420^{\circ}\text{C}$  και  $460^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται απώλεια μάζας που αποδίδεται στη διαφυγή του  $\text{CO}_2$  από τις ένυδρες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου. Το ποσοστό της απώλειας μάζας που αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος  $420^{\circ}\text{C} - 460^{\circ}\text{C}$  υπολογίστηκε στο 4%. Η απώλεια μάζας μεταξύ  $T = 520^{\circ}\text{C}$  και  $620^{\circ}\text{C}$  και συνοδεύεται από απώλεια μάζας ~1% μάζας αντιστοιχεί στη διάσπαση του πλέγματος του ασβεστίτη, όπως παρατηρείται στο ακτινοδιάγραμμα XRD.

### 10.1.2 Κονίαμα\_CMN\_mp\_1

Η ορυκτολογική ανάλυση του Cement\_CMN\_mp, συνδετικού υλικού του CMN\_mp\_1 έδειξε την παρουσία των παρακάτω ορυκτών, με τις αντίστοιχες ανακλάσεις:

- I. Βρουσίτης: 4,80Å, 2,36Å και 1,79Å,
- II. Περίκλαστο: 2,10Å, 2,4Å και 1,5Å,
- III. Ολιβίνης: 2,4Å και 2,58Å,
- IV. Ασβεστίτης: 3,03Å, 2,28Å, 1,87Å,
- V. Χαλαζίας: 3,34Å και 4.25Å
- VI. Μαγνησιοπυριτική φάση (MS): 2,74Å και 2,1Å
- VII. Ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση (MSH): 4,49Å, 2,45Å και 1,54Å,

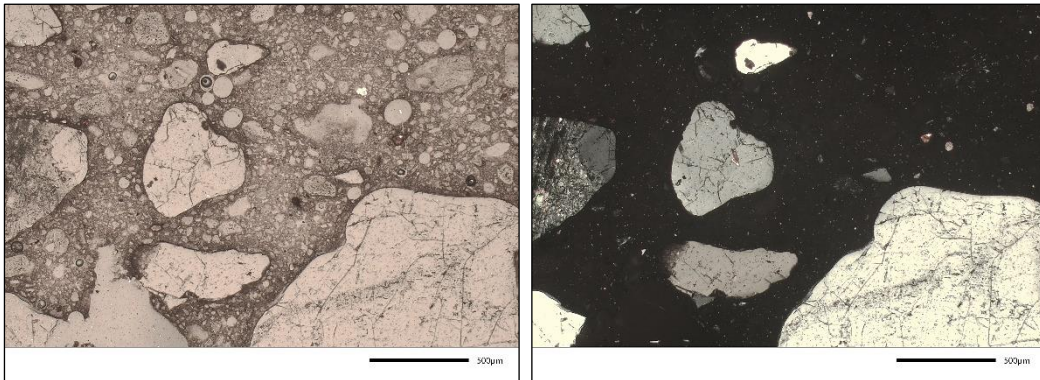


Εικόνα 10.25 Ακτινοδιάγραμμα του Cement\_CMN\_mp (brc: βρουσίτης, per: περίκλαστο, cal: ασβεστίτης, qtz: χαλαζίας, ol: ολιβίνης, MSH: ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση, MS: μαγνησιοπυριτική φάση)

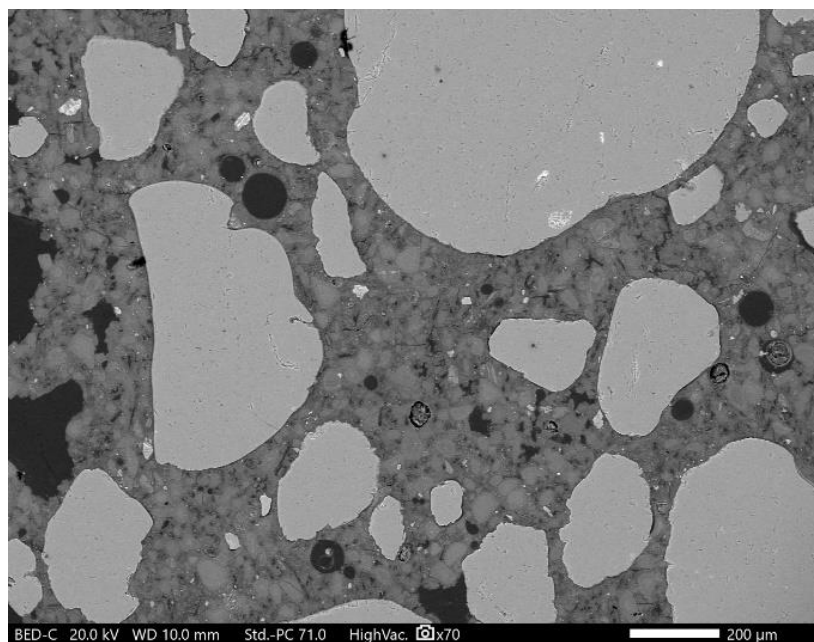
Στην ανάλυση του Cement\_CMN\_mp, μεταξύ των μοιρών 15°-35° παρατηρείται αναθόλωση στο ακτινοδιάγραμμα, η οποία υποδεικνύει την παρουσία άμορφων φάσεων στο συνδετικό υλικό (Εικόνα 10.25). Οι φάσεις των βρουσίτη, MSH και MS αποτελούν προϊόντα ενυδάτωσης των συστατικών του CMN\_mp\_1. Οι φάσεις των περίκλαστο, ολιβίνη, ασβεστίτη και χαλαζία προϋπήρχαν στα συστατικά των πρώτων υλών του CMN\_mp\_1.



Το συνδεδετικό υλικό εμφανίζει μικριτικό ιστό, με έντονη παρουσία μικροκρυσταλλικών φάσεων (Εικόνες 10.26 και 10.27) και χαρακτηρίζεται από την παρουσία βρουσίτη.

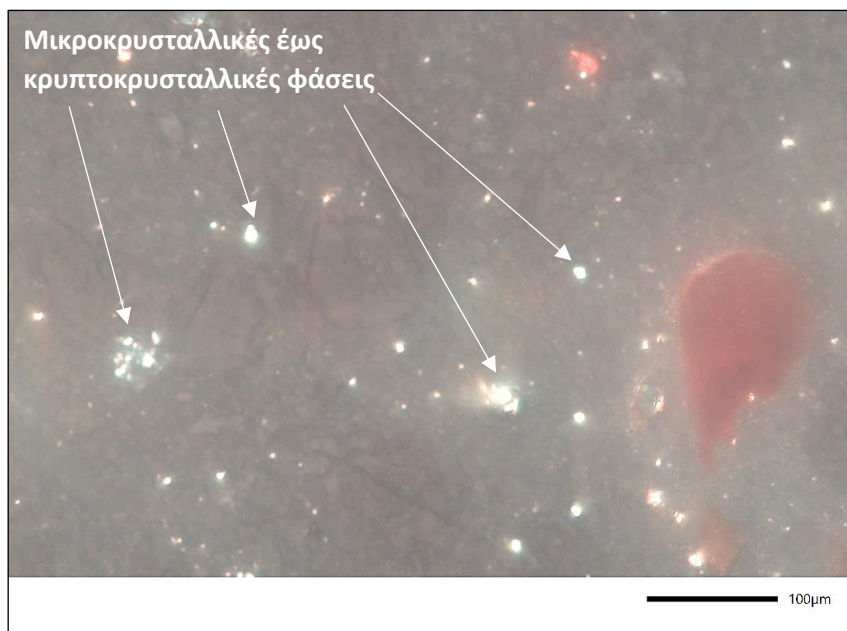


Εικόνα 10.26 Μικροφωτογραφία του κονιάματος CMN\_tp\_1 (αριστερά) σε παράλληλα Nicols και (δεξιά) σε κάθετα Nicols.



Εικόνα 10.27 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του CMN\_tp\_1

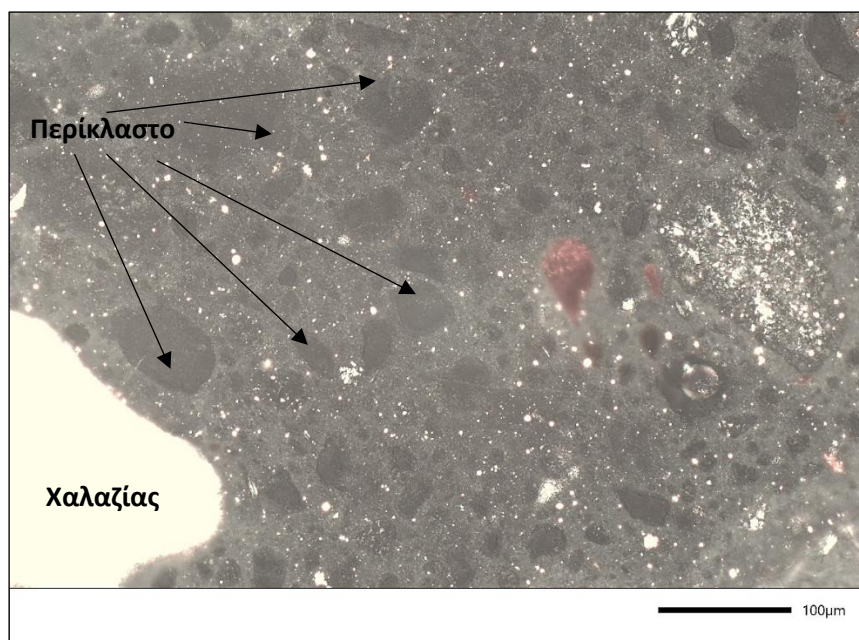




Εικόνα 10.28 Μικροφωτογραφία του CMN\_mr\_1 στα διασταυρούμενα Nicols.

### Περίκλαστο

Κόκκοι περικόλαστου έχουν παραμείνει στο συνδετικό υλικό, όπως φαίνεται τόσο από το ακτινοδιάγραμμα XRD όσο και κατά τη μελέτη του δείγματος CMN\_mr\_1 στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο, υποδεικνύοντας την μη πλήρη ενυδάτωση του MgO.

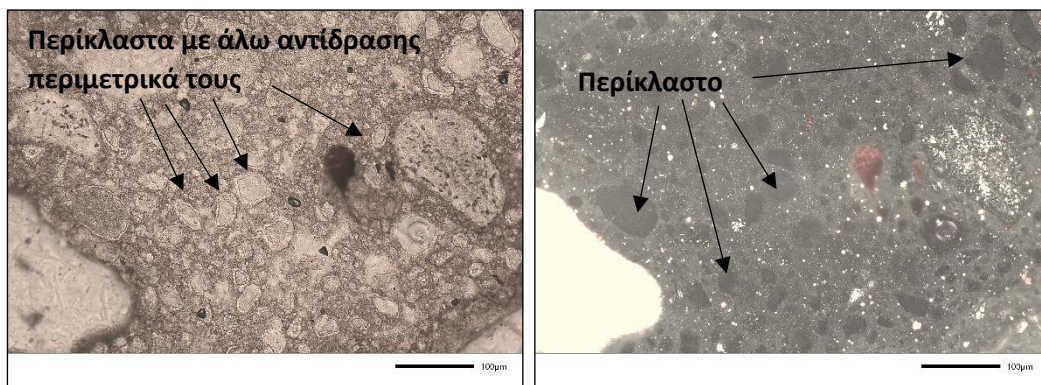


Εικόνα 10.29 Μικροφωτογραφία του κονιάματος CMN\_mr\_1 στα διασταυρούμενα Nicols

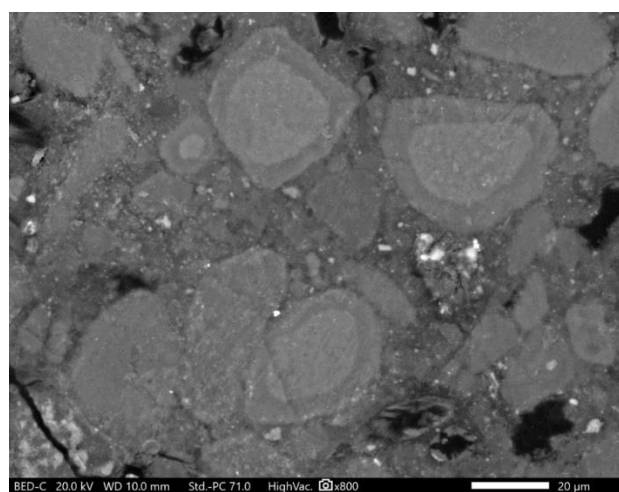
Περιμετρικά των κρυστάλλων περικόλαστου παρατηρούνται περιθώρια αντίδρασης (Εικόνες 10.30 και 10.31).



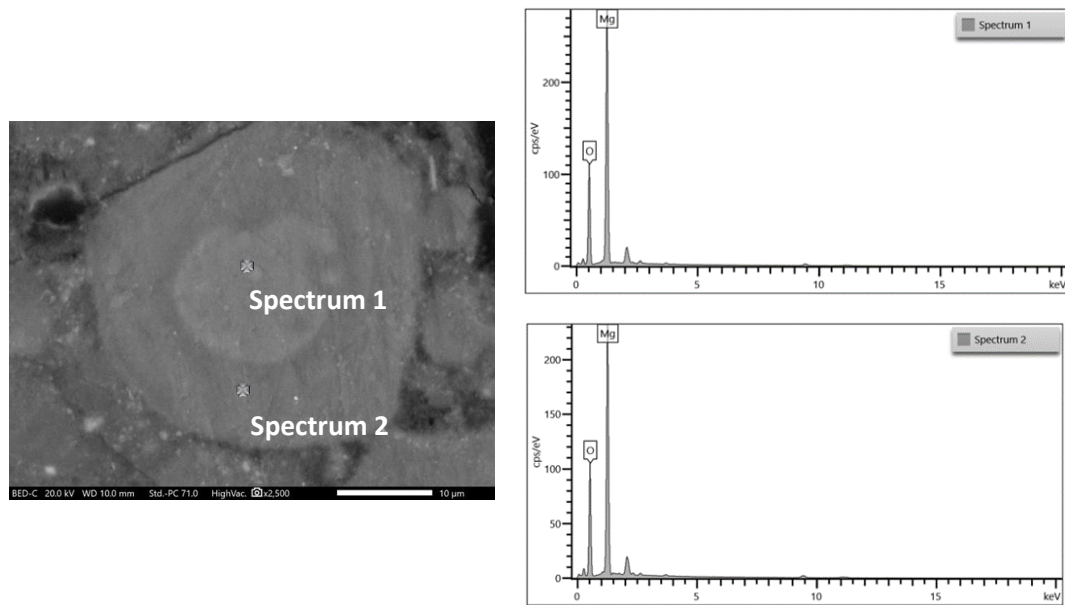
Εικόνα 10.30 Μικροφωτογραφία του CMN\_tr\_1 στα παράλληλα Nicols.



Εικόνα 10.31 Μικροφωτογραφία του CMN\_tr\_1 στα παράλληλα (αριστερά) και (δεξιά) στα διασταυρούμενα Nicols.

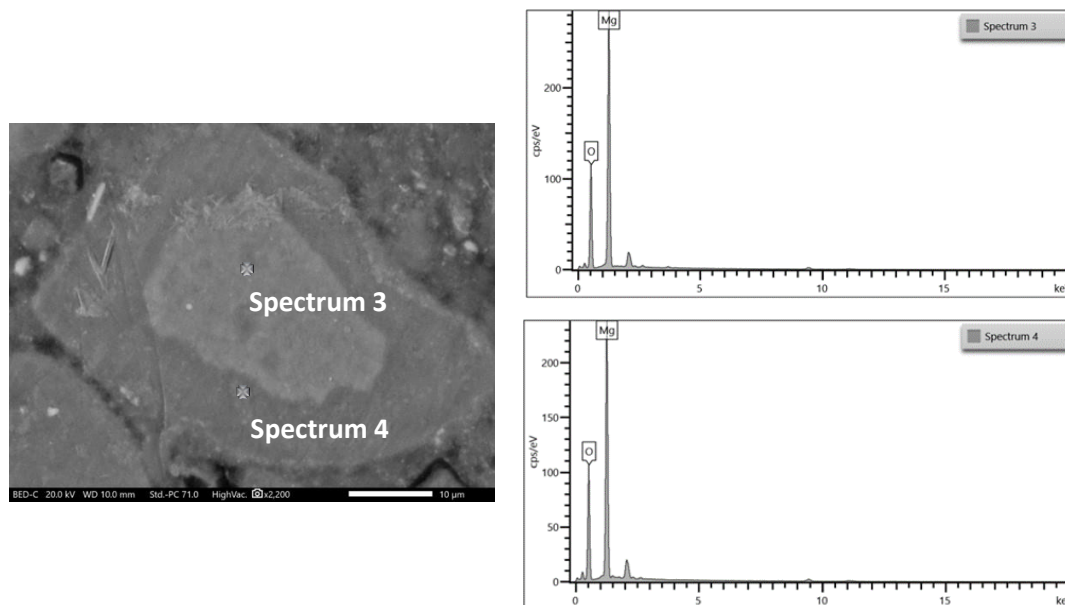


Εικόνα 10.32 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του CMN\_tr\_1



Εικόνα 10.33 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη, που αναπτύσσεται περιμετρικά του περικόλαστου, στο CMN\_tr\_1.

Από τη σημειακή ανάλυση της φάσης που σχηματίζεται περιμετρικά των κρυστάλλων του περικόλαστου, προκύπτει ότι είναι βρουσίτης (Εικόνες 10.33 και 10.34).

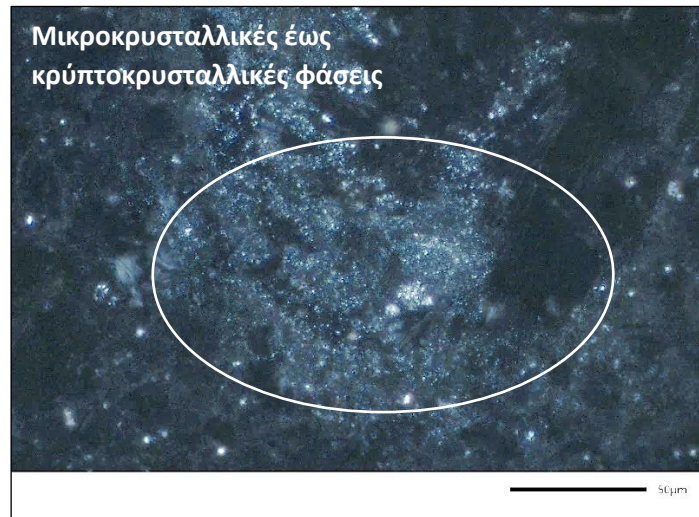


Εικόνα 10.34 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη, που αναπτύσσεται περιμετρικά του περικόλαστου, στο CMN\_tr\_1.

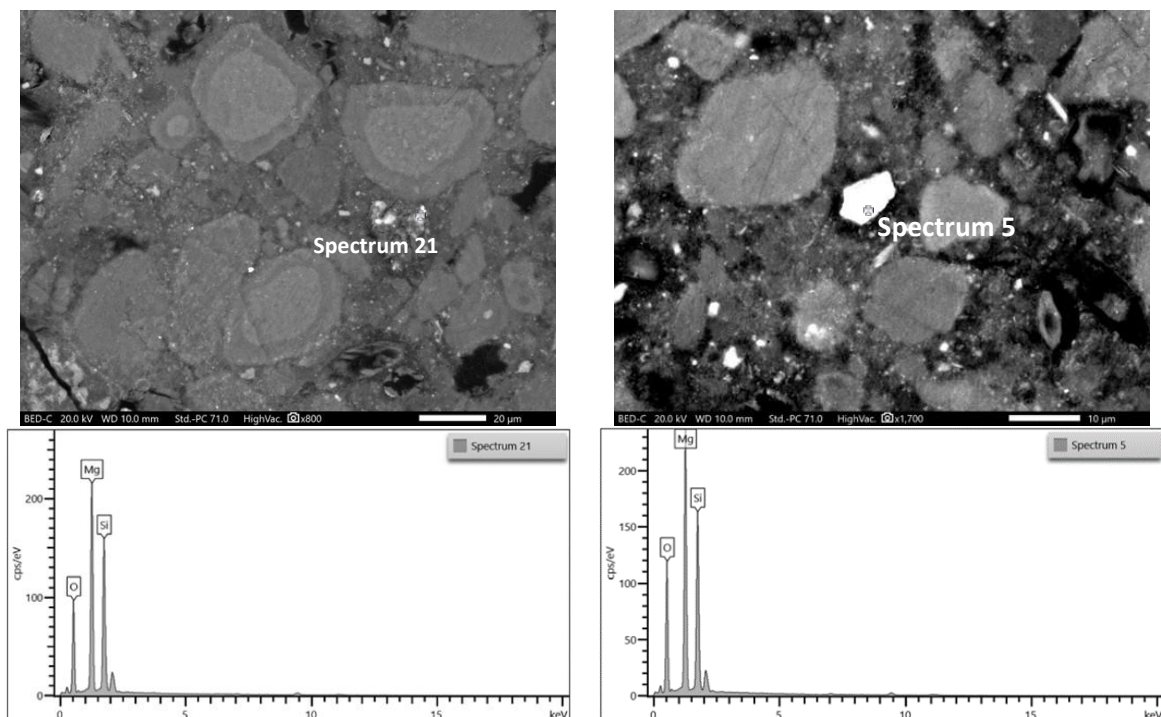


Ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση (MSH)/Μαγνησιοπυριτική φάση (MS)

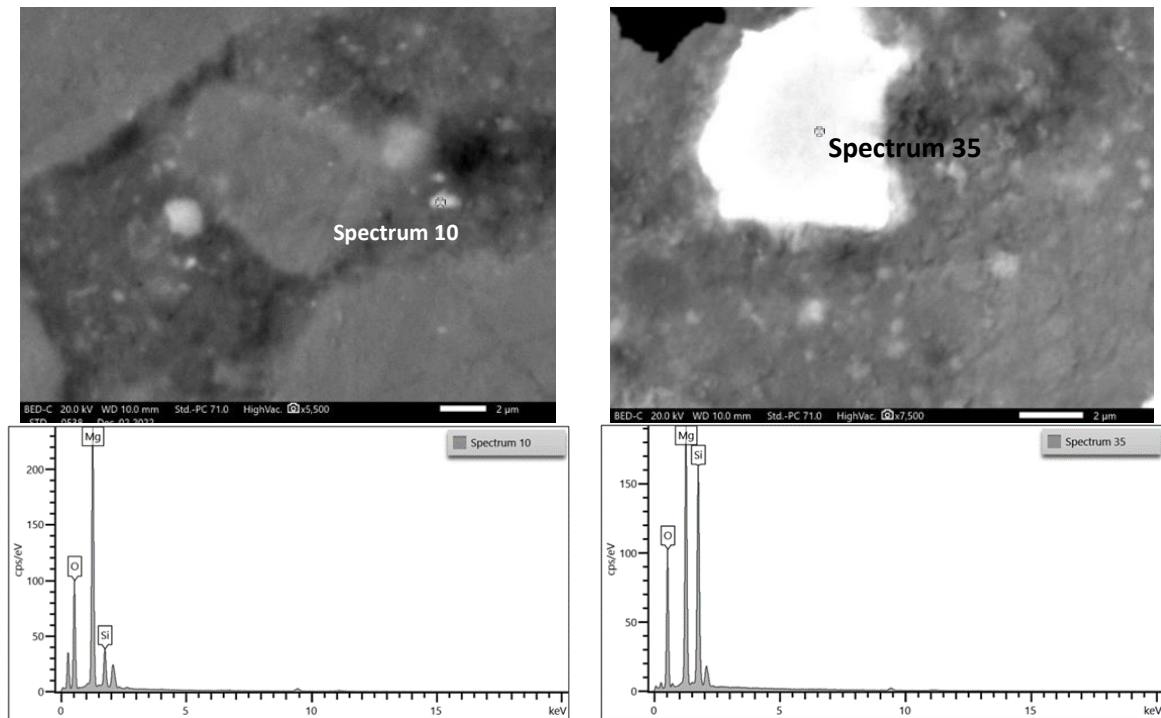
Οι MS/MSH φάσεις παρατηρήθηκαν στις μικρο-κρύπτοκρυσταλλικές φάσεις του κονιάματος (Εικόνα 10.35), οι οποίες σχηματίστηκαν ως αποτέλεσμα της χαμηλής περιεκτικότητας σε SiO<sub>2</sub> του συστατικού ALFAMAG\_pul.



Εικόνα 10.35 Μικροφωτογραφία του CMN\_tr\_1 στα διασταυρούμενα Nicols.



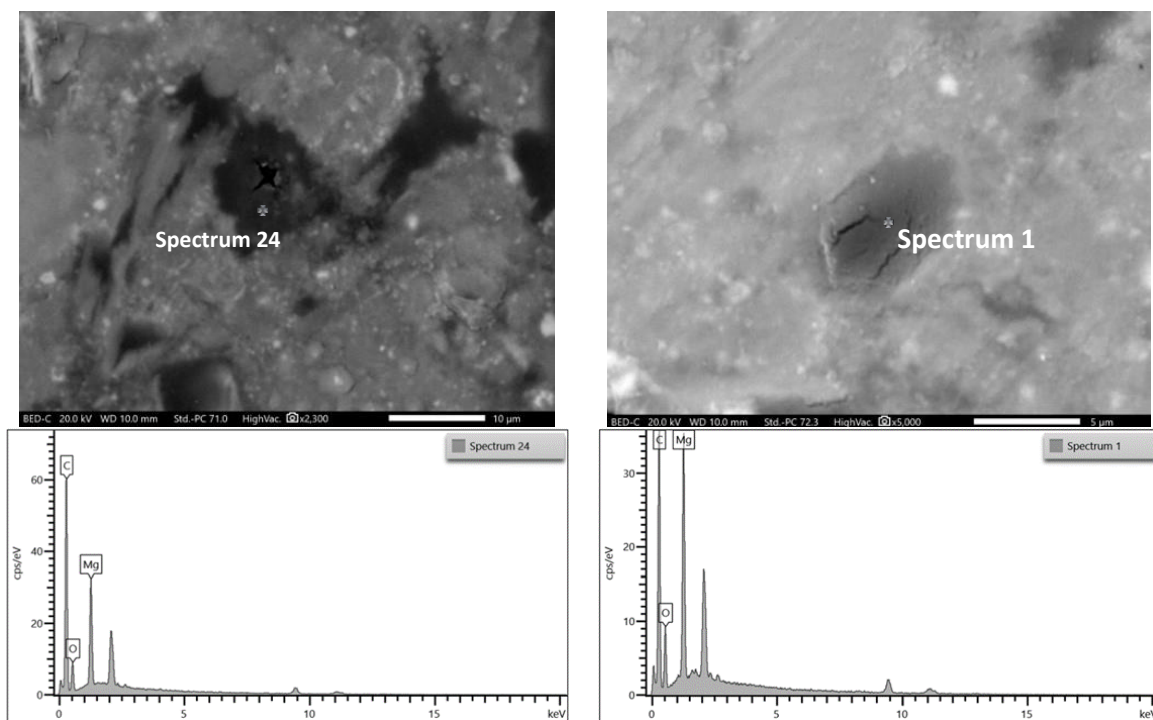
Εικόνα 10.36 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της φάσης MS/MSH στο CMN\_tr\_1.



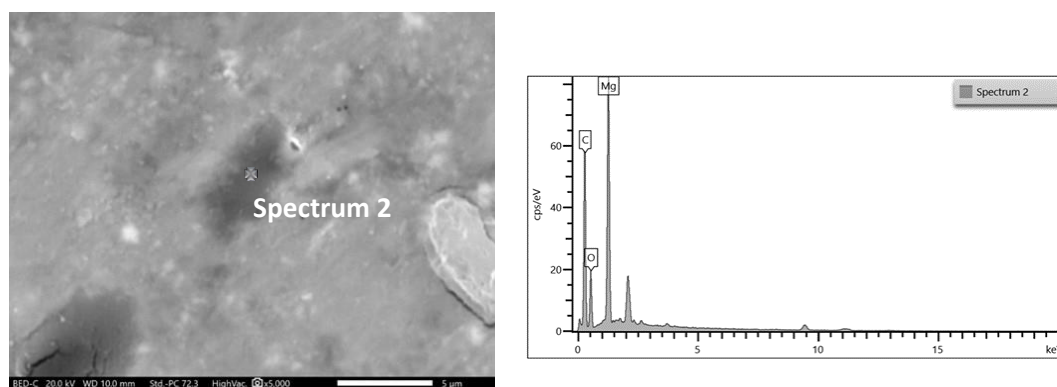
Εικόνα 10.37 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της φάσης MS/MSH στο CMN\_mp\_1.

### Ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου

Στο συνδεδετικό υλικό του CMN\_mp\_1 σχηματίστηκαν ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου (Εικόνες 10.38) από τις οποίες χαρακτηρίζεται το σύνολο του συνδεδετικού υλικού του.



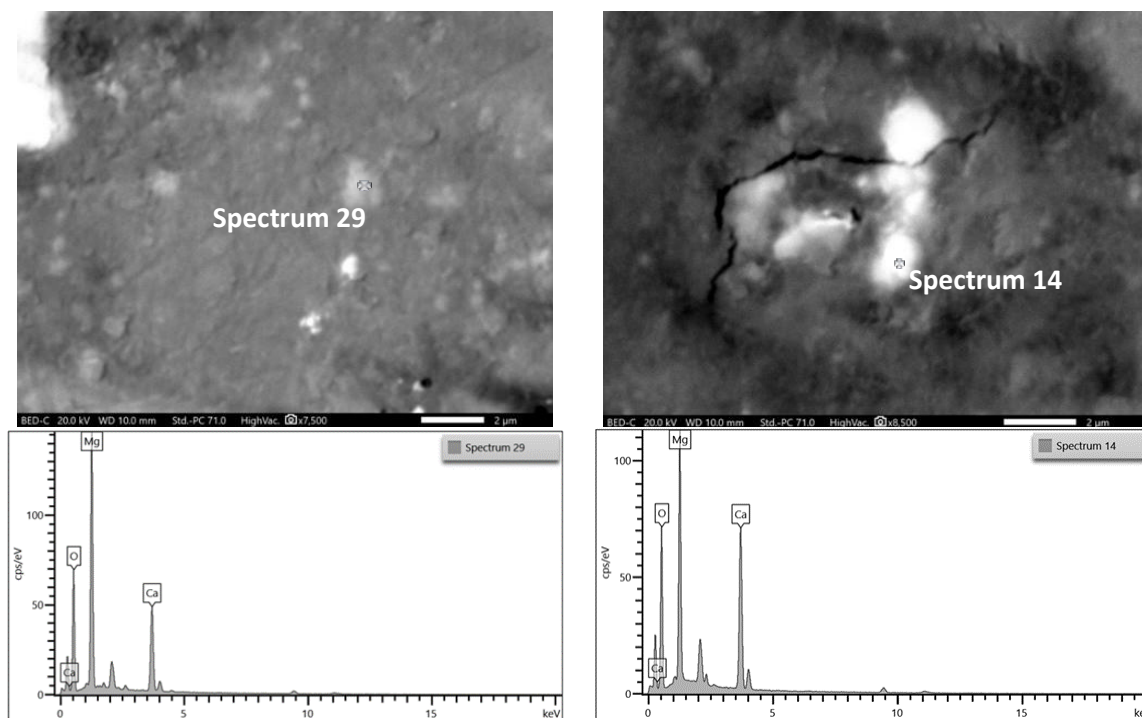
Εικόνα 10.38 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών ανθρακικής φάσης του μαγνησίου στο CMN\_tr\_1.



Εικόνα 10.39 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα διασποράς ενεργειών ανθρακικής φάσης του μαγνησίου στο CMN\_tr\_1.

### Άσβεστο-μαγνησιούχες φάσεις (MC/MCH)

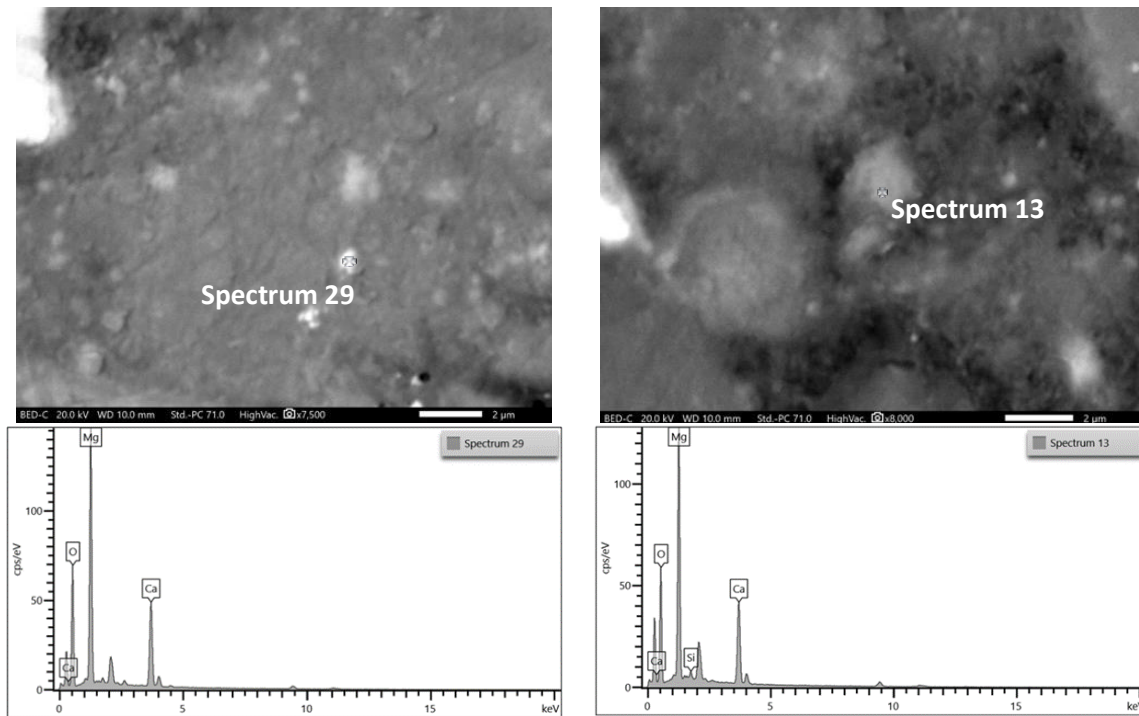
Οι άσβεστο-μαγνησιούχες φάσεις (MC/MCH) παρατηρούνται στις μικροκρύπτοκρυσταλλικές φάσεις του CMN\_tr\_1, με χαμηλή περιεκτικότητα σε CaO (Εικόνα 10.40). Το πολύ μικρό ποσοστό συμμετοχής των φάσεων αυτών στο συνδετικό υλικό, καθώς και της χαμηλής περιεκτικότητας του CaO στο προϊόν ALFAMAG, δικαιολογεί την απουσία χαρακτηριστικών ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα XRD.



Εικόνα 10.40 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της φάσης MC/MCH στο CMN\_tp\_1.

### Άσβεστο-πυριτικές μαγνησιούχες φάσεις (MSC)

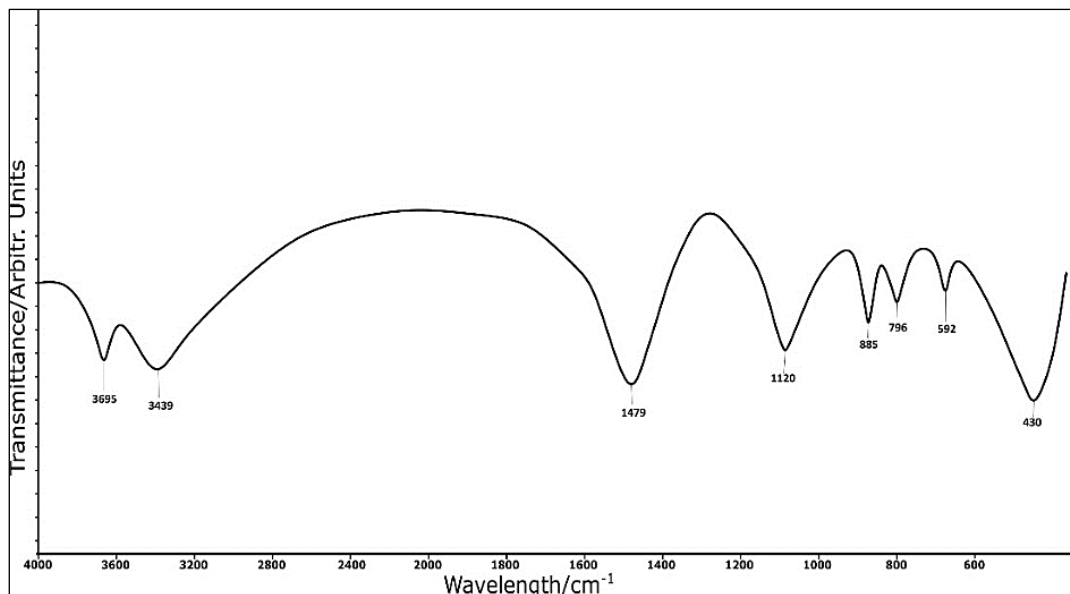
Οι MSC φάσεις (Εικόνα 10.41) συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό στο συνδετικό υλικό και χαρακτηρίζονται από την περιεκτικότητά τους σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{CaO}$ . Η χαμηλή συμμετοχή των φάσεων αυτών στο συνδετικό υλικό πιθανώς δικαιολογεί την απουσία χαρακτηριστικών ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα XRD.



Εικόνα 10.41 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών των φάσεων MSC στο CMN\_mr\_1.

#### Ανάλυση FT-IR

Η ανάλυση FT-IR του Cement\_CMN\_mr δείχνει την παρουσία υδροξυλίων και των ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  (Εικόνα 10.42).



Εικόνα 10.42 Φάσμα FT-IR του Cement\_CMN\_mr.



Ο κυματάρηθος  $3695\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching mode) των O-H στο βρουσίτη (Choudhari et al., 1972, Frost & Kloprogge, 1999).

Στον κυματάρηθος  $3439\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί το προσροφημένο νερό στις φάσεις του κονιάματος και αποδίδεται στη δόνησης τάσης O-H (symmetric stretching vibration) (Choudhari et al, 1972, Lanás & Alvarez, 2004, Han et al., 2011).

Στον κυματάρηθος  $1479\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται η αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_3$ ) (asymmetric internal stretching vibration) της  $\text{CO}_3^{2-}$  (Choudhari et al., 1972, Sawada et al., 1979, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

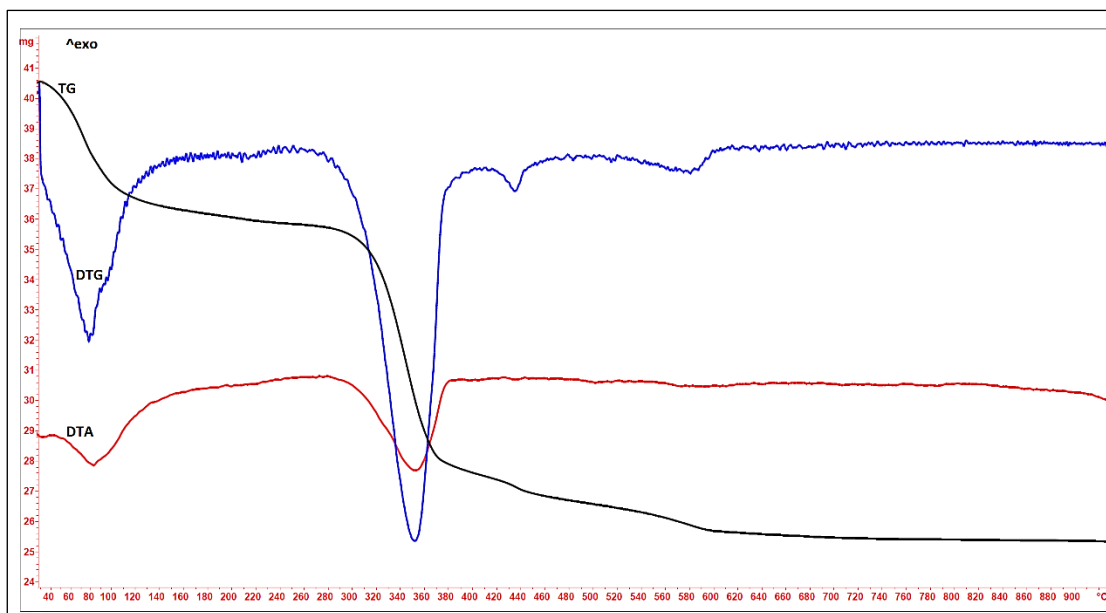
Η κορυφή που εμφανίζεται στον κυματάρηθος  $1120\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching vibration) ( $\nu_1$ ) της  $\text{CO}_3^{2-}$  και αποδίδεται βιβλιογραφικά σε ένυδρες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου (Choudhari et al., 1972, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

Ομοίως, οι δονήσεις κάμψης ( $\nu_2$ ) και ( $\nu_4$ ) [out of-plane bending vibration ( $\nu_2$ ) and in-plane bending vibration ( $\nu_4$ )] του  $\text{CO}_3^{2-}$  εμφανίζονται στους κυματάρηθους  $885$  και  $796\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα (Choudhari et al., 1972, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

Οι απορροφήσεις στην περιοχή μεταξύ  $760-430\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching vibration) Mg-O (Kandiban et al., 2015).

#### Ανάλυση Θερμοβαρυτομετρίας (TG)

Στην ανάλυση θερμοβαρυτομετρίας (TG) του Cement\_CMN\_mp (Εικόνα 10.43) η συνολική απώλεια πύρωσης υπολογίστηκε ~37,5%.



Εικόνα 10.43 Καμπύλες TG, DTA, DTG του Cement\_CMN\_W(40).

Η απώλεια μάζας μεταξύ 25 °C και 140° C ήταν περίπου 11%. Στην καμπύλη DTA μετά τους 300°C παρατηρείται μια ενδόθερμη αντίδραση, η οποία σχετίζεται με την αφυδροξυλίωση του βρουσίτη. Η θερμοκρασιακή περιοχή όπου συνέβη η αφυδροξυλίωση ήταν από T = 300°-400°C και η απώλεια μάζας έφτανε το 22%.

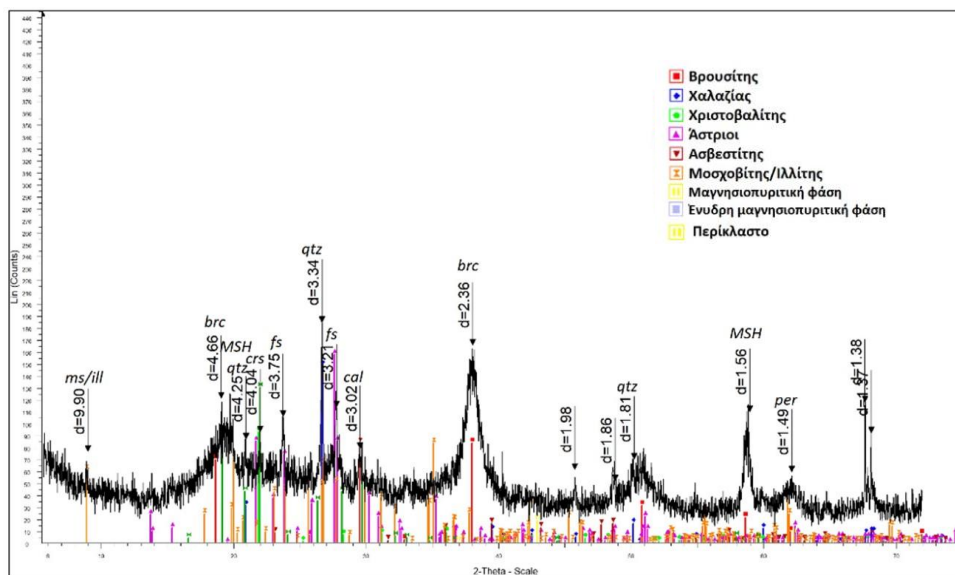
Μεταξύ των θερμοκρασιών T = 440° και 480°C παρατηρείται απώλεια μάζας που αποδίδεται στη διαφυγή του CO<sub>2</sub> από τις ένυδρες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου. Το ποσοστό της απώλειας μάζας που αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος 440° - 480°C υπολογίστηκε στο ~3%. Η απώλεια μάζας μεταξύ T = 520°C και 620°C συνοδεύεται από απώλεια μάζας ~1% μάζας και αντιστοιχεί στη διάσπαση του πλέγματος του ασβεστίτη, όπως παρατηρείται στο ακτινοδιάγραμμα XRD.

### 10.1.3 Κονίαμα \_CMN\_POZ\_2

Το συνδετικό υλικό Cement\_CMN\_POZ, του CMN\_POZ\_2, αποτελείται από τα παρακάτω ορυκτά, όπως προσδιορίστηκαν με την περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ (Εικόνα 10.44):

- I. Βρουσίτης: 4,66Å, 2,36Å και 1,79Å,
- II. Χαλαζίας: 3,34Å, 4,2Å και 1,81Å,
- III. Χριστοβαλίτης: 4,04Å,
- IV. Άστριοι: 3,2Å, 3,1Å και 3,7Å,
- V. Ασβεστίτης: 3,02Å,
- VI. Μοσχοβίτης/ιλλίτης: 9,9Å, 2,55Å,
- VII. Μαγνησιοπυριτική φάση (MS): 2,71Å,
- VIII. Ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση (MSH): 4,51Å, και 1,56Å, και
- IX. Περίκλαστο: 1,49Å.

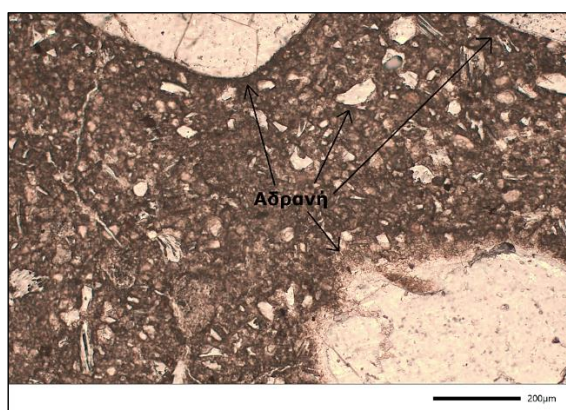
Η αναθόλωση, που παρατηρείται στο ακτινοδιάγραμμα XRD, στην περιοχή των μοιρών 2θ 20°-30° αποδίδεται στην παρουσία άμορφων φάσεων.



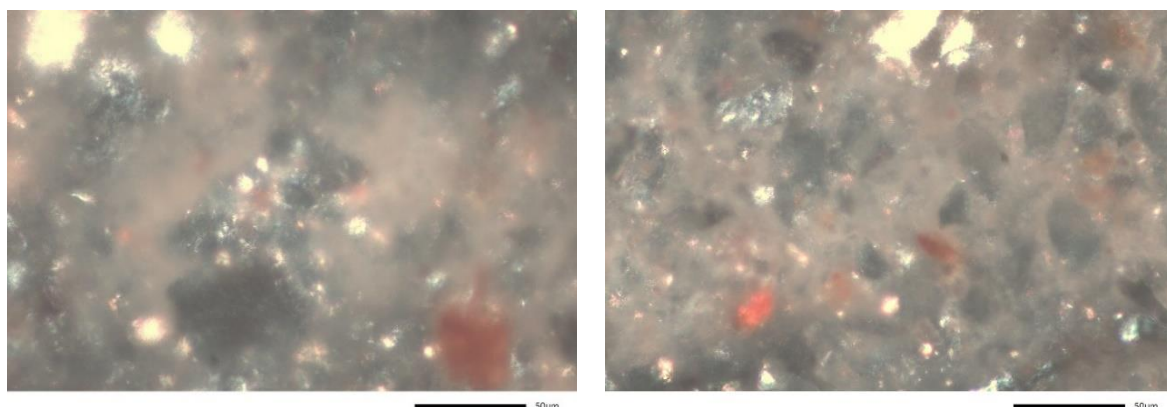
Εικόνα 10.44 Ακτινοδιάγραμμα του Cement\_CMN\_POZ (brc: βρουσίτης, per: περίκλαστο, cal: ασβεστίτης, qtz: χαλαζίας, fs: άστριοι, ms/ill: Μοσχοβίτης/ιλλίτης, crs: χριστοβαλίτης, MSH: ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση, MS: μαγνησιοπυριτική φάση)

Οι φάσεις των βρουσίτη, MSH και MS αποτελούν προϊόντα ενυδάτωσης των συστατικών του CMN\_POZ\_2. Οι φάσεις των περικόλαστου, χαλαζία, χριστοβαλίτη, αστρίων, ασβεσίτη και μοσχοβίτη/ιλλίτη προϋπήρχαν στα συστατικά των πρώτων υλών των κονιαμάτων.

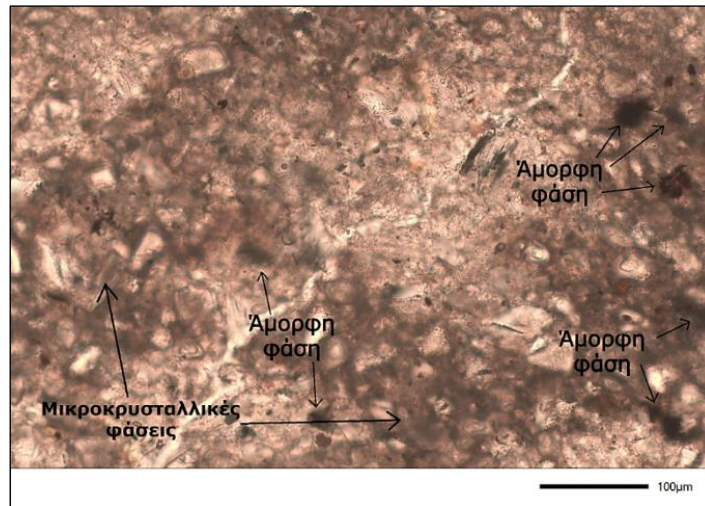
Το συνδετικό υλικό του CMN\_POZ\_2 έχει ομοιόμορφη κατανομή γύρω από την άμμο και τις φάσεις που δεν αντέδρασαν (Εικόνα 10.39). Χαρακτηρίζεται από μικριτικό ιστό, ο οποίος σχηματίζεται από την ανάπτυξη μικρο- έως νάνο-κρυσταλλικών φάσεων, και την έντονη παρουσία των άμορφων φάσεων σε υψηλότερη περιεκτικότητα από ότι στα CMN\_W(40) και CMN\_mr\_1 (Εικόνες 10.45, 10.46 και 10.47).



Εικόνα 10.45 Μικροφωτογραφία του CMN\_POZ\_2 στα παράλληλα Nicols.



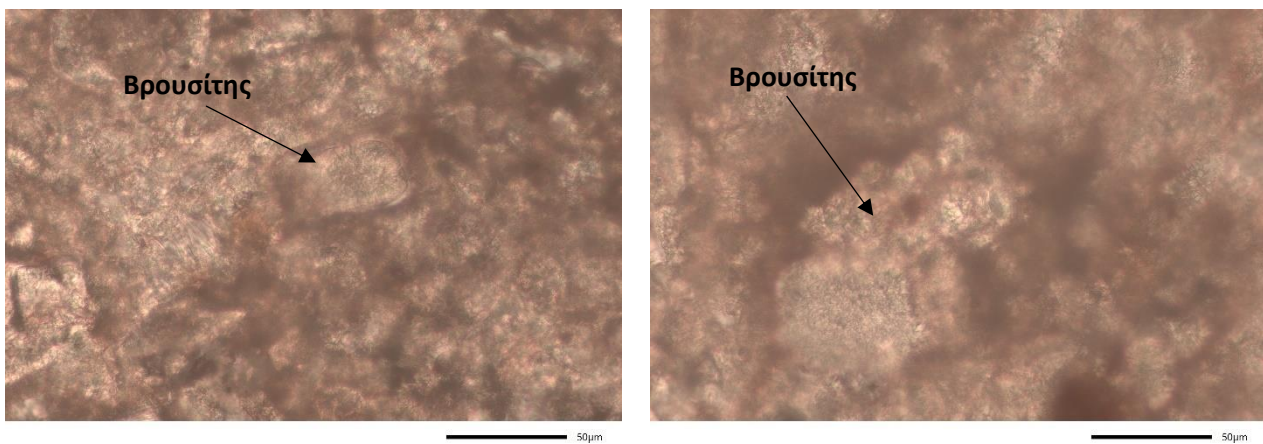
Εικόνα 10.46 Μικροφωτογραφία του CMN\_POZ\_2 στα κάθετα Nicols.



Εικόνα 10.47 Μικροφωτογραφία του CMN\_POZ\_2.

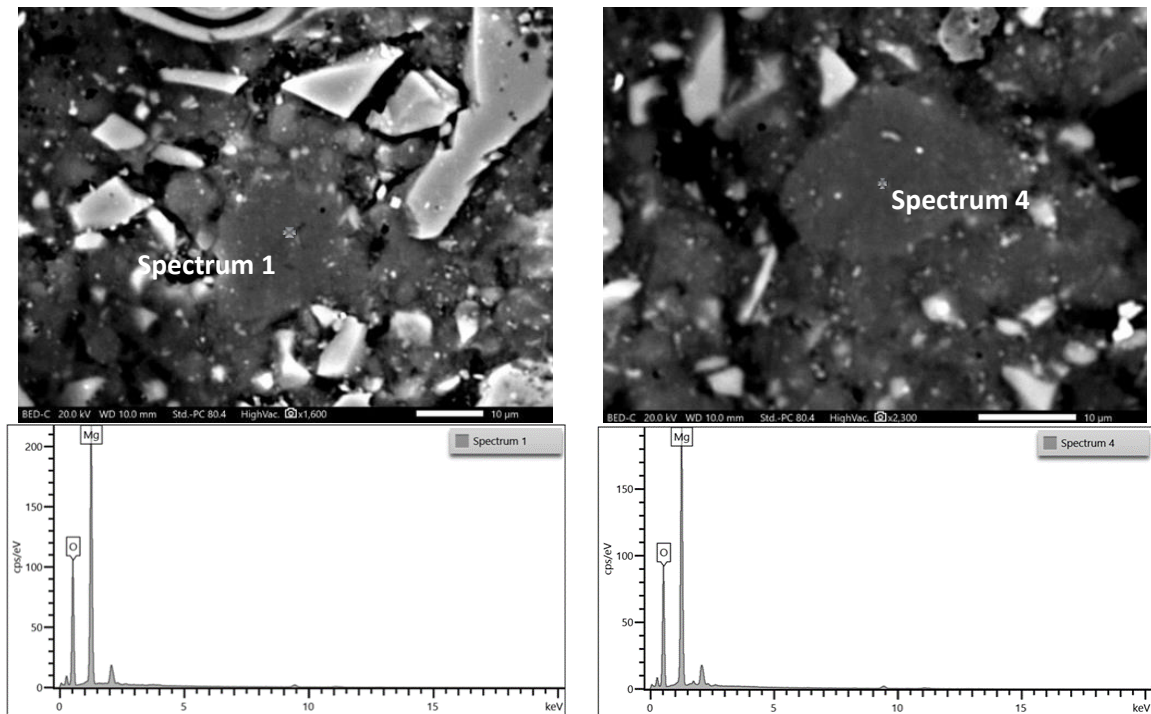
### Βρουσίτης

Ο βρουσίτης αποτελεί την κύρια φάση του συνδετικού υλικού του CMN\_POZ\_2 (Εικόνα 10.48).



Εικόνα 10.48 Μικροφωτογραφίες του CMN\_POZ\_2 στα παράλληλα Nicols

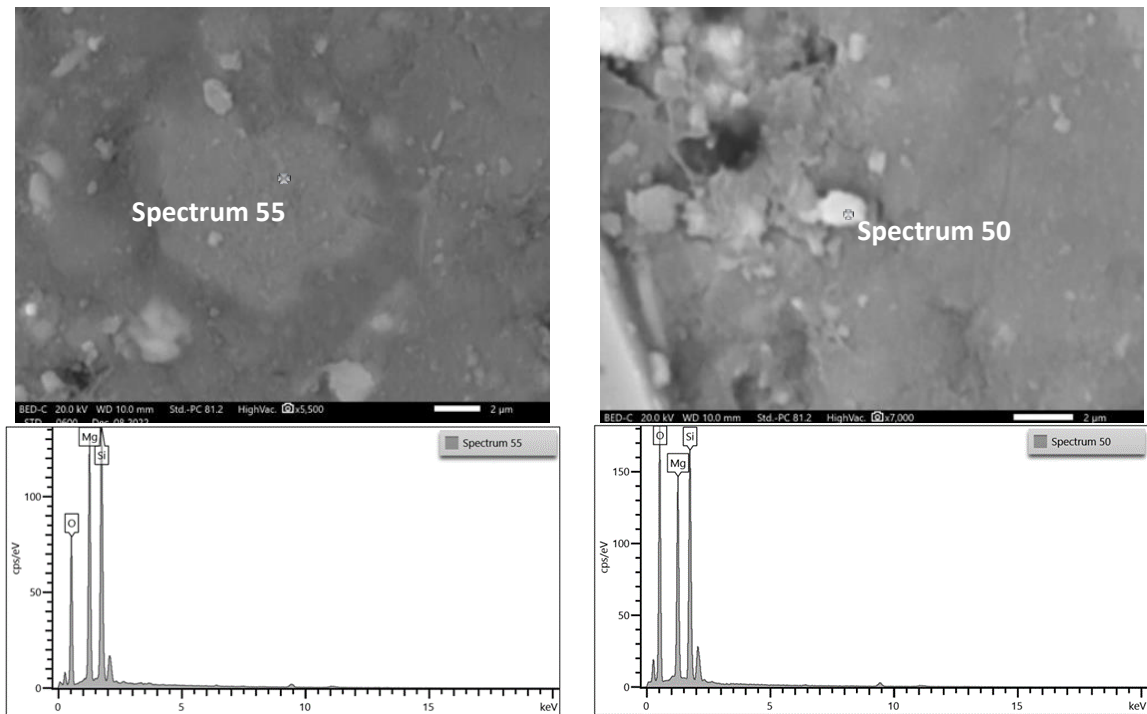




Εικόνα 10.49 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών του βρουσίτη στο CMN\_POZ\_2.

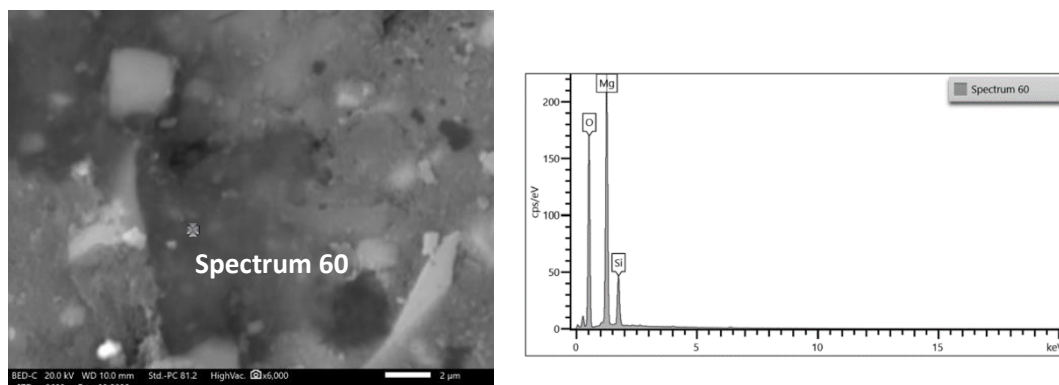
Ένυδρες μαγνησιοπυριτικές φάσεις (MSH)/Μαγνησιοπυριτικές φάσεις (MS)

Οι MS/MSH φάσεις χαρακτηρίζουν την ορυκτολογική σύσταση του συνδετικού υλικού του CMN\_POZ\_2, με την παρουσία τους στις μικροκρυσταλλικές φάσεις (Εικόνα 10.50).



Εικόνα 10.50 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσματα διασποράς ενεργειών της MS/MSH φάσης στο CMN\_POZ\_2.

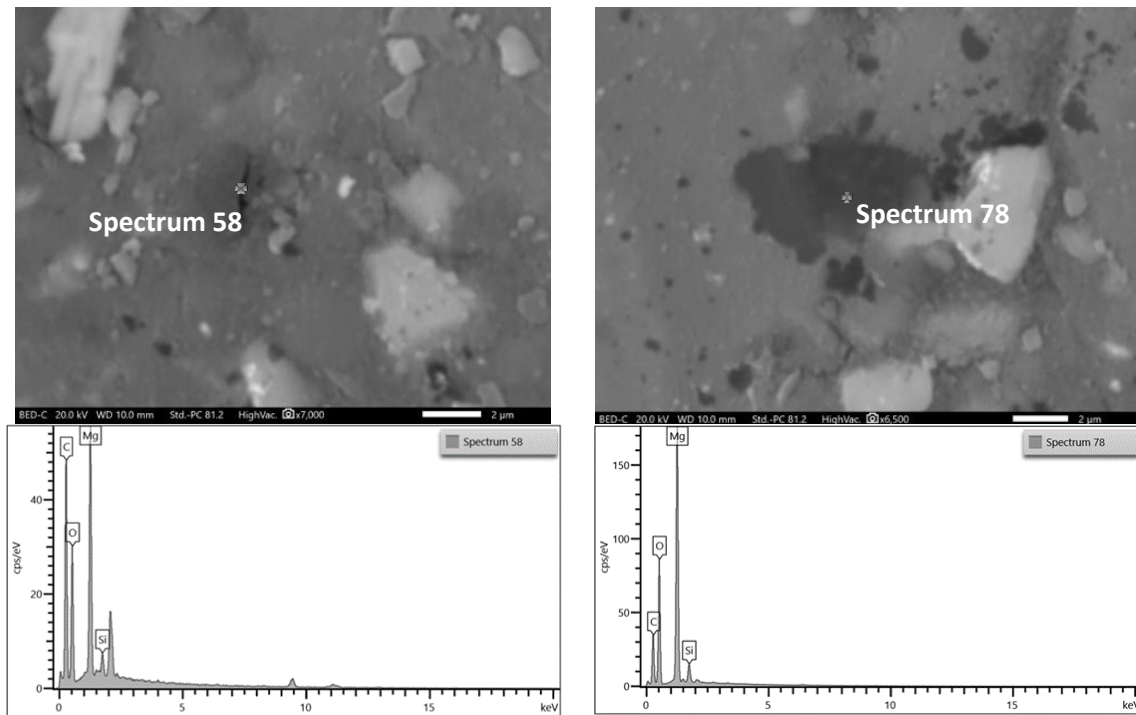
Οι MS/MSH φάσεις στο CMN\_POZ\_2 περιείχαν σε υψηλό ποσοστό  $\text{SiO}_2$  (Εικόνα 10.51). Η υψηλή συμμετοχή των MS/MSH φάσεων στο CMN\_POZ\_2 και η υψηλή περιεκτικότητά τους σε  $\text{SiO}_2$  δικαιολογείται από την ανάμειξη στα συστατικά του κονιάματος του πλούσιου πυριτικού υλικού, POZ\_pul.



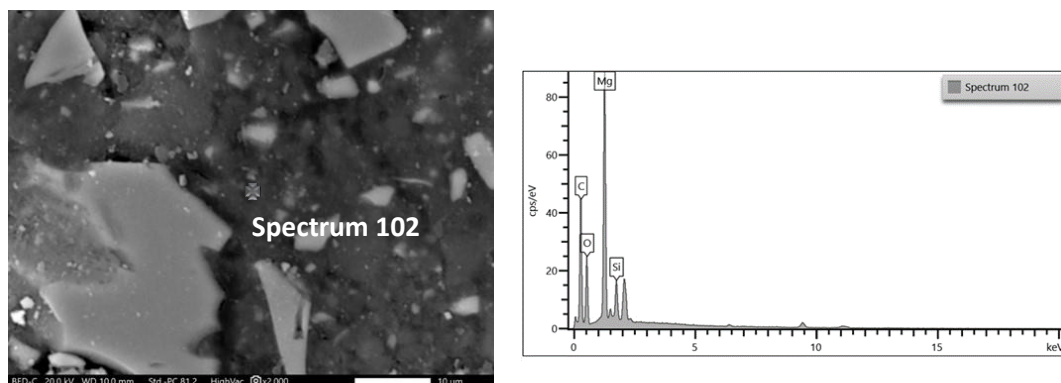
Εικόνα 10.51 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών της MS/MSH φάσης στο CMN\_POZ\_2.

### Ανθρακικές μαγνησιοπυριτικές φάσεις (MS-carbonated)

Στο CMN\_POZ\_2 με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρατηρείται ο σχηματισμός ανθρακικών μαγνησιοπυριτικών φάσεων (MS-carbonated) φάσεων ως αποτέλεσμα του πλούσιου σε πυρίτιο συστατικού POZ\_pul. Οι ανθρακικές μαγνησιοπυριτικές φάσεις εμφανίζουν χαμηλό ποσοστό SiO<sub>2</sub> στη χημική τους σύσταση (Εικόνα 10.52 και 10.53).



Εικόνα 10.52 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών ανθρακικής μαγνησιοπυριτικής φάσεις στο CMN\_POZ\_2.

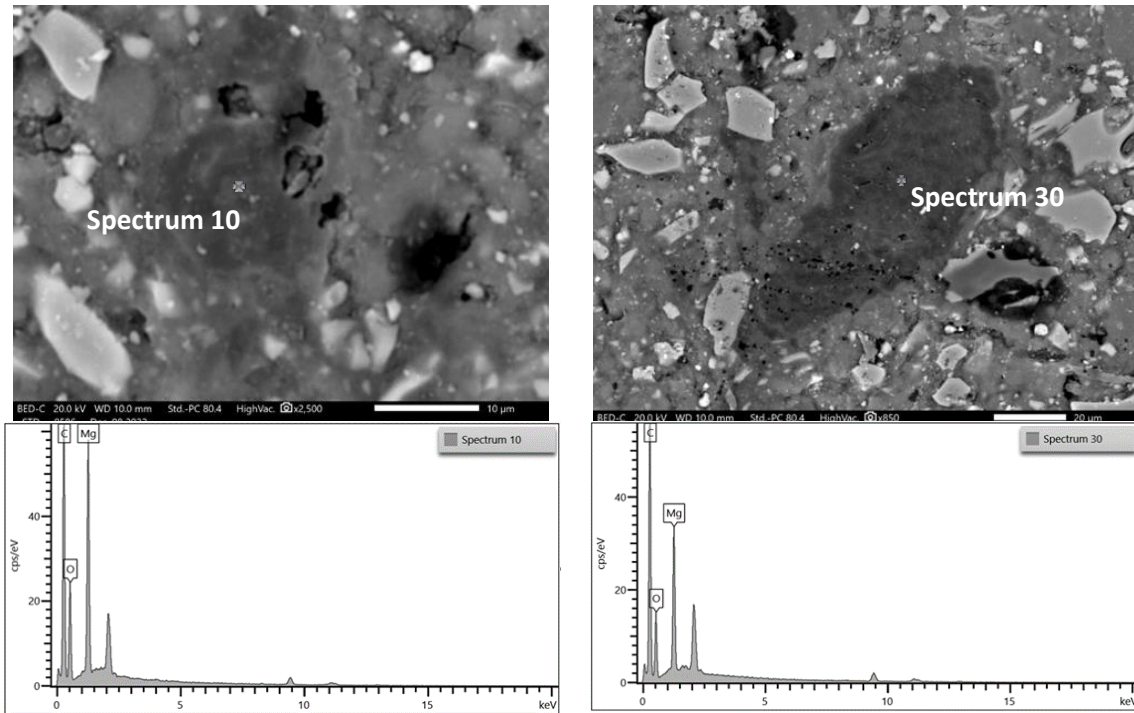


Εικόνα 10.53 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών ανθρακικής μαγνησιοπυριτικής φάσεις στο CMN\_POZ\_2.

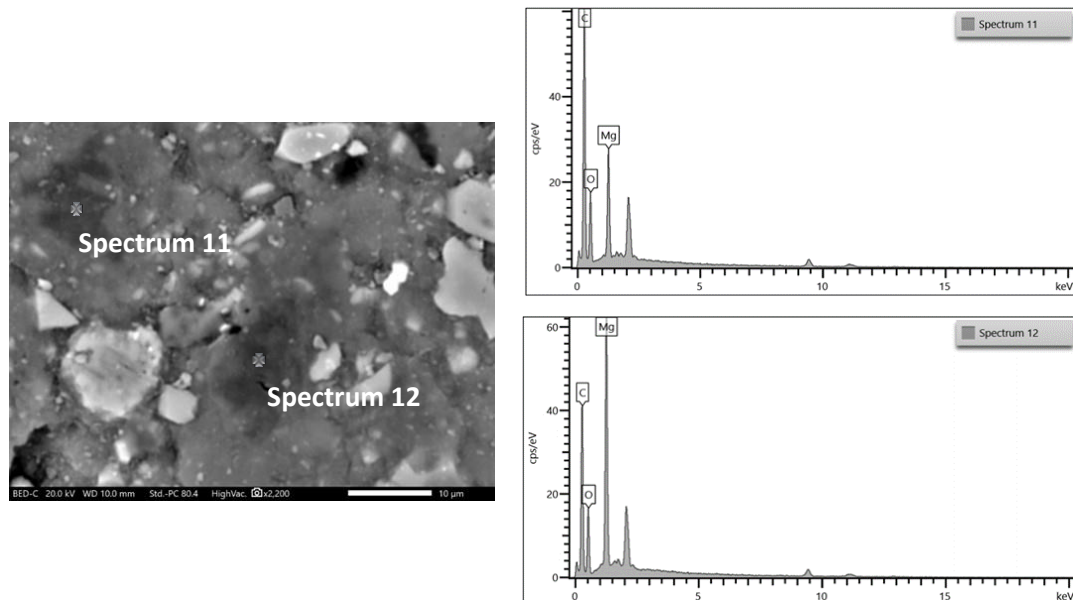


### Ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου

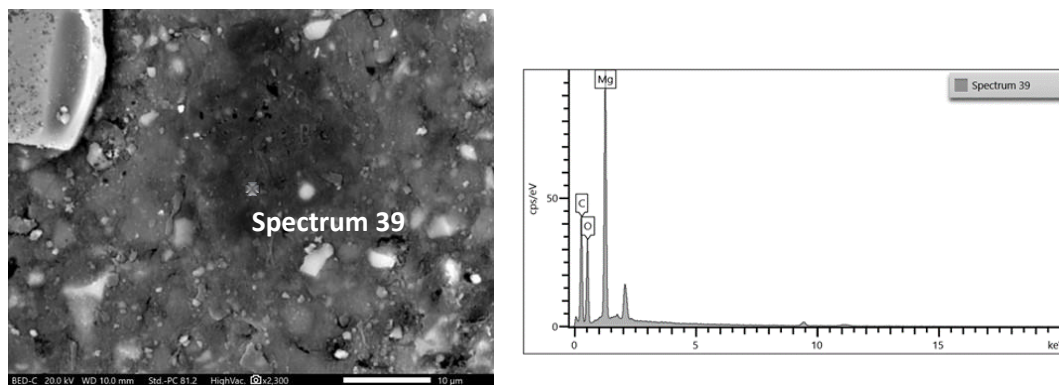
Οι ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου χαρακτηρίζουν επίσης μαζί με το βρουσίτη το συνδετικό υλικό του CMN\_POZ\_2 (Εικόνα 10.54, 10.55 και 10.56).



Εικόνα 10.54 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN\_POZ\_2.



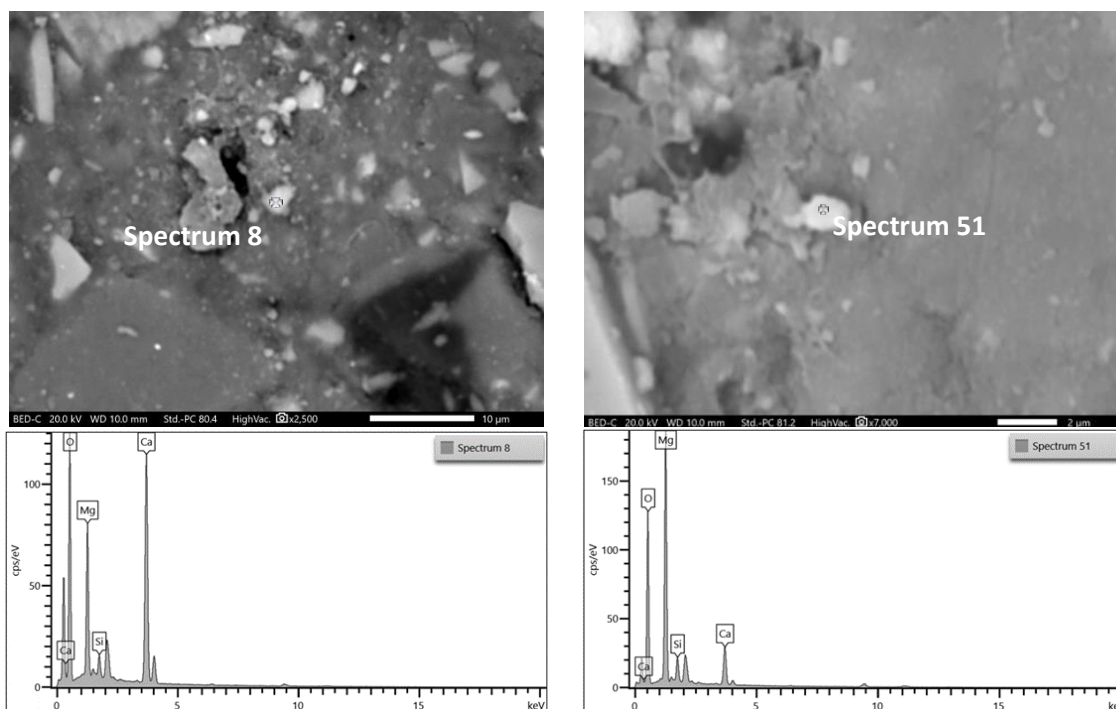
Εικόνα 10.55 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN\_POZ\_2.



Εικόνα 10.56 Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου στο CMN\_POZ\_2.

### Ασβεστομαγνησιοπυριτικές φάσεις (MSC)

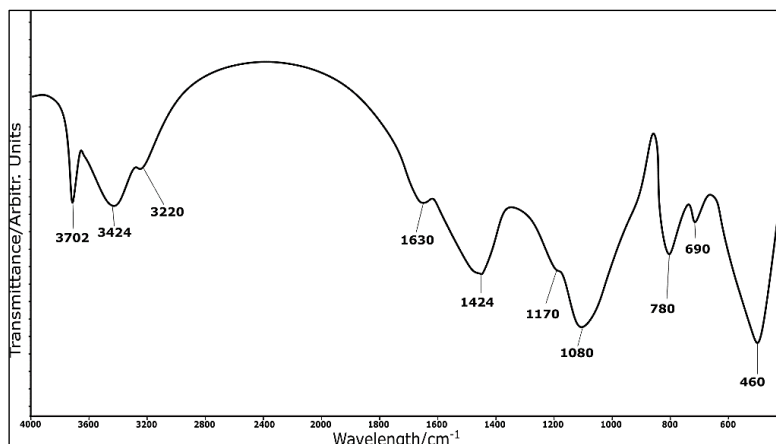
Οι MSC φάσεις στο CMN\_POZ\_2 χαρακτηρίζονται από την παρουσία  $\text{SiO}_2$  και  $\text{CaO}$  στη χημική τους σύσταση (Εικόνα 10.57). Οι MSC φάσεις δεν παρουσίασαν ανακλάσεις στο ακτινοδιάγραμμα XRD.



Εικόνα 10.57 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του συνδετικού υλικού και φάσματα διασποράς ενεργειών των MSC.

### Ανάλυση FT-IR

Η ανάλυση FT-IR του Cement\_CMN\_POZ, συνδετικού υλικού του CMN\_POZ\_2 επιβεβαίωσε την ύπαρξη ένυδρων και ανθρακικών φάσεων (Εικόνα 10.58).



Εικόνα 10.58 φάσμα FT-IR του Cement\_CMN\_POZ.

Ο κυματάριος 3702cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching mode) των O-H στον βρουσίτη (Choudhari et al., 1972, Frost & Kloprogge, 1999).

Στον κυματάριο 3424cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί το προσροφημένο νερό στις φάσεις του κονιάματος και αποδίδεται στη δόνηση τάσης O-H (symmetric stretching vibration) (Choudhari et al, 1972, Lanás & Alvarez, 2004, Han et al., 2011).

Η συμμετρική δόνηση κάμψης (symmetric bending vibration) για το ελεύθερο νερό O-H εμφανίζεται στον κυματάριο 1630cm<sup>-1</sup> (Raade, 1970, White, 1971).

Στον κυματάριο 1424cm<sup>-1</sup> παρατηρείται η αντισυμμετρική δόνηση τάσης ( $\nu_3$ ) (asymmetric internal stretching vibration) της CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Choudhari et al., 1972, Sawada et al., 1979, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

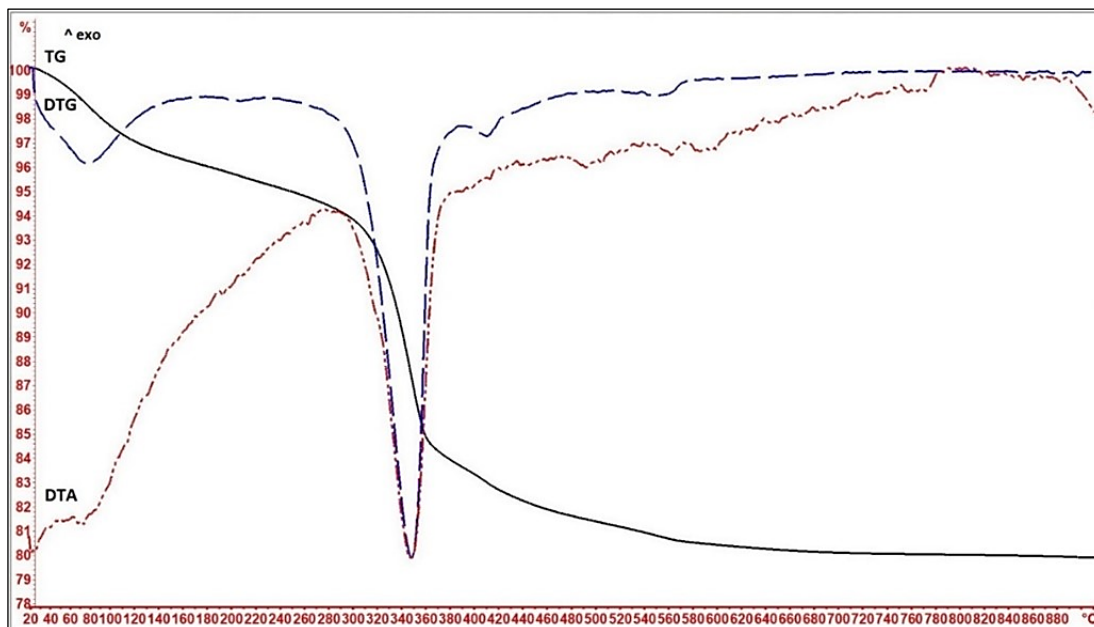
Η κορυφή που εμφανίζεται στον κυματάριο 1080 αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching vibration) ( $\nu_1$ ) της CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και αποδίδεται βιβλιογραφικά σε ένυδρες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου (Choudhari et al., 1972, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

Ομοίως, η δόνηση κάμψης ( $\nu_4$ ) [in-plane bending vibration ( $\nu_4$ )] του CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> εμφανίζεται στον κυματάριο 780cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα (Choudhari et al., 1972, Han et al., 2011, Kuenzel et al., 2018).

Οι απορροφήσεις στην περιοχή μεταξύ 760-430cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching vibration) Mg-O (Kandiban et al., 2015).

### Ανάλυση Θερμοβαρυτομετρίας (TG)

Η ανάλυση θερμοβαρυτομετρίας (TG) του Cement\_CMN\_POZ, συνδετικού υλικού του κονιάματος CMN\_POZ\_2 έδειξε συνολική απώλεια μάζας της τάξης του ~24% (Εικόνα 10.59). Η απώλεια μάζας μεταξύ 25 °C και 120 °C ήταν ~6% και αντιστοιχεί στο προσροφημένο νερό από τις φάσεις του συνδετικού υλικού.



Εικόνα 10.59. Καμπύλες TG, DTA, DTG του συνδετικού υλικού με την προσθήκη ποζολάνης.

Η αφυδροξυλίωση του βρουσίτη ξεκίνησε στους T ~300°C και ολοκληρώθηκε στους ~400°C, με απώλεια μάζας του δείγματος της τάξης του ~13%.

Μεταξύ των θερμοκρασιών T ~400 και 460°C παρατηρείται απώλεια μάζας που αποδίδεται στη διαφυγή του CO<sub>2</sub> από τις ένυδρες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου. Το ποσοστό της απώλειας μάζας που αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος 400 - 460°C υπολογίστηκε στο ~3%. Η απώλεια μάζας μεταξύ T = 540 και 620°C συνοδεύεται από απώλεια μάζας ~2% μάζας και αντιστοιχεί στην διάσπαση του πλέγματος του ασβεστίτη, ο οποίος ταυτοποιήθηκε στο ακτινοδιάγραμμα XRD.

## 10.2 Συμπεράσματα

Η ορυκτολογική ανάλυση των παστών, έπειτα από την 28-ημερη ενυδάτωση των κονιαμάτων, έδειξε την παρουσία των εξής νέων φάσεων: i) Βρουσίτη, ii) MS/MSH, iii) MC/MCH και iv) άμορφων ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου.

Η παρουσία της ανθρακικής ρίζας στις αναλύσεις FTIR ανήκει στις ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου, οι οποίες παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η απουσία ανακλάσεων στο ακτινοδιάγραμμα XRD φανέρωσε ότι αυτές οι φάσεις είναι άμορφες και ανήκουν στις AMC (Amorphous Magnesium Carbonate) φάσεις, όπως αναφέρονται από τους Tanaka et al., (2019) και Yamamoto et al., (2021).

Με την προσθήκη του δείγματος ALFAMAG\_pul, αντί του προϊόντος ALFAMAG στα συστατικά του κονιάματος CMN\_mr\_1 και με το λόγο W/C=0,45, παρατηρήθηκε καλύτερη ενυδάτωση των πρώτων υλών. Στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο στο CMN\_mr\_1 παρατηρήθηκε ότι το περικόκλαστο ενυδατώθηκε, αντέδρασε και καταναλώθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στο CMN\_W(40). Οι κρύσταλλοι του περικόκλαστου κατά την οπτική παρατήρηση στο CMN\_mr\_1 σχημάτισαν περιμετρικά επιφάνειες αντίδρασης.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο του αρχικού συστατικού POZ\_pul που χρησιμοποιήθηκε στο CMN\_POZ\_2 προώθησε το σχηματισμό πλούσιων σε SiO<sub>2</sub> μαγνησιοπυριτικών φάσεων. Η ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος CMN\_POZ\_2 σε σύγκριση με τα CMN\_W(40) και CMN\_mr\_1 έδειξε ότι η προσθήκη ποζολάνης βελτίωσε την αντίδραση/ κατανάλωση του μεγαλύτερου ποσοστού της καυστικής μαγνησίας κατά την πήξη των κονιαμάτων.

Στους Πίνακες 10.2 και 10.3 δίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα από την περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ και τις αναλύσεις FT-IR των Cement\_CMN\_W(40), Cement\_CMN\_mr και Cement\_CMN\_POZ.

Πίνακας 10.2 Συγκριτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των Cement\_CMN\_W(40), Cement\_CMN\_mp και Cement\_CMN\_POZ από την ανάλυση της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ.

	Cement_CMN_W(40)	Cement_CMN_mp	Cement_CMN_POZ
Βρουσίτης	X	X	X
Χαλαζία	X	X	X
Περίκλαστο	X	X	
Ασβεσίτης	X	X	X
Ένυδρη μαγνησιοπυριτική φάση (MSH)	X	X	X
Μαγνησιοπυριτική φάση (MS)	X	X	X
Άμορφες ανθρακικές φάσεις του μαγνησίου (AMC)	X	X	X
Ανθρακικές μαγνησιοπυριτικές φάσεις (MS-carbonated)			X
Ασβεστομαγνησιοπυριτικές (MSC)			X
Ασβεστο-μαγνησιούχες φάσεις (MC/MCH)	X	X	
Ολιβίνης	X	X	
Χριστοβαλίτης			X
Άστριοι			X
Μοσχοβίτης/Ιλλίτης			X

Πίνακας 10.3 Συγκριτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των Cement\_CMN\_W(40), Cement\_CMN\_mp και Cement\_CMN\_POZ από την ανάλυση της FT-IR.

Cement_CMN_W(40)	Cement_CMN_mp	Cement_CMN_POZ	
3701cm <sup>-1</sup>	3695cm <sup>-1</sup>	3702cm <sup>-1</sup>	Συμμετρική δόνηση τάσης των OH <sup>-</sup> (Βρουσίτης)
3449cm <sup>-1</sup>	3439cm <sup>-1</sup>	3424cm <sup>-1</sup> 3220cm <sup>-1</sup>	Συμμετρική δόνηση τάσης H-O-H
1634cm <sup>-1</sup>		1630cm <sup>-1</sup>	Συμμετρική δόνηση κάμψης H <sub>2</sub> O
1459cm <sup>-1</sup>	1479cm <sup>-1</sup>	1424cm <sup>-1</sup> 1170cm <sup>-1</sup>	Αντισυμμετρική δόνηση τάσης (ν3) CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1080cm <sup>-1</sup> 1026cm <sup>-1</sup>	1120cm <sup>-1</sup>	1080cm <sup>-1</sup>	Συμμετρική δόνηση τάσης (ν1) CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
885cm <sup>-1</sup>	885cm <sup>-1</sup>		Δόνησης κάμψης CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ν2)
778cm <sup>-1</sup>	796cm <sup>-1</sup>	780cm <sup>-1</sup>	Δόνησης κάμψης CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ν4)
686cm <sup>-1</sup>		690cm <sup>-1</sup>	
460cm <sup>-1</sup>	430cm <sup>-1</sup>	460cm <sup>-1</sup>	Συμμετρική δόνηση τάσης Mg - O

## 11. Συζήτηση

### 11.1 Σύνθεση του νεσκεχονίτη

Όπως αναλυτικά παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 5, στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η σύνθεση νεσκεχονίτη από διαφορετικά αντιδρώντα καθώς και η επίδραση διαφορετικών εργαστηριακών συνθηκών στα χαρακτηριστικά του παραγόμενου νεσκεχονίτη.

Οι 2 μέθοδοι, στις οποίες βασίστηκε η σύνθεση του νεσκεχονίτη, είναι οι εξής:

- I. αντίδραση  $MgCl_2$  με  $CO_2$ , και
- II. αντίδραση  $MgCl_2$  με  $Na_2CO_3$ .

Οι εργαστηριακές συνθήκες, οι οποίες μελετήθηκαν αναλυτικά ως προς τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του παραγόμενου νεσκεχονίτη είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων, ο ρυθμός τροφοδοσίας των αντιδρώντων, η ταχύτητα ανάμειξης των αντιδρώντων, ο χρόνος ηρεμίας και η θερμοκρασία ξήρανσης.

#### 11.1.1 Εργαστηριακές συνθήκες

Η επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων στην κρυστάλλωση και στον τρόπο ανάπτυξης του νεσκεχονίτη και συγκεκριμένα α) οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων β) η θερμοκρασία αντίδρασης και γ) ο ρυθμός προσθήκης των αντιδρώντων στην αντίδραση μελετήθηκαν αναλυτικά.

Μετά από συνεχείς επαναλήψεις της διαδικασίας σύνθεσης του νεσκεχονίτη υπό μεταβαλλόμενες εργαστηριακές συνθήκες, οι βέλτιστες εργαστηριακές συνθήκες για το σχηματισμό ενός τελικού προϊόντος υψηλής καθαρότητας, προσδιορίστηκαν ως εξής: θερμοκρασία αντίδρασης  $T \sim 25^\circ C$ ,  $pH \sim 9,3$ , ρυθμός προσθήκης αντιδρώντων  $4ml/min$ , ταχύτητα ανάμειξης  $1100 rpm$ , χρόνος ηρεμίας  $24h$  και θερμοκρασία ξήρανσης  $40^\circ C$ . Μικρές διακυμάνσεις στις πειραματικές συνθήκες δεν επηρεάζουν σημαντικά το σχηματισμό του ορυκτού, όπως δείχνει η μοντελοποίηση της διαδικασίας σύνθεσης με το υπολογιστικό πρόγραμμα PHREEQC.

### 11.1.2. Ανάπτυξη νεσκεχονίτη

Η ανάπτυξη των κρυστάλλων νεσκεχονίτη ξεκινά άμεσα κατά την ανάμειξη των διαλυμάτων και στις δύο μεθόδους σύνθεσης που εφαρμόστηκαν, παρατήρηση η οποία συμφωνεί και με τα θερμοδυναμικά δεδομένα (ελεύθερη ενέργεια Gibbs:  $\Delta G^\circ_r = -51,34 \text{ kJ/mol}$ , αυθόρμητη αντίδραση).

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται ο σχηματισμός του νεσκεχονίτη θεωρούνται εργαστηριακά ήπιες, με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Όπως διαπιστώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία, απαιτείται χρόνος 24h για να επιτευχθεί πλήρης κρυστάλλωση νεσκεχονίτη στο διάλυμα έπειτα από την ολοκλήρωση της αντίδρασης (προκαταρκτική φάση πυρηνοποίησης => πυρηνοποίηση => κρυστάλλωση)

Το τελικό προϊόν είναι καθαρός νεσκεχονίτης, ο οποίος χαρακτηρίζεται από ακτινωτή ανάπτυξη πρισματικών κρυστάλλων γύρω από έναν πυρήνα (μορφή ροζέτας), όπως προέκυψε από τη μελέτη με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων -X, της οπτικής μικροσκοπίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

### 11.1.3 Χρόνος ηρεμίας διαλύματος-κοκκομετρική διαβάθμιση νεσκεχονίτη

Η κοκκομετρική διαβάθμιση του νεσκεχονίτη μελετήθηκε σε σχέση με το χρόνο ηρεμίας του διαλύματος. Όπως διαπιστώθηκε από την κοκκομετρική ανάλυση του συνθετικού νεσκεχονίτη σε διαφορετικούς χρόνους ηρεμίας του διαλύματος, ο χρόνος ηρεμίας του διαλύματος ώστε να καταβυθιστεί ο νεσκεχονίτης -κι έπειτα να διαχωριστεί με τη βοήθεια της αντλίας κενού-, επηρεάζει την ανάπτυξη των κρυστάλλων του νεσκεχονίτη θετικά ως προς το μέγεθος (μεγαλύτεροι κρύσταλλοι), αλλά αρνητικά ως προς την κοκκομετρική κατανομή τους (μειωμένη ομοιογένεια της κοκκομετρικής κατανομής των κρυστάλλων). Η βέλτιστη κοκκομετρική κατανομή των κρυστάλλων νεσκεχονίτη στο διάλυμα επιτεύχθηκε με ανάδευση 1h και χρόνο ηρεμίας του διαλύματος 1 ημέρας.



#### 11.1.4 Αντίδραση $MgCl_2$ με $CO_2$ – Ορυκτοποίηση $CO_2$

Η σύνθεση του νεσκεχονίτη, αλλά και γενικότερα των ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου, μπορεί να αποτελέσει μια καινοτόμο και αποτελεσματική μέθοδο δέσμευσης  $CO_2$ .

Η δέσμευση του  $CO_2$  έχει αποτελέσει αντικείμενο εργαστηριακής έρευνας αλλά και έρευνας πεδίου, η οποία έως σήμερα εστιάζει κυρίως στην αντίδραση του  $CO_2$  σε υπερκρίσιμη κατάσταση, *in situ* ή *in vitro* (με χρήση αυτόκλειστων δοχείων), με μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά (π.χ. ολιβίνης και σερπεντίνης) με σκοπό το σχηματισμό ανθρακικού μαγνησίου (μαγνησίτης). Λόγω όμως των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων αυτών των μεθόδων, θεωρούνται ενεργειακά και οικονομικά ασύμφωρες (Benson & Surles, 2006, Bachu, 2003; Benson & Cole, 2008, Kelemen & Matter, 2008, Kelemen et al., 2011).

Εντούτοις, η σύνθεση νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $MgCl_2$  με  $CO_2$ , όπως αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 4, αποτελεί δυνητικά μία αποτελεσματική μέθοδο δέσμευσης και ορυκτοποίησης  $CO_2$ . Τα πλεονεκτήματα της εν λόγω σύνθεσης είναι τα εξής:

- I. η απλή διαδικασία σύνθεσης του νεσκεχονίτη βάσει χημικής κινητικής,
- II. ο γρήγορος χρόνος αντίδρασης των διαλυμάτων και
- III. οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις.

Η ορυκτοποίηση του  $CO_2$  προς σχηματισμό του νεσκεχονίτη απαιτεί μοριακή αναλογία των αρχικών διαλυμάτων 1:1 ( $1MgCl_2:1CO_2$ ). Η χρήση όμως αερίου  $CO_2$  δυσχέρανε τον έλεγχο των αναλογιών, λόγω της συνεχούς ροής του  $CO_2$ . Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε αλκαλικές τιμές με τη χρήση  $NH_3$ , ενώ η συνεχής ροή του  $CO_2$  στο σύστημα δημιούργησε πλεόνασμα  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  στην αντίδραση, ώστε να διατηρείται η μοριακή αναλογία τουλάχιστον 1:1 στο διάλυμα για την κατακρήμνιση του νεσκεχονίτη. Η ανάκτηση του υλικού από τις αντιδράσεις δέσμευσης σε ποσοστό κοντά στο 98% αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου.

Συμπερασματικά, ο λόγος  $[Mg^{2+}]/[CO_3^{2-}]$  στο διάλυμα είναι αυτός που καθορίζει την παραγόμενη ποσότητα του νεσκεχονίτη (Hanchen et al., 2008). Η ποσότητα του  $MgCl_2$  στο διάλυμα καθορίζει το ποσοστό της δέσμευσης των αερίων  $CO_2$ .

Ο νεσκεχονίτης είναι ένα θερμοδυναμικά και χημικά σταθερό προϊόν. Παραμένει σταθερός σε συνθήκες  $T \leq 100^\circ\text{C}$  (όπως παρατηρήθηκε κατά τη θερμική επεξεργασία του) και pH 5-10 (Tier et al., 2009).

Σε βιομηχανική κλίμακα, θα μπορούσε να δεσμευτεί ένα ποσοστό του  $\text{CO}_2$  που παράγεται από τη διάσπαση του μαγνησίτη, για το σχηματισμό  $\text{MgO}$ , στη δομή του νεσκεχονίτη. Τέτοιου είδους τεχνολογίες CCS είναι αναγκαίες για τη μείωση έως μηδενισμό των εκπομπών  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα (IEA, 2007). Δεδομένου ότι η CCS καθίσταται μια εν δυνάμει τεχνολογία για τη μείωση της εκπομπής των αερίων του θερμοκηπίου, η χρήση του  $\text{CO}_2$  για τη σύνθεση προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αγορά, θεωρείται ελκυστική από την άποψη της αγοράς (Zevenhoven et al, 2011, Martos et al., 2018 ). Η προσθήκη νεσκεχονίτη σε μαγνησιούχα δομικά υλικά οδηγεί σε προϊόντα με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες (Ferrini et al., 2009, Ballirano et al., 2010, 2013, De Vito et al., 2012, Glasser et al., 2016) για βιομηχανικές χρήσεις, όπως ηχομονωτικά ή μονωτικά πάνελ (De Vito et al., 2012). Η υδραυλική συμπεριφορά του νεσκεχονίτη αποτελεί μια σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη (Glasser et al., 2016, Morrison et al., 2016, Galvez-Martos et al., 2018).

#### 11.1.5 Αντίδραση $\text{MgCl}_2$ με $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Η σύνθεση νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είναι εργαστηριακά η πιο γρήγορη συγκριτικά με τη σύνθεση του νεσκεχονίτη από την αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$ , παρουσιάζοντας επίσης τα εξής πλεονεκτήματα:

I. Η κατανάλωση 1:1 των αντιδρώντων στην αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , δεν συνοδεύεται από καμία απώλεια, συγκριτικά με την συνεχή προσφορά του  $\text{CO}_2$  στο σύστημα της αντίδρασης του  $\text{MgCl}_2$  με το  $\text{CO}_2$  και  $\text{NH}_3$  και της αντίδρασης  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  και  $\text{NaHCO}_3$ , όπου διέφευγε ένα μεγάλο ποσοστό του  $\text{CO}_2$ .

II. Το pH της αντίδρασης  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{CO}_2$  απαιτούσε αρχικές αλκαλικές συνθήκες (προσθήκη  $\text{NH}_3$  ή  $\text{NaHCO}_3$ ) για την έναρξη της αντίδρασης. Αντίθετα, η αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ικανοποιούσε τις συνθήκες σχηματισμού του νεσκεχονίτη, χωρίς περαιτέρω τροποποίηση των πειραματικών συνθηκών.

III. Οι αντιδράσεις σύνθεσης του νεσκεχονίτη και με τις 2 μεθόδους θεωρούνται εργαστηριακά γρήγορες. Εντούτοις, στην αντίδραση  $\text{MgCl}_2$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  η κρυστάλλωση

του νεσκεχονίτη λαμβάνει χώρα αμέσως, ενώ στην αντίδραση  $MgCl_2$  με  $CO_2$  απαιτείται η αναλογία των διαλυμάτων να φτάσει 1:1 για την έναρξη της αντίδρασης.

IV. Τα παραπροϊόντα από την αντίδραση  $MgCl_2$  με  $Na_2CO_3$  είναι  $H_2O$  και  $NaCl$ , ενώ τα παραπροϊόντα από την αντίδραση  $MgCl_2$  με  $CO_2$  και  $NH_3$  είναι  $H_2O$  και  $NH_4Cl$ . Σύμφωνα με τις προδιαγραφές συστήματος για την αναγνώριση των κινδύνων των υλικών για την αντιμετώπιση έκτακτης ανάγκης (NFPA 704), τα  $NH_3$  και  $NH_4Cl$  κατατάσσονται στα ασφαλή υλικά για το περιβάλλον. Εντούτοις η διαχείριση του  $NaCl$  ως παραπροϊόν είναι πολύ πιο εύκολη (π.χ. θαλάσσια απόρριψη) από τη διαχείριση του  $NH_4Cl$ , όπου απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του για την απόρριψή του ή την ανακύκλωσή του.

Συμπερασματικά, η σύνθεση του νεσκεχονίτη και με τις δύο μεθόδους, χαρακτηρίζεται από:

- I. γρήγορο χρόνο αντίδρασης των διαλυμάτων,
- II. δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα στη δομή του νεσκεχονίτη,
- III. απουσία προϊόντων που επιβαρύνουν το περιβάλλον,
- IV. δυνητική χρήση μεταλλευτικών παραπροϊόντων ( $MgCl_2$ ), ως πρώτη ύλη,
- V. χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις των συνθέσεων.

Τα παραπάνω καθιστούν τη σύνθεση νεσκεχονίτη φιλική προς το περιβάλλον.

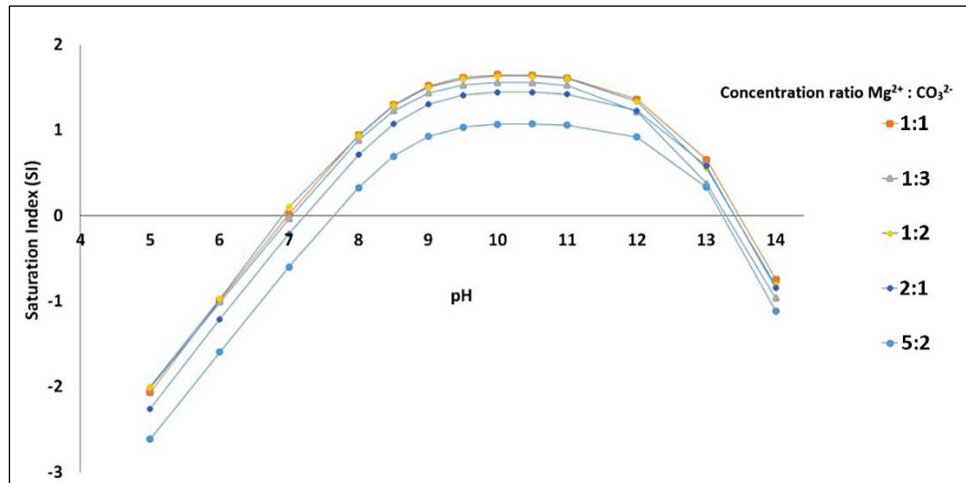
### 11.2 Χημικός τύπος του νεσκεχονίτη

Ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη έχει προταθεί ως εξής:

I.  $Mg(HCO_3) \cdot 2H_2O$  (Hales et al., 2008, Frost & Palmer, 2011, Hopkinson et al., 2012, Skliros et al., 2019) και

II.  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (Genth & Penfield, 1890, Giester et al., 2000).

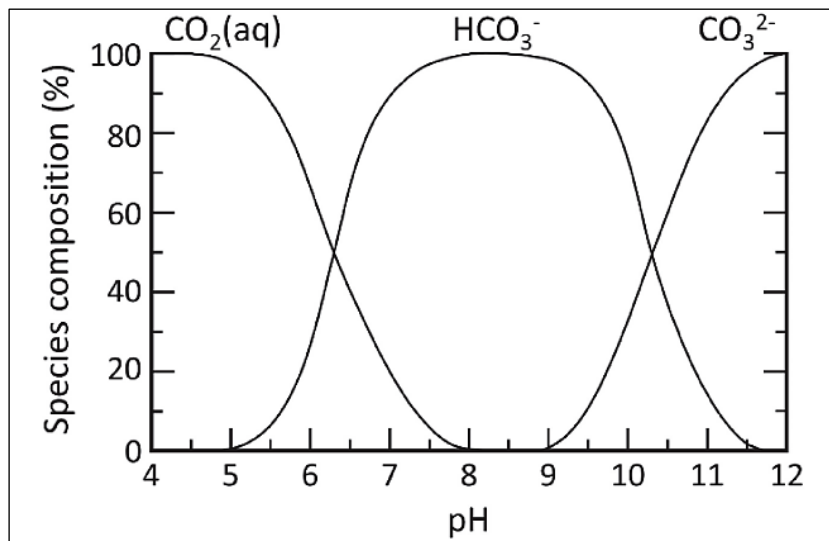
Λαμβάνοντας υπόψη τη μοντελοποίηση της σύνθεσης του νεσκεχονίτη με το πρόγραμμα PHREEQC, η καταβύθιση του νεσκεχονίτη μπορεί να λαμβάνει χώρα σε μια σειρά διαφορετικών pH κάτω από διαφορετικές συγκεντρώσεις και αναλογίες  $Mg^{2+}$  και  $CO_3^{2-}$ .



Εικόνα 11.1 Διάγραμμα του Δείκτη Κορεσμού (SI) του  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  σε διάφορα pH ( $T = 25^\circ C$ ) και συγκεντρώσεις  $Mg^{2+}$  και  $CO_3^{2-}$ .

Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 11.1, η καταβύθιση  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες  $pH > 10$ . Παράλληλα, σύμφωνα με τον Drever (1997) ισχύει (Εικόνα 11.2):

- I. σε  $6,5 < pH < 10$  επικρατεί η  $HCO_3^-$
- II. σε  $pH > 10$  επικρατεί η  $CO_3^{2-}$



Εικόνα 11.2 Τροποποιημένο διάγραμμα ποσοστιαίας περιεκτικότητας των ανθρακικών ενώσεων: ( $H_2CO_3(aq)$ ), ( $HCO_3^-$ ) και ( $CO_3^{2-}$ ) σε υδατικό διάλυμα σε διάφορα pH του διαλύματος στο σύστημα  $CO_2-H_2O$  ( $T = 25^\circ C$ ) (από Drever, 1997).

Υποθετικά, σε υψηλότερες τιμές pH ( $\text{pH} > 10$ ), η ανθρακική ένωση που επικρατεί είναι η ανθρακική ρίζα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μιας ένωσης με χημική σύσταση  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν ότι σε pH 9,5-10 καταγράφεται ο μέγιστος δείκτης κορεσμού με αποτέλεσμα την καταβύθιση του νεσκεχονίτη με χημικό τύπο  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Σε  $\text{pH} > 10$  ενδεχομένως πραγματοποιείται καταβύθιση νεσκεχονίτη με χημικό τύπο  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Η συγκεκριμένη υπόθεση, αν και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, συμφωνεί με την άποψη των Frost & Palmer (2011) και Yamamoto et al. (2021), βάσει της οποίας ο νεσκεχονίτης υπάρχει στη φύση ως δύο ισομερή ορυκτά με ίδια κρυσταλλική δομή, αλλά με δύο διαφορετικούς χημικούς τύπους. Τα πειραματικά δεδομένα της διατριβής υποδεικνύουν ότι σε ελεγχόμενες συνθήκες και αναλογία πρώτων υλών 1:1, ο χημικός τύπος του νεσκεχονίτη εκφράζεται καλύτερα ως  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 11.3 Χλωριούχο μαγνήσιο - $\text{MgCl}_2$

Το χλωριούχο μαγνήσιο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή ως η κύρια πρώτη ύλη για τη σύνθεση του νεσκεχονίτη. Ως ορυκτό εμφανίζεται σε εβαποριτικούς σχηματισμούς με την ονομασία μπισοφίτης (bischofite). Σε βιομηχανική κλίμακα το  $\text{MgCl}_2$  δεσμεύεται από το θαλασσινό νερό, καθώς η συγκέντρωσή του σε μαγνήσιο είναι υψηλή (1250-1350 mg/L). Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το ~4% της συνολικής περιεκτικότητας σε άλατα του θαλασσινού νερού είναι  $\text{MgCl}_2$ . Ως καθαρή πρώτη ύλη το  $\text{MgCl}_2$  θεωρείται υψηλού κόστους. Εντούτοις υπάρχει υψηλό οικονομικό ενδιαφέρον για παραγωγή  $\text{MgCl}_2$  από την εκμετάλλευση ορυκτών πλούσιων σε Mg, καθώς αποτελεί πηγή μαγνησίου για τη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, στη μεταλλουργία για παραγωγή μετάλλου μαγνησίου και μαγνησιούχων κραμάτων και πρώτη ύλη για την παραγωγή μαγνησιούχων τσιμέντων Sorel.

Βιβλιογραφικά έχουν προταθεί ως πιθανές πηγές  $\text{MgCl}_2$  οι παρακάτω:

- I. Τεχνητές αλατούχες αποθέσεις βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Ferrini et al., 2009),
- II. Στείρα και παραπροϊόντα από την εκμετάλλευση μαγνησίτη (Özdemir et al., 2009),

III. Υψηλής περιεκτικότητας σε θαλασσινό νερό υδροφόροι (Ferrini et al., 2009), και

IV. Εκμετάλλευση πετρωμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο (π.χ. σερπεντινίτες, Özdemir et al., 2009).

### **11.5 Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη**

Για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη δόθηκε έμφαση στο μηχανισμό ενυδάτωσης του MgO. Η προσθήκη νεσκεχονίτη φαίνεται να τροποποιεί το μηχανισμό ενυδάτωσης του MgO, και επομένως να επηρεάζει τις αντοχές σε μονοαξονική θλίψη μαγνησιούχων κονιαμάτων.

Τα κονιάματα με τις βέλτιστες αντοχές ήταν τα CMN\_W(40) [~18,5 MPa], CMN\_mp\_1 [~22MPa] και CMN\_POZ\_1 [~21MPa]. Τροποποιώντας τα συστατικά των κονιαμάτων παρατηρήθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

- I. Ο ρευστοποιητής στο 4% επί του συνδετικού υλικού μειώνει την απαιτούμενη ποσότητα νερού,
- II. Ο λόγος W/C στο 0,4 είναι ο βέλτιστος για τη βέλτιστη εργασιμότητα των κονιαμάτων και συνεπώς για τις βέλτιστες τελικές αντοχές τους σε μονοαξονική θλίψη,
- III. Η αντιδραστικότητα της καυστικής μαγνησίας επηρεάζει σημαντικά την ενυδάτωση του περίκλαστου,
- IV. Η ποσότητα νεσκεχονίτη στο 20% αποδείχθηκε η βέλτιστη καθώς δεν απαιτεί αύξηση του λόγου W/C,
- V. Η μείωση της κοκκομετρίας της καυστικής μαγνησίας βελτιώνει τις τελικές αντοχές στα κονιάματα σε μονοαξονική θλίψη, και
- VI. Η προσθήκη πυριτικής ποζολάνης μειώνει την απαιτούμενη ποσότητα καυστικής μαγνησίας στα κονιάματα και ταυτόχρονα δημιουργεί μαγνησιοπυριτικές φάσεις.

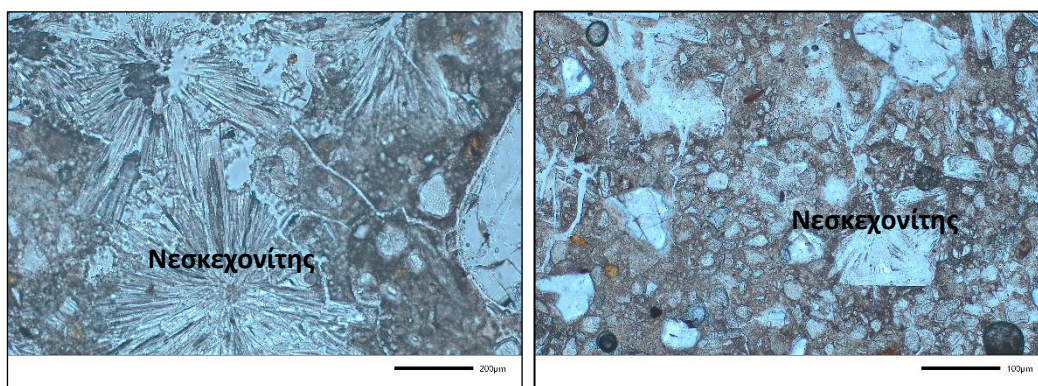
Οι αντοχές των κονιαμάτων CMN\_W(40) [~18,5 MPa], CMN\_mp\_1 [~22MPa] και CMN\_POZ\_1 [~21MPa] ικανοποιούν τα πρότυπα στις απαιτήσεις θλιπτικής αντοχής των κανονισμών EN 197-1:2011 (Ευρωπαϊκό πρότυπο), EN 998-2 (Ευρωπαϊκό

πρότυπο) και ASTM C-270 (Αμερικάνικο πρότυπο). Όσον αφορά το πρότυπο EN 197-1:2011 που αναφέρεται στις απαιτήσεις του τσιμέντου τύπου Portland, ορίζει τα 20 MPa ως το κατώτερο όριο θλιπτικής αντοχής για τα κονιάματα. Τα EN 998-2 και ASTM C-270, τα οποία ορίζουν τις θλιπτικές απαιτήσεις των τσιμέντων για την τοιχοποιία, ικανοποιούνται πλήρως καθώς ορίζουν ελάχιστες θλιπτικές αντοχές στην δοκιμή μονοαξονικής θλίψης τα 17,2 MPa.

### 11.6 Ο ρόλος του λόγου νερού προς συνδετικό υλικό (W/C)

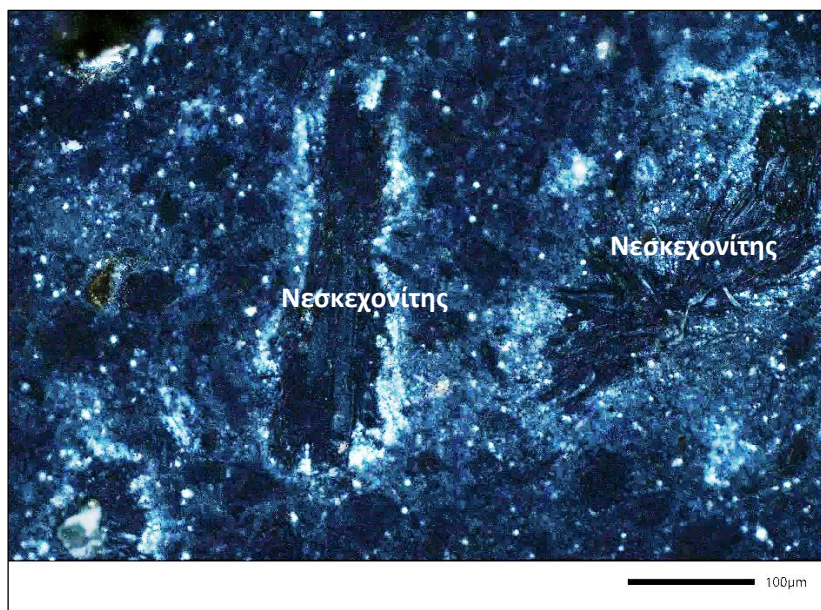
Ο λόγος W/C αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο ως προς την ενυδάτωση των κονιαμάτων και εντέλει τις τελικές αντοχές τους σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Η μείωση του λόγου W/C αύξησε τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Γενικότερα, το συνδετικό υλικό αποτελείται από ενυδατωμένες και άνυδρες φάσεις. Οι ενυδατωμένες φάσεις είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη των αντοχών, ενώ οι άνυδρες φάσεις έχουν κυρίως το ρόλο του πληρωτικού υλικού. Οι αντοχές που αναπτύσσονται εξαρτώνται κατά βάση από το λόγο νερού προς συνδετικό υλικό (W/C), ο οποίος καθορίζει τη συνεκτικότητα του συνδετικού υλικού. Η ελάττωση του λόγου W/C προκαλεί αύξηση των αντοχών, αυξάνοντας το ιξώδες και τη συνεκτικότητα του συνδετικού υλικού με αποτέλεσμα να προωθεί/βελτιώνει τις αντιδράσεις ενυδάτωσης των δοκιμίων (Μπενέκης, 2013).

Σε υψηλές αναλογίες W/C, ο νεσκεχονίτης δεν αντέδρασε και παρέμεινε ως έχει, όπως έδειξε η μελέτη των δοκιμίων CMN\_W(9) και CMN\_W(8) στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 11.3 Μικροφωτογραφίες από τα κονιάματα CMN\_W(9), (δεξιά) και CMN\_W(8) (αριστερά) στα παράλληλα Nicols.





Εικόνα 11.4 Μικροφωτογραφία του κονιάματος CMN\_W(8) στα διασταυρούμενα Nicols

Με τη μείωση του λόγου νερού προς συνδετικό υλικό στο CMN\_W(40) [W/C=0,4], οι θλιπτικές αντοχές του κονιάματος διπλασιάστηκαν.

### 11.7 Μηχανισμός ενυδάτωσης του MgO στα κονιάματα

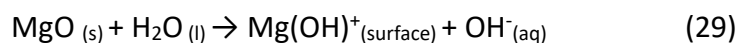
Οι θλιπτικές αντοχές των κονιαμάτων στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης βασίστηκαν στην ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας.

Με την προσθήκη του νεσκεχονίτη, δημιουργούνται φάσεις που παρουσιάζουν υδραυλική συμπεριφορά με αποτέλεσμα τα κονιάματα να αποκτούν μεγαλύτερες αντοχές στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

Ο μηχανισμός ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας (MgO) γίνεται σε πολλαπλά, διαδοχικά στάδια. Οι αντιδράσεις είναι αυθόρμητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 1 atm. Τα 5 στάδια τα οποία λαμβάνουν χώρα είναι:

I. Προσρόφηση μορίων νερού στους κρυστάλλους του MgO και διάχυση στην πορώδη δομή του, καλύπτοντας την επιφάνεια του MgO με μια μεμβράνη νερού (Smithson & Bakhshi, 1969, Χαλικιά, 1995, Vlassopoulos, 2013),

II. Η αντίδραση (29) λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του MgO (Vlassopoulos, 2013, Dung & Unluer, 2017),

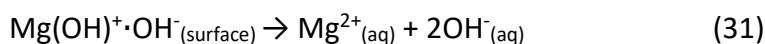




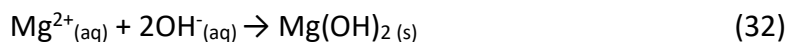
III. Τα ανιόντα υδροξυλίου προσροφώνται από τα κατιόντα του  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  (Dung & Unluer, 2020) (αντίδραση 30),



IV. Τα ανιόντα μεταβαίνουν από την επιφάνεια του  $\text{MgO}$  στο νερό που περιβάλλει τους κρυστάλλους, με αποτέλεσμα τη διάλυση των ιόντων  $\text{Mg}^{2+}$  στο νερό (Vlassopoulos, 2013, Dung & Unluer, 2020) (αντίδραση 31),



V. Όταν το διάλυμα κορεστεί σε ιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{OH}^-$ , τότε κατακρημνίζεται βρουσίτης ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) ως στερεή φάση (Vlassopoulos, 2013, Dung & Unluer, 2020) (αντίδραση 32):



Ο βρουσίτης δημιουργεί μία μεμβράνη περιμετρικά της επιφάνειας του  $\text{MgO}$  και καθώς είναι φάση με μηδενική υδραυλική συμπεριφορά, καθιστά δύσκολη την περαιτέρω ενυδάτωση του  $\text{MgO}$ .

Το βραδύτερο στάδιο της ενυδάτωσης του  $\text{MgO}$  είναι το 4<sup>ο</sup> στάδιο, συνεπώς αποτελεί και το στάδιο που πρακτικά ελέγχει την όλη διαδικασία (Smithson & Bakhshi, 1969, Vlassopoulos, 2013). Ο βρουσίτης στερείται υδραυλικών ιδιοτήτων, με αποτέλεσμα ένα κονίαμα καυστικής μαγνησίας μετά την ενυδάτωσή του να μην παρουσιάζει υψηλές αντοχές και συνεκτικότητα (Al-Tabbaa, 2013).

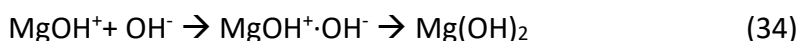
Ο μηχανισμός της ενυδάτωσης  $\text{MgO}$  ελέγχεται από:

- I. το σχηματισμό του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  στην επιφάνεια των σωματιδίων  $\text{MgO}$ , και
- II. την επακόλουθη καθίζηση και απομάκρυνση του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  από την επιφάνεια  $\text{MgO}$  (Jost et al., 1997, Henrist et al., 2003, Matabola et al., 2010).

Ο σχηματισμός βρουσίτη ελέγχεται από την αντίδραση (32) στο 4<sup>ο</sup> στάδιο που αφορά την απελευθέρωση των ιόντων  $\text{Mg}^{2+}$  στο διάλυμα. Τα ιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  ανήκουν στη δεύτερη ομάδα του περιοδικού πίνακα και φέρουν υψηλό ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να ενυδατώνονται εύκολα. Η αντίδραση  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ , είναι εξώθερμη [ $\Delta H = -15,05 \text{ kcal/mol}$  ( $-62,90 \text{ kJ/mol}$ )] (Chen et al., 2018). Η μεμβράνη (film)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  που δημιουργείται γύρω από τους κρυστάλλους  $\text{MgO}$  δεν διαλύεται, στη συνέχεια, στο επιπλέον νερό που προσροφάται, με αποτέλεσμα να σταματά η διαδικασία ενυδάτωσης της καυστικής μαγνησίας.

Η προσθήκη νεσκεχονίτη σε MgO επηρεάζει την ενυδάτωση του MgO. Ο νεσκεχονίτης είναι ευδιάλυτος σε αλκαλικά pH σχηματίζοντας νέες φάσεις (Dong et al., 2009, Harrison et al., 2019, Tanaka et al., 2019). Το αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργεί η καυστική μαγνησία (pH = 9-10), αλλά και η ενέργεια που εκλύεται από την εξώθερμη αντίδραση της ενυδάτωσης του MgO σε βρουσίτη, φαίνεται να επηρεάζουν τον νεσκεχονίτη με συνέπεια να διαλύεται κατά την ανάδευση των συστατικών των κονιαμάτων.

Η συνδυαστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των αναλυτικών μεθόδων με τις οποίες μελετήθηκαν τα κονιάματα, έδειξε την παρουσία μίας φάσης ανθρακικού μαγνησίου. Ο νεσκεχονίτης, σύμφωνα με την  $K_{sp_{\text{nesquehonite}}} = 10^{-5,31}$ , είναι σχετικά ευδιάλυτος στο νερό και απελευθερώνει κατιόντα μαγνησίου σύμφωνα με την αντίδραση:  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Λόγω του ότι τα  $\text{CO}_3^{2-}$  ιόντα έχουν μεγάλη ιοντική ακτίνα και καθώς το pH είναι ελαφρά αλκαλικό έχουν ελεύθερο φορτίο στη δομή τους ως  $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ . Καθώς το MgO ενυδατώνεται λαμβάνουν μέρος οι ακόλουθες αντιδράσεις (33 και 34):



Η παρουσία μιας ανθρακικής φάσης του μαγνησίου στο διάλυμα, όπως ο νεσκεχονίτης, αλλάζει τη σειρά των αντιδράσεων (αντιδράσεις 35 και 36):

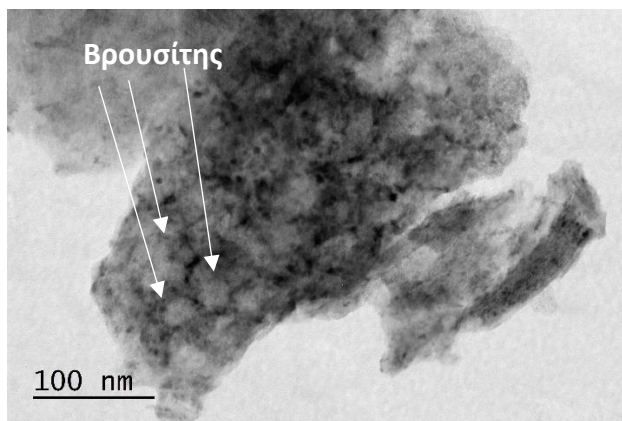


ή



όπου  $x > 1$  και τουλάχιστον ένα από  $y$  ή  $z > 0$

Η ένωση  $x\text{MgCO}_3, y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  στη συνέχεια διαλυτοποιείται σε  $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . Τα κατιόντα Mg καταβυθίζονται άμεσα σε βρουσίτη, επειδή έχουν ισχυρή ιοντική ακτίνα και είναι πιο επιρρεπή στην ενυδάτωση από το MgO (Chen et al., 2018). Ο σφαιροειδής βρουσίτης (Εικόνα 11.5) είναι το αποτέλεσμα της παραπάνω διεργασίας.



Εικόνα 11.5 Εικόνες HRTEM του Cement\_CMN\_W(40).

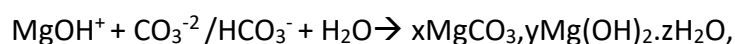
### 11.8 Άμορφες φάσεις ανθρακικού μαγνησίου

Οι άμορφες φάσεις ανθρακικού μαγνησίου (AMC =Amorphous magnesium carbonates) αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως ενδιάμεσο στάδιο στο σχηματισμό ανθρακικών ορυκτών από υδατικό διάλυμα. Οι Tanaka et al. (2019) αναφέρουν τη δημιουργία μιας άμορφης φάσης ανθρακικού μαγνησίου σε pH ≈ 9,5. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των κονιαμάτων CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2 (Κεφ. 10) στο εύρος θερμοκρασιών 220°-260°C, στο οποίο σημειώνεται απώλεια προσροφημένων νερών στα κονιάματα, συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Tanaka et al. (2019). Οι Yamamoto et al. (2021) απομόνωσαν φάσεις AMC σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Στα κονιάματα CMN\_W(40), CMN\_mp\_1 και CMN\_POZ\_2 παρατηρείται η εμφάνιση των AMC ως αποτέλεσμα της προσθήκης νεσκεχονίτη, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

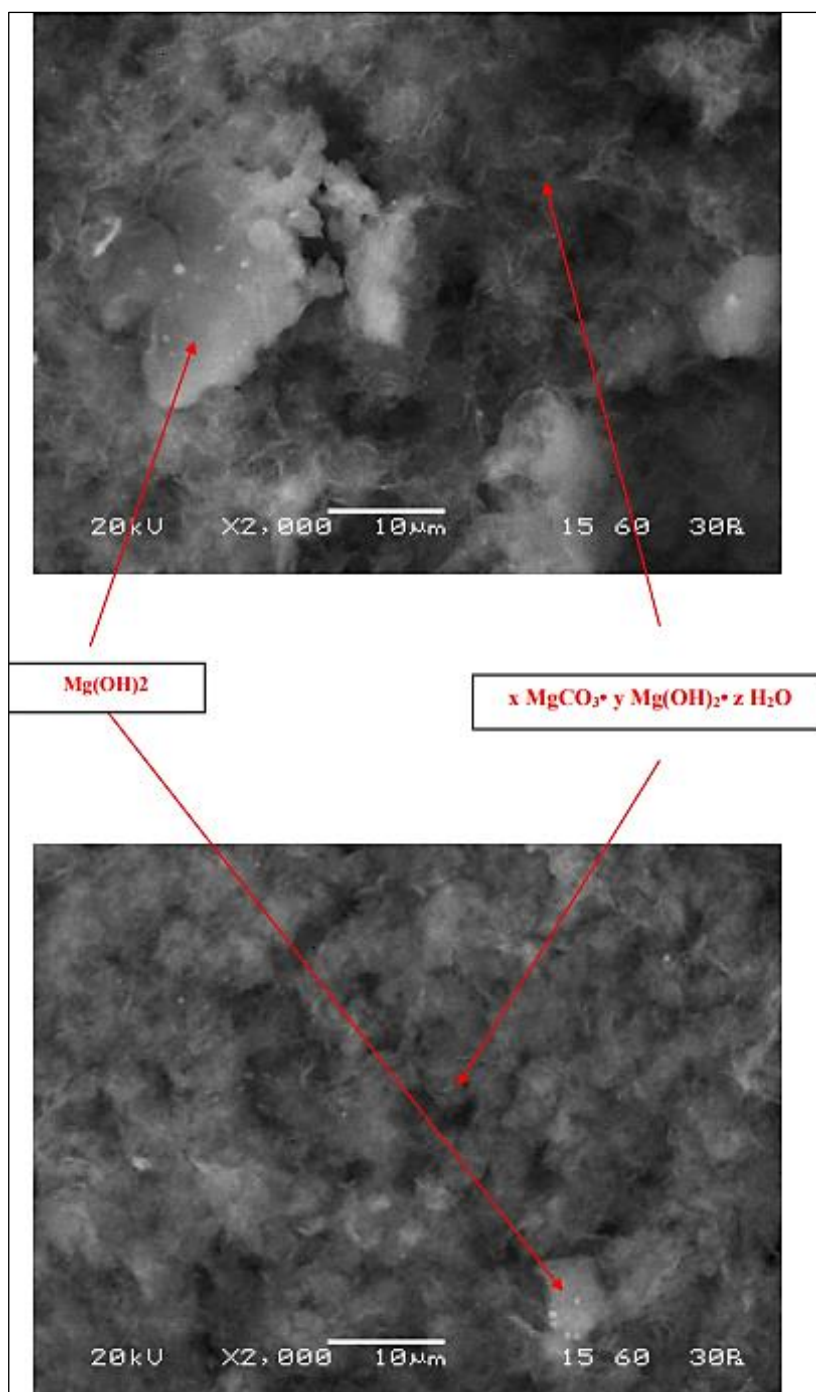


ή



όπου  $x > 1$  και τουλάχιστον ένα από  $y$  ή  $z > 0$ .

Η δημιουργία των AMC χαρακτηρίζει το συνδετικό των κονιαμάτων (Εικόνα 11.5).



Εικόνα. 11.5. Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων του CMN\_W(40), στην οποία απεικονίζονται ο βρουσίτης και οι AMC.

### 11.9 Ο ρόλος της πυριτικής ποζολάνης

Οι ποζολάνες (φυσικές ή τεχνητές) είναι υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία (ποζολανικά τσιμέντα), καθώς παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες όταν αναμειχθούν με νερό παρουσία  $Ca(OH)_2$ . Πλεονέκτημα της προσθήκης ποζολανών σε κάθε είδους τσιμέντο είναι η μείωση της ποσότητας των απαιτούμενων πρώτων υλών για την παραγωγή του κλίνκερ, με αποτέλεσμα τη

μείωση του κόστους παραγωγής, η οποία συνοδεύεται και από μείωση του τελικού περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

Η προσθήκη πυριτικής ποζολάνης οδήγησε στο σχηματισμό μαγνησιοπυριτικών φάσεων MSH με γενικό χημικό τύπου  $(MgO)_x-(SiO_2)_y-(H_2O)_z$ , ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων στο σύστημα  $MgO-SiO_2-H_2O$ . Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις στο σύστημα  $MgO-SiO_2-H_2O$  είναι οι πρώτες ύλες, η θερμοκρασία, το pH, ο λόγος Mg/Si και ο λόγος νερού προς στερεό (W/C) (Bernard, 2018).

Οι φάσεις MS, MSH δημιουργούν ένα είδος γέλης (gel) μεταξύ του  $MgO-SiO_2$  κατά την ενυδάτωση των κονιαμάτων. Σχηματίζονται μετά την ενυδάτωση του περικλάστου σε βρουσίτη ως το αποτέλεσμα της αντίδρασης του  $SiO_2$  με τα ελεύθερα κατιόντα Mg (Detwiler, 1989, Kadri et al., 2009, Kontoleonos et al., 2012). Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα  $SiO_2$  στην ποζολάνη σε σχέση με τις άλλες πρώτες ύλες, προάγει τον σχηματισμό ένυδρων φάσεων πλούσιων φάσεων σε  $SiO_2$ , MS, MSH και MS-carbonated.

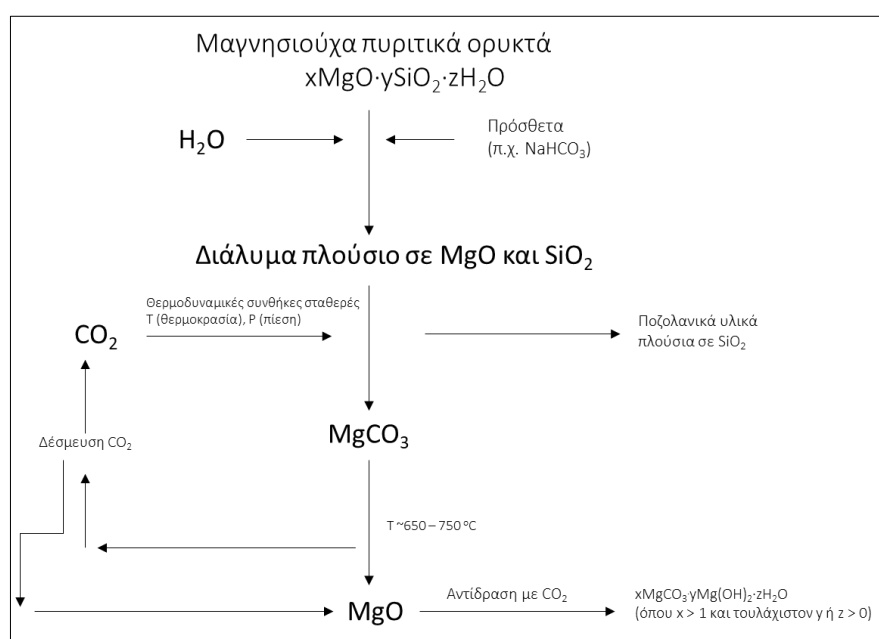
Το  $SiO_2$  κατά την ενυδάτωση των κονιαμάτων και έπειτα από το σχηματισμό του βρουσίτη, συνεχίζει να αντιδρά με τα ενεργά προϊόντα που έχουν παραμείνει μετά τις αρχικές αντιδράσεις στο κονίαμα, όπως συνάγεται από την παρουσία των MS-carbonated φάσεων, οι οποίες σχηματίστηκαν από την αντίδραση των AMC με την περίσσεια  $SiO_2$ . Ειδικότερα, η περαιτέρω κονιοποίηση της ποζολάνης και η αύξηση της ειδικής επιφάνειάς της, πιθανό δημιούργησε φάσεις microsilica, οι οποίες αντιδρούν καθόλη τη διάρκεια της 28-ημερης ενυδάτωσης των κονιαμάτων (Detwiler, 1989, Kadri et al., 2009, Kontoleonos et al., 2012).

#### **11.10 Θεωρητική βιομηχανική προσέγγιση της παραγωγής μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη**

Μια θεωρητική βιομηχανική προσέγγιση για την παραγωγή μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση το νεσκεχονίτη, η οποία δύναται να αποτελέσει το έναυσμα για την περαιτέρω διερεύνηση της ενσωμάτωσης στην αγορά δομικών προϊόντων αρνητικού αποτυπώματος άνθρακα, είναι η εξής (Vlassopoulos & Cheeseman, 2009):

Η παραγωγή MgO περιλαμβάνει την προσθήκη νερού και προσθέτων (π.χ.,  $NaHCO_3$  και  $NaCl$  ή  $NaNO_3$ ) σε κονιοποιημένα μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά, τα οποία διαλυτοποιούνται και αποτελούν πηγή Mg. Στη συνέχεια, παρουσία  $CO_2$  σε

υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, καθιζάνουν ως  $MgCO_3$  και  $SiO_2$ . Το ανθρακικό μαγνήσιο που αποτίθεται, στη συνέχεια, θερμαίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ( $T \sim 650^\circ C$ ) για να παραχθεί  $MgO$ . Η πύρωση του  $MgCO_3$ , στις θερμοκρασίες αυτές, συνεπάγεται μικρότερες ποσότητες καυσίμων από αυτές που απαιτούνται για την πύρωση των πρώτων υλών του τσιμέντου Portland, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές  $CO_2$  που σχετίζονται με την παράγωγή του τσιμέντου. Το  $CO_2$  που παράγεται κατά την πύρωση μπορεί να δεσμεύεται ή/και να ανακυκλώνεται κατά τη διαδικασία παραγωγής. Η προτεινόμενη μέθοδος παραγωγής  $MgO$  είναι η θερμική διάσπαση του  $MgCO_3$ .



Εικόνα 11.6 Θεωρητική προσέγγιση της διαδικασίας παραγωγής  $MgO$ -ένυδρο για τη σύνθεση  $MgO$  από πυριτικά μαγνησίου και  $CO_2$ .

Συγχρόνως, ένυδρα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου μέσω της ορυκτοποίησης  $CO_2$  είναι δυνατόν να παραχθούν κατά τη διάρκεια παραγωγής του  $MgO$  και να αποτελέσουν ταυτόχρονα προϊόντα της διαδικασίας παραγωγής. Τα παραπροϊόντα αυτά μειώνουν σε σημαντικό ποσοστό το παραχθέν  $CO_2$  από τη διάσπαση του μαγνησίτη, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο σε μειωμένες εκπομπές  $CO_2$  στην ατμόσφαιρα.

### 11.11 Μελλοντική έρευνα

Στο πλαίσιο της ανάπτυξης μαγνησιούχων δομικών υλικών και ως επί το πλείστον τη δημιουργία ενός τελικού προϊόντος υψηλής προστιθέμενης αξίας στην αγορά προτείνονται οι παρακάτω τομείς για περαιτέρω έρευνα.

I. Μελέτη και άλλων ένυδρων ορυκτών του ανθρακικού μαγνησίου, πέραν του συστήματος MgO-νεσκεχονίτη, όπως ο διπινγκίτης (dypingite), ο αρτινίτης (artinite) και ο υδρομαγνησίτης (hydromagnesite).

II. Πιλοτική ορυκτοποίηση CO<sub>2</sub> σε ημιβιομηχανική κλίμακα σε ένα εύρος πειραματικών συνθηκών.

III. Βελτιστοποίηση των συνθηκών άλεσης με έμφαση στο χρόνο, σε σχέση με την απαιτούμενη ενέργεια και συνεπώς το κόστος παραγωγής του μαγνησιούχου κονιάματος,

IV. Ανάλυση κύκλου ζωής του CO<sub>2</sub> στην παραγωγική διαδικασία νέων μαγνησιούχων δομικών υλικών,

V. Μελέτη της χρήσης παραπροϊόντων πλούσια σε SiO<sub>2</sub>, όπως όξινης σύστασης ιπτάμενη τέφρα και παραπροϊόντων εξόρυξης μαγνησίτη, σε νέα μαγνησιούχα δομικά υλικά, αντικαθιστώντας ένα μεγάλο ποσοστό MgO στην σύστασή τους

VI. Μελέτη της παραγωγής καυστικής μαγνησίας από απορρίμματα μεταλλευτικής/μεταλλουργικής δραστηριότητας, πλούσια σε μαγνήσιο, ώστε να μειωθεί το κόστος παραγωγής της, και

VII. Τέλος, εκτίμηση του κόστους ανάπτυξης μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη σε ημιβιομηχανική κλίμακα.

## Συμπεράσματα-Επίλογος

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετήθηκε η ανάπτυξη νέων μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση το νεσκεχονίτη. Η έρευνα εστιάστηκε στην εργαστηριακή σύνθεση του νεσκεχονίτη και στην ανάπτυξη και το χαρακτηρισμό μαγνησιούχων κονιαμάτων τα οποία βασίζονται στην ενυδάτωση του MgO παρουσία νεσκεχονίτη.

Τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής βάσει των αναλύσεων και των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι τα ακόλουθα:

I. Η σύνθεση του νεσκεχονίτη είναι απλή και δεν απαιτούνται ενεργοβόρες διεργασίες, καθώς πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες ( $T=25^{\circ}\text{C}$  και  $P=1\text{atm}$ ). Ο νεσκεχονίτης δύναται να σχηματιστεί από μια πληθώρα αντιδράσεων και σύμφωνα με τις προσομοιώσεις των συνθέσεων με το υπολογιστικό πρόγραμμα PHREEQC, μικρές μεταβολές των πειραματικών συνθηκών δεν επηρεάζουν το τελικό προϊόν των αντιδράσεων σύνθεσης.

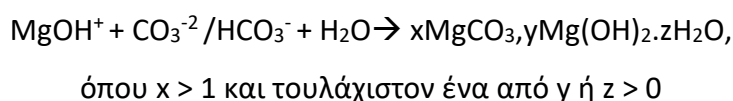
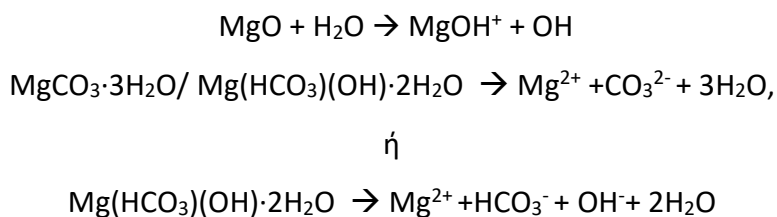
II. Η σύνθεση του νεσκεχονίτη δύναται να είναι το αποτέλεσμα μερικής ορυκτοποίησης του  $\text{CO}_2$ .

III. Ο χημικός τύπος  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  αποδίδει καλύτερα το νεσκεχονίτη. Η μέθοδος της φασματοσκοπίας Raman και της FTIR επιβεβαίωσε την ύπαρξη των υδροξυλίων στη δομή του νεσκεχονίτη. Επιπλέον, κατά τη λεπτομερή μελέτη των προϊόντων από την θερμική επεξεργασία του νεσκεχονίτη επιβεβαιώθηκε η παρουσία της όξινης ανθρακικής ρίζας ( $\text{HCO}_3^-$ ). Η συνδυασμένη χρήση των αναλυτικών μεθόδων DTA, XRD, Raman και FTIR οδήγησε στην κατανόηση του χημικού τύπου του νεσκεχονίτη, αλλά ταυτόχρονα και στην ταυτοποίηση νέων προϊόντων που σχηματίζονται κατά τη θερμική επεξεργασία του, όπως οι φάσεις  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})$  και  $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ .

IV. Ο νεσκεχονίτης παρουσιάζει πολύ καλές υδραυλικές ιδιότητες και μπορεί να αποτελέσει προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας σε δομικά υλικά. Η ενυδάτωση του MgO παρουσία νεσκεχονίτη οδήγησε στη δημιουργία νέων μαγνησιούχων δομικών υλικών. Ειδικότερα τα κονιάματα CMN\_W(40), CMN\_mp1, CMN\_mp2, CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 απέκτησαν θλιπτικές αντοχές άνω των 18 Mpa.



V. Η προσθήκη νεσκεχονίτη σε μαγνησιούχα δομικά υλικά τροποποιεί την ενυδάτωση της καυστικής μαγνησίας, δημιουργώντας νέες υδραυλικές φάσεις – AMC, όπως περιγράφεται ακολούθως:



VI. Οι AMC φάσεις που σχηματίζονται από την προσθήκη του νεσκεχονίτη χαρακτηρίζουν τα νέα μαγνησιούχα δομικά υλικά. Ο σχηματισμός των νέων ένυδρων – υδραυλικών φάσεων διαπιστώθηκε με τη συνδυαστική χρήση των αναλυτικών μεθόδων XRD, SEM, TEM, FTIR και DTA.

VII. Η δημιουργία των νέων υδραυλικών φάσεων – AMC - κατά την ενυδάτωση του περικλάστου παρουσία νεσκεχονίτη περιγράφεται για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή. Οι AMC φάσεις με χημική σύσταση  $x\text{MgCO}_3, y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , όπου  $x > 1$  και τουλάχιστον ένα από  $y$  ή  $z > 0$ , αποτελούν μαζί με τον βρουσίτη τις φάσεις που χαρακτηρίζουν τα νέα μαγνησιούχα δομικά υλικά.

VIII. Η λειοτρίβηση των πρώτων υλών ήταν μία σημαντική παράμετρος που επηρέασε την θλιπτική αντοχή των κονιαμάτων. Τα κονιάματα CMN\_mp1, CMN\_mp2, CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 επέδειξαν μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές σε σύγκριση με το CMN\_W(40), όπου δεν λειοτριβήθηκε το MgO πριν την παρασκευή του. Αυτό αποδίδεται στην αύξηση της αντιδραστικότητας του MgO, που οδήγησε στην αύξηση της ειδικής του επιφάνειας.

IX. Τα κονιάματα CMN\_W(40), CMN\_mp1, CMN\_mp2, CMN\_POZ\_1 και CMN\_POZ\_2 απέκτησαν θλιπτικές αντοχές άνω των 18 MPa ικανοποιώντας τις απαιτήσεις στις θλιπτικές αντοχές των προτύπων: EN 197-1:2011 (Ευρωπαϊκό πρότυπο), EN 998-2 (Ευρωπαϊκό πρότυπο) και ASTM C-270 (Αμερικάνικο πρότυπο). Με τη συγκεκριμένη παρατήρηση το MgO κατατάσσεται στις πρώτες ύλες για την ανάπτυξη νέων δομικών υλικών ανταγωνιστικά προς το τσιμέντο Portland, με κύριο

πλεονέκτημα τις χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις κατά την παραγωγή του ( $T=750^{\circ}\text{C}$ ).

Χ. Η προσθήκη ποζολάνης μείωσε τις απαιτούμενες ποσότητες σε καυστική μαγνησία. Αποτέλεσμα της προσθήκης ποζολάνης στα κονιάματα ήταν να παρατηρηθούν προϊόντα ενυδάτωσης από την αντίδραση  $\text{MgO-SiO}_2$  και  $\text{AMC-SiO}_2$ . Ειδικότερα η αντίδραση  $\text{MgO-SiO}_2$ , παρατηρήθηκε ότι δημιουργεί φάσεις MSH παρόμοιες με τις φάσεις CSH κατά την ενυδάτωση του Portland.

ΧΙ. Παραπροϊόντα μεταλλευτικής δραστηριότητας πλούσια σε  $\text{SiO}_2$  είναι δυνατόν να ενσωματωθούν στη σύνθεση νέων μαγνησιούχων δομικών υλικών, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την απαιτούμενη ποσότητα  $\text{MgO}$ . Τέτοια υλικά θα πρέπει να φέρουν παρόμοιες υδραυλικές ιδιότητες με την φυσική ποζολάνη.

## Βιβλιογραφία

- Andrew, R., 2019. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928–2018, *Earth System Science Data*, 11, 1675-1710.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2010. *Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2nd Edition*, A.A. Balkema Publishers, Amsterdam.
- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems, Version 3.0 User's Manual, Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, *US Environmental Protection Agency*, EPA/600/3-91/021, Athens, Georgia, 92, 30605.
- Al-Tabbaa, A., 2013. Reactive magnesia cement, *Eco-Efficient Concrete*, 523-543.
- Al-Tabbaa, A. and Iyengar, S. R., 2007. Developmental study of a low-pH magnesium phosphate cement for environmental applications, *Environmental Technology*, 28, 1387 - 1401.
- ATILH, 2002. Environmental inventory of French cement production, *Paris: Association Technique des Liants Hydrauliques Hydraulic Binder Industries Union*.
- ASTM C270-19 Standard Specification for Mortar for Unit Masonry.
- Bachu, S., 2003. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change, *Environmental Geology*, 44, 277–289.
- Badogiannis, E., Papadakis, V., Chaniotakis, E. and Tsvilis, S., 2004. Exploitation of poor Greek kaolins: Strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value, *Cement and Concrete research*, 34, 1035-1041.
- Ballirano, P., De Vito, C., Ferrini, V. and Mignardi S., 2010. 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, 522–28.
- Ballirano, P., De Vito, C., Mignardi, S. and Ferrini V., 2013. Phase Transitions in the MgCO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O System and the Thermal Decomposition of Dypingite, Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O: Implications for Geosequestration of Carbon Dioxide, *Chemical Geology*, 340, 59–67.

- Beaudoin, J. J. and Ramachandran, V. S., 1975. Strength development in magnesium oxysulfate cement, *Cement and Concrete Research*, 8, 103 - 112.
- Beck, C. W., 1950 Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, *American Mineralogy*, 12, 985–1013.
- Benson, S.M., and Cole, D.R. 2008. CO<sub>2</sub> Sequestration in Deep Sedimentary Formations, *Elements*, 4, 325–31.
- Benson, S.M. and Surles, T., 2006. Carbon Dioxide Capture and Storage: An Overview With Emphasis on Capture and Storage in Deep Geological Formations, *Proceedings of the IEEE* 94, 10, 1795–1805.
- Bensted, J. and Smith, J.R., 2009. Grinding aids during cement manufacture. *Cement Wapno Beton*, 4, 179–188.
- Bernard, E., Dauzères, A. and Lothenbach, B., 2018. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system, *Applied Geochemistry*, 89, 210-218.
- Bethke, C.M., 1996. Geochemical kinetics, In *Geochemical reaction modeling: Concepts and applications*, Oxford University Press, p. 416.
- Birchal, V.S.S., Rocha, S.D.F. and Ciminelli, V.S.T., 2000. Technical Note: The Effect of Magnesite Calcination Conditions on Magnesia Hydration, *Minerals Engineering*, 13, 1629-1633.
- Boesch M.E. and Hellweg S., 2010. Identifying improvement potentials in cement production with life cycle assessment, *Environmental Science and Technology*, 44, 9143 – 9149.
- Bol, W., Gerrits, G. J. A. and van Panthaleon C. L., 1970. The Hydration of Divalent Cations in Aqueous Solution. An X-Ray Investigation with Isomorphous Replacement, *Journal of Applied Crystallography*, 3, 486–92.
- Botha, A. and Strydom, C. A., 2001. Preparation of magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 62, 175–183
- BREF, 2010. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement. Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, *European Commission*, 293 – 332.

- Brew, D.R.M. and Glasser, F.P., 2005. The magnesia - silica gel phase in slage cements: alkali K, Cs sorption potential of synthetic gels, *Cement and Concrete Research*, 35, 77 – 83.
- British Standards Institution, 2005. *Methods of Testing Cement. Part 1*,
- Burgess, J., 1978. *Metal Ions in Solution, 1st edition Wiley*.
- Cagiao, J., Gomez, B., Domenech, J.L., Gutierrez Mainar, S. and Gutierrez Lanza H., 2011. Calculation of the corporate carbon footprint of the cement industry by the application of MC3 methodology, *Ecological Indicators*, 11, 1526 – 1540.
- Canterford, J.H., 1985, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21, 57-104.
- Canterford, J.H., Tsambourakis, G. and Lambert, B., 1984. Some observations on the properties of dypingite  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ , and related minerals, *Mineralogical Magazine*, 48, 437-442.
- Catti, M., Ferraris, G., Hull, S. and Pavese, A., 1995. Static Compression and H Disorder in Brucite,  $Mg(OH)_2$ , to 11 GPa: A Powder Neutron Diffraction Study, *Physics and Chemistry of Minerals* 22.
- Chau, C. K. and Li, Z., 2008. Microstructures of magnesium oxychloride Sorel Cements, *Nature*, 21, 64 - 66.
- Chau, C.K. and Li, Z., 2008. Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 1640-1645.
- Chen, C. , Habert G , Bouzidi Y and Jullien A., 2010 . Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation, *Journal of Cleaner Production*, 18 , 478 – 485 .
- Chen, Y. K., Zhentao, A., and Chen, M. 2018. Competition Mechanism Study of  $Mg^+H_2O$  and  $MgO^+H_2O$  Reaction, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 394.
- Cheng W. and Li, Z., 2010. Nucleation kinetics of nesquehonite  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  in the  $MgCl_2-Na_2CO_3$  system, *Journal of Crystal Growth*, 312, 1563–1571.
- Choudhari, B. P., Vaidya, M. C. and Datar, D. S., 1972. Physico-chemical studies on basic magnesium carbonates, *Indian Journal of Chemistry*, 10, 731 - 733.

- Christ, C.L. and Hostetler P.B., 1970. Studies in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O II: The activity-product constant of magnesite, *American Journal of Science*, 258, 439-453.
- Coleyshaw, E.E., Crump G. and Griffith W.P., 2003a. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite, *Spectrochimica Acta A'*, 2231–2239.
- Coleyshaw, E.E., Crump, G. and Griffith, W.P., 2003b. Vibrational Spectra of the Hydrated Carbonate Minerals Ikaite, Monohydrocalcite, Lansfordite and Nesquehonite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 2231–2239.
- Damtoft, J.S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. and Gartner, E.M., 2008. Sustainable development and climate change initiatives, *Cement and Concrete Research*, 38, 115 – 127.
- Davies, P.J. and Bubela B., 1973. The transformation of nesquehonite into hydromagnesite, *Chemical Geology*, 12, 289–300.
- Davies, P.J., Bubela, B. and Ferguson, J., 1977. Simulation of carbonate diagenetic processes: Formation of dolomite, huntite and monohydrocalcite by the reaction between nesquehonite and brine, *Chemical Geology*, 19, 187-214.
- De Vito, C., Ferrini, V., Mignardi, S., Cagnetti, M. and Leccese, F., 2012. Progress in Carbon Dioxide Sequestration via Carbonation of Aqueous Saline Wastes, *Periodico Di Mineralogia*, 81, 333–344.
- Deelman, J.C., 2001. Breaking Ostwald's rule, *Chemie der Erde*, 61, 224–235.
- Deng, D., 2003. The mechanism of soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement, *Cement and Concrete Research*, 33, 1311 - 1317.
- De Schepper, M., Vernimmen, L., De Belie, N., De Buysser, K. and Van Driessche, I. 2011. The Assessment of Clinker and Cement Regenerated from Completely Recyclable Concrete, *XIII ICCI International Congress on the Chemistry of Cement*, Madrid, Spain.
- Detwiler, R.J., 1989. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete, *ACI Materials Journal*, 86, 609 - 614.

- DIN EN 12904, 2005. Products used for treatment of water intended for human consumption - Silica sand and silica gravel.
- Dong, M., Li, Z., Mi, J. and Demopoulos G.P., 2009. Solubility and Stability of Nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in Mixed  $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ , and  $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2$  Solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 3002–3007.
- Drever, J.I., 1997 The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. 436, Prentice Hall, New Jersey.
- Druckenmiller, M.L. and Maroto-Valer, M.M., 2005. Carbon Sequestration Using Brine of Adjusted pH to Form Mineral Carbonates, *Fuel Processing Technology* 86, 1599–1614.
- Du, C., 2005. A review of magnesium oxide in concrete, *Concrete International*.
- Dung, N.T., and Unluer C., 2017. Sequestration of  $\text{CO}_2$  in reactive MgO cement-based mixes with enhanced hydration mechanisms, *Construction and Building Materials*, 143, 71-82.
- Dung, N.T. and Unluer, C., 2020. Influence of Accelerated Hydration and Carbonation on the Performance of Reactive Magnesium Oxide Concrete, *Advances in Cement Research* 32, 78–90.
- Egerton, R., 2005. Physical Principles of Electron Microscopy, Boston, MA, *Science and Business Media*, Inc.
- EN 197-1:2011. Cement – Part 1. Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- EN 998-2:2016, Specification for mortar for masonry - Part 2: Masonry mortar.
- Febelcem, V.Z.W., 2006. Environmental report of the Belgian cement industry 2006, Brussels : *Febelcem*.
- Ferrini, V., De Vito, C. and Mignardi, S., 2009. Synthesis of Nesquehonite by Reaction of Gaseous  $\text{CO}_2$  with Mg Chloride Solution: Its Potential Role in the Sequestration of Carbon Dioxide, *Journal of Hazardous Materials* 168, 832–37.
- Flatt, R.J., Roussel, N. and Cheeseman, C.R., 2012. Concrete: an eco-material that needs to be improved, *Journal of European Ceramic Society*, 32, 2787 - 2798.
- Flower D.J.M. and Sanjayan J.G., 2007 . Greenhouse gas emissions due to concrete manufacture, *International Journal of Life Cycle Assessment* , 12 , 282 – 288.
- Friedel, B., 1975 Synthetischer Giorgiosit. Neues Jahrbuch Mineral Monatsh, 196– 208.

- Frost, R.L. and Kloprogge, J.T., 1999. Infrared emission spectroscopic study of brucite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55, 2195 - 2205.
- Frost, R., L., and Palmer, S., 2011. Infrared and Infrared Emission Spectroscopy of Nesquehonite  $Mg(OH)(HCO_3) \cdot 2H_2O$ —Implications for the Formula of Nesquehonite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78, 1255–60.
- Frost, R.L., Bahfenne, S., Graham, J. and Reddy, J., 2008. The Structure of Selected Magnesium Carbonate Minerals – A near Infrared and Mid-Infrared Spectroscopic Study, *Polyhedron* 27, 2069–76.
- Galvez-Martos, J.-L., Elhoweris, A., Morrison, J. and Al-Horr, Y., 2018. Conceptual design of a CO<sub>2</sub> capture and utilisation process based on calcium and magnesium rich brines, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 27, 161–169.
- Gao, Y., Yan, P.K., Wang, Y.L., Tian, H.S., Xue, G.L. and Lu, Z.Q., 2014. Study on the synthesis and growth mechanism of the radial nesquehonite crystal, *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, 43, 886-892.
- Gartner, E., 2004 . Industrially interesting approaches to low-CO<sub>2</sub> cements, *Cement and Concrete Research* , 9 , 1489 – 1498 .
- Gartner, E. and Sui, T., 2018. Alternative cement clinkers, *Cement and Concrete Research*, 114, 27-39.
- Genth, F. A., and Penfield, S. L., 1890. On Lansfordite, Nesquehonite, a new Mineral, and Pseudorhps of Nesquehonite after Lansfordite, *American Mineralogist*, 255.
- Giester, G., Lengauer, C.L. and Rieck B. 2000. The Crystal Structure of Nesquehonite,  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , from Lavrion, Greece, *Mineralogy and Petrology*, 70, 153-163.
- Gislason, S.R., and Oelkers, E.H., 2014. Carbon Storage in Basalt, *Science* 344, 373–74.
- Glasser, F., Jauffret, P.G., Morrison, J., Martos, J.L.G., Patterson, N. and Imbabi, M.S. E., 2016. Sequestering CO<sub>2</sub> by Mineralization into Useful Nesquehonite-Based Products, *Frontiers in Energy Research*, 4.
- Habert, G. , Billard, C. , Rossi, P., Chen, C. and Roussel, N., 2010. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives, *Cement and Concrete Research* , 40 , 820 – 826 .
- Hales, M.C., Frost, R.L. and Martens, W.N., 2000. Thermo-Raman Spectroscopy of



- Synthetic Nesquehonite - Implication for the Geosequestration of Greenhouse Gases, *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 1141–49.
- Han, H., Hu, S., Feng, J. and Gao, H. 2011. Effect of stearic acid, zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite, *Applied Surface Science*, 257, 2677 - 2682.
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R. and Mazzotti, M., 2008. Precipitation in the Mg-Carbonate System—Effects of Temperature and CO<sub>2</sub> Pressure, *Chemical Engineering Science*, 63, 1012–28.
- Hao, Z. and Du, F., 2009. Synthesis of Basic Magnesium Carbonate Microrods with a ‘House of Cards’ Surface Structure Using Rod-like Particle Template, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 401–4.
- Harben, P.W., 2002. The Industrial Minerals Handybook, 4th Edition.
- Harrison, J., 2001. Reactive magnesium oxide cements. Patent: US20050103235A1
- Harrison, J., 2003. New cements based on the addition of reactive magnesia to Portland cement with or without added pozzolan. In: CIA, ed. *CIA conference: Concrete of the Third Millennium*, Brisbane, Australia.
- Harrison, J., 2005. TecEco Eco-Cement Masonry Product Update - Carbonation = Sequestration, *10th Canadian Masonry Conference*. Banff, Alberta, Canada.
- Harrison, A.L., Mavromatis, V., Oelkers, E.H and Bénézeth, P., 2019. Solubility of the Hydrated Mg-Carbonates Nesquehonite and Dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO<sub>2</sub> Storage and the Relative Stability of Mg-Carbonates, *Chemical Geology* 504, 123–35.
- Hendriks, C.A., Worrell, E., deJager D. , Block K. and Riemer P., 2011. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, *Greenhouse Gas Control Technologies*, 4, 939-944.
- Henrist, C., Mathieu, J. P., Vogels, C., Rulmont, A. and Cloots, R., 2003. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution, *Journal of Crystal Growth*, 249, 321 - 330.
- Hill, R.J., Canterford, J.H. and Moyle, F.J., 1982 .New data for lansfordite, *Mineralogical Magazine*, 46, 453–457.

- Hladky, G., 1975. Magnesium oxide dicarbonate, an intermediate product of the thermal decomposition of nesquehonite, *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, 3, 115-20.
- Hanzen, R. M., 1976. "Effects of Temperature and Pressure on the Cell Dimension and X-Ray Temperature factors of Periclase, *American Mineralogist*, 61, 266-271.
- Hopkinson, L., Rutt, K. and Cressey, G., 2008. The Transformation of Nesquehonite to Hydromagnesite in the System CaO-MgO-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: An Experimental Spectroscopic Study, *The Journal of Geology*, 116, 387–400.
- Hopkinson, L., Kristova, P., Rutt, K. and Cressey, G., 2012. Phase Transitions in the System MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O during CO<sub>2</sub> Degassing of Mg-Bearing Solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, 1–13.
- Humphreys, K. and Mahasenan, M., 2002. Toward a sustainable cement industry. *Substudy 8: Climate change, Geneva* : WBCSD.
- Huntzinger, D.N. and Eatmon T.D., 2009. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies, *Journal of Cleaner Production*, 17, 668 – 675.
- IEA, International Energy Agency, Tracking Industrial Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Emissions, Report, ISBN 978-92-64-03016-9, 2007, p. 324.
- IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005, *Cambridge University*.
- Jauffret, G., Morrison J., and Glasser, F.P., 2015. On the Thermal Decomposition of Nesquehonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122, 601–9.
- Jin, F. and Al-Tabbaa, A., 2013 Thermogravimetric study on the hydration of reactive magnesia and silica mixture at room temperature, *Thermochimica Acta*, 566, 162–168.
- Josa, A. , Aguado, A. , Cardim A. and Byars E., 2007 . Comparative analysis of the life cycle impact assessment of available cement inventories in the EU, *Cement and Concrete Research*, 37 , 781 – 788 .
- Josa, A. , Aguado, A. , Heino, A. , Byars, E. and Cardim, A., 2004. Comparative analysis of available life cycle inventories of cement in the EU, *Cement and Concrete Research* , 34 , 1313 – 1320.

- Jost, H., Braun, M. and Carious, C., 1997. The role of reactivity in syntheses and the properties of magnesium oxide, *Solid State Ionics*, 101, 221 - 228.
- Kadri, E.H., Duval, R., Aggoun, S. and Kenai, S., 2009. Silica fume effect on hydration heat and compressive strength of high-performance concrete, *ACI Materials Journal*, 106, 107 – 113.
- Kandiban, M., Vigneshwaran, P. and Potheher, V.I., 2015. Synthesis and characterization of MgO nanoparticles for photocatalytic applications, *National Conference on Advances in Crystal Growth and Nanotechnology*, Kottayam, Kerala.
- Karpinski, P.H. and Wey, J.S., 2002. Precipitation processes, In *Handbook of Industrial Crystallization Second Edition*, ed. Myerson, A.S. Butterworth-Heinemann, Woburn, 141-160.
- Kazakov, A.V., Tikhomirova, M.M. and Plotnikova, V.I., 1959. The system of carbonate equilibria, *International Geological Reviews*, 110, 1–39.
- Kelemen, P.B., and Matter, J. 2008. In Situ Carbonation of Peridotite for CO<sub>2</sub> Storage, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 17295–300.
- Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J. F., Curry, W.B. and Blusztajn, J., 2011. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in Situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 545–76.
- Klepetsanis, P.G., Dalas, E. and Koutsoukos, P.G., 1999. Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate, *Langmuir*, 154, 1534-1540.
- Kloprogge, J.T., 2003. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite, *Journal of Materials Science Letters*, 22, 825–29.
- Königsberger, E., Königsberger, L.-C. and Gamsjäger, H., 1999. Low-Temperature Thermodynamic Model for the System Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–MgCO<sub>3</sub>–CaCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 63, 3105–19.
- Kontoleonos, F., Tsakiridis, P.E., Marinos, A., Kaloidas, V. and Katsioti, M., 2012. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization, *Construction and Building Materials*, 35, 347 – 360.

- Koutsoukos, P.G. and Kontoyannis, C.G., 1984. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 805, 1181-1192.
- Koutsoukos, P.G., Kofina, A.N. and Kanellopoulou, D.G., 2007. Solubility of salts in water: Key issue for crystal growth and dissolution processes, *Chemical Inform*, 3840.
- Koutsoukos, P.G., 2010. Calcium carbonate scale control in industrial water systems, In the Science and Technology of Industrial Water Treatment, *CRC Press*, 39-60.
- Kristova, P., Hopkinson, L.J., Rutt, K.J., Hunter, H.M.A. and Cressey, G., 2014. Carbonate mineral paragenesis and reaction kinetics in the system MgO–CaO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O in presence of chloride or nitrate ions at near surface ambient temperatures, *Applied Geochemistry*, 50, 16–24.
- Kristova, P., 2016. Spectroscopic techniques for monitoring carbonation reactions and quantification of their products, *PhD*, The University of Brighton.
- Kuenzel, C., Zhang, F. , Ferrándiz-Mas, V., Cheeseman, C.R. and Gartner E.M., 2018. The Mechanism of Hydration of MgO-Hydromagnesite Blends, *Cement and Concrete Research* ,103, 123–29.
- Lanas, J. and Alvarez, J.I., 2004. Dolomitic lime: thermal decomposition of nesquehonite, *Thermochimica Acta*, 421, 123-132.
- Langmuir, D., 1965. Stability of carbonates in the system MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Journal of Geology* 73, 730–754.
- Last, F.M., Last, W.M. and Halden, N.M., 2010. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the north Great Plains of Canada, *Sedimentary Geology*, 225, 34-49.
- Li, G., Li, J. and Yu, Y., 2008. The influence of compound additive on magnesium oxychloride cement/urban refuse floor tile, *Construction and Building Materials*, 22, 521 - 525.
- Liska, M., and Al-Tabbaa, A., 2012. Performance of Magnesia Cements in Porous Blocks in Acid and Magnesium Environments, *Advances in Cement Research* 24, 221–32.

- Liu, B., Thomas, P.S., Ray, A.S. and Guerbois, J.P., 2007, A TG analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88, 145-149.
- Ludwig, H. and Zhang, W., 2015. Research review of cement clinker chemistry, *Cement And Concrete Research*, 78, 24-37.
- Lund, P., 2007 . Impacts of EU carbon emission trade directive on energy-intensive industries – indicative micro-economic analyses, *Ecological Economics* , 63 , 799 – 806.
- Margui, E. and Grienken, R.V., 2013. X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques: An Introduction, *Momentum Press, New York*.
- Marini, L., 2007. Geological Sequestration of Carbon Dioxide Thermodynamics, Kinetics and Reaction Path Modelling. *Developments in Geochemistry*, 11, 453.
- Maroto-Valer, M.M., Fauth, D.J., Kuchta, M.E., Zhang, Y. and Andersen, J. M., 2005. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration, *Fuel Processing Technology*, 88, 1627 – 1645.
- Maryška, M. and Blaha, J., 1997. Hydration Kinetics of Magnesium Oxide: Part 3 Hydration Rate of MgO in Terms of temperature and time of its firing, *Ceramics-Silikáty*, 41, 121 - 123.
- Matabola, K. P., van Der Merwe, E. M., Strydom, C. and Labuschagne, F. J. W., 2010. The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 1569 - 1574.
- Mathur, R. and Misra, A. K., 2007. Magnesium oxychloride cement concrete, *Bulletin of Material Science*, 30, 239 - 246.
- Mishra, R.K., Flatt, R.J. and Heinz, H., 2013. Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: cleavage, initial hydration, and adsorption of organic molecules, *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 10417 – 10432.
- Mo, L., and Panesar, D.K., 2013. Accelerated Carbonation – A Potential Approach to Sequester CO<sub>2</sub> in Cement Paste Containing Slag and Reactive MgO, *Cement and Concrete Composites* 43, 69–77.
- Moore, J. K., Surface, A. J., Brenner, A., Skemer, P., Conradi, S. M. and Hayes, E. S., 2015. Quantitative Identification of Metastable Magnesium Carbonate Minerals by Solid-State <sup>13</sup> C NMR Spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 49,

657–64.

- Morgan, B., Wilson, S. A., Madsen, I. C., Gozukara, Y. M. and Habsuda, J., 2015. Increased Thermal Stability of Nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in the Presence of Humidity and  $\text{CO}_2$ : Implications for Low-Temperature  $\text{CO}_2$  Storage, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 366–76.
- Morrison, J., Jauffret, G., Galvez-Martos, J.L., and Glasser, P.F., 2016. Magnesium-Based Cements for  $\text{CO}_2$  Capture and Utilization, *Cement and Concrete Research*, 85, 183–91.
- Morse, J.W and Casey, W.H., 1988. Ostwald Processes and Mineral Paragenesis in Sediments, *American Journal of Science*, 288, 537-560.
- Morse, J.W. and Mackenzie, F.T., 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. Developments in Sedimentology 48, *Elsevier*, Amsterdam, 707 p.
- Mugahed, A., Makul, N., Feduik, R., Yeong, H.L., Nikolai, I.V., Lee, Y.Y. and Kachalla, M. 2022: Global carbon recoverability experiences from the cement industry, *Case Studies in Construction Materials*, 17, 14-39
- Mullin, J.W., 1993. Crystallization, 3rd edition. *Butterworths, Oxford*.
- Nashar, B., 1965. Barringtonite – A new hydrous magnesium carbonate from Barrington Tops, New South Wales, Australia, *Mineralogical Magazine*, 34, 370-372
- Noiriell, C., Steefel, C. I., Yang, L., Ajo-Franklin, J., 2012. Upscaling calcium carbonate precipitation rates from pore to continuum scale, *Chemical Geology*, 318, 60-74.
- NOAA Climate noaa.gov (access August, 2022).
- Pardo, N. , Moya, J.A. and Mercier, A., 2011. Prospective on the energy efficiency and  $\text{CO}_2$  emissions in the EU cement industry, *Energy* , 36 , 3244 – 3254.
- Power, I. M., Wilson, S. A., Thom, J. M., Dile, G. M. and Southam, G., 2007 Biologically induced mineralization of dypingite by cyanobacteria from an alkaline wetland near Atlin, British Columbia, Canada, *Geochemical Transactions*, 8, 13.
- Power, I. M., Wilson, S. A., Thom, J. M., Dile, G. M., Gabites, J. E. and Southam, G., 2009. The hydromagnesite playas of Atlin, British Columbia, Canada: A biogeochemical model of  $\text{CO}_2$  sequestration, *Chemical Geology*, 260, 286-300.
- Raade, G., 1970. Dypingite, a new hydrous basic carbonate of magnesium, from Norway, *American Mineralogist*, 55, 1457-1465.

- Ren, H., Chen, Z., Wu, Y., Yang, M., Chen, J., Hu, H. and Liu, J., 2014. Thermal Characterization and Kinetic Analysis of Nesquehonite, Hydromagnesite, and Brucite, Using TG–DTG and DSC Techniques, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 1949–1960.
- Report on Critical Raw Materials for The EU CRM 2018, European Commission.
- Rigopoulos, I., Petallidou, C. K., Vasiliades, M., Delimitis, A., Ioannou, I., Efstathiou, M. A. and Kyratsi, T. 2016. On the Potential Use of Quarry Waste Material for CO<sub>2</sub> Sequestration, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 16, 361–70.
- Rodríguez-Macías, F. J., Ortiz-Castillo, J. E., López-Lara, E., García-Cuéllar, A., López-Salinas, J. L., García-Pérez, C. A., Castilleja-Escobedo, O. and Vega-Cantú, Y.I. 2021. Syntheses of Nanostructured Magnesium Carbonate Powders with Mesoporous Structures from Carbon Dioxide, *Applied Sciences*, 11, 1141.
- Roques, H., 1996. Chemical water treatment: Principles and practice, *VCH, New York*, p. 620.
- Ruan, S. and Unluer, C., 2017. Influence of mix design on the carbonation, mechanical properties and microstructure of reactive MgO cement-based concrete, *Cement and Concrete Composites*, 80, 104-114.
- Russell, M. J., Ingham, J. K., Zedef, V., Maktav, D., Sumar, F., Hall, A. J. and Fallick, A. E., 1999. Search for signs of ancient life on Mars: expectations from hydromagnesite microbialites, Salda Lake, Turkey, *Journal of the Geological Society of London*, 156, 869-888.
- Sabir, B.B, Wild, S. and Bai, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, 23, 441-454.
- Salas, D., Ramirez, A., Rodríguez, C., Petroche, D., Boero, A., and Duque-Rivera, J., 2016. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review, *Journal Of Cleaner Production*, 113, 114-122.
- Sandberg, B. and Mosberg, T., 1988. Use of microsilica in binder systems for ultra-low cement castables, *Advances in Refractories Technology*, 4, 245 - 258.
- Sawada, Y., Yamaguchi, J., Sakurai, O., Uematsu, K., Mizutani, N. and Kato, M., 1979. Thermal decomposition of basic magnesium carbonates under high-pressure gas atmospheres, *Thermochimica Acta*, 32, 277-291.

- Sayles, F.L. and Fyfe, W.S., 1973. The crystallization of magnesite from aqueous solution, *Geochemical et Cosmochemica Acta*, 37, 87-99.
- Segev, R., Hasson, D. and Semiat, R., 2012. Rigorous modeling of the kinetics of calcium carbonate deposit formation, *AIChE Journal*, 584, 1222-1229.
- Shand, M.A., 2006. The Chemistry and Technology of Magnesia, *Wiley-Interscience, Findlay, Ohio*.
- Shand, M., Al-Tabbaa, A., Qian, J., Mo, L. and Jin, F., 2020. Magnesia Cements.
- Skliros, V., Anagnostopoulou, K., Tsakiridis, P. and Perraki, M., 2017. Mineralogical and spectroscopic study of nesquehonite synthesized by reaction of gaseous CO<sub>2</sub> with Mg chloride solution, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50, 2009-2017.
- Skliros, V., Tsakiridis, P. and Perraki, M., 2019. A Combined Raman, Fourier Transform Infrared, and X-ray Diffraction Study of Thermally Treated Nesquehonite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 51, 1445–53.
- Smithson, G. L. and Bakhshi, N. N., 1969. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 47, 508 - 513.
- Söhnel, O. and Mullin, J.W., 1988, Interpretation of crystallization induction periods, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1231, 43-50.
- Sonat, C., and Unluer, C. 2018. Development of magnesium-silicate-hydrate (M-S-H) cement with rice husk ash, *Journal of Cleaner Production*, 211, 787-803.
- Sorrentino, F., 2011. Chemistry and engineering of the production process: State of the art, *Cement and Concrete Research*, 41, 616-623.
- Stamatakis, M.G., 1995 Occurrence and genesis of huntite-hydromagnesite assemblages, Kozani, Greece: important new white fillers and extenders. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy section B, *Applied Earth Science*, 104, 179-186.
- Stephan, G. W. and MacGillavry, C. H., 1972. The crystal structure of nesquehonite, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, *Acta Crystallographica B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28, 1031– 1033.
- Strydom, C. A., van der Merwe, E. M. and Aphane, M. E., 2005. The Effect of Calcining Conditions on the Rehydration of Dead Burnt Magnesium Oxide Using



- Magnesium Acetate as a Hydrating Agent, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 659–62.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry. Chemical equilibria in natural waters, 3 ed. J. Wiley and Sons, Inc., New York.
- Suzuki, J. and Ito, M., 1973. A new magnesium carbonate hydrate mineral,  $Mg_5(CO_3)_4OH_2 \cdot 8H_2O$ , from Yoshikawa, Aichi Prefecture, Japan. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 68, 353–361.
- Swanson, E. J., Fricker, K. J., Sun, M. and Park, A., 2014. Directed Precipitation of Hydrated and Anhydrous Magnesium Carbonates for Carbon Storage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 23440–23450.
- Tanaka, J., Kawano, J., Nagai, T. and Teng, H., 2019. Transformation Process of Amorphous Magnesium Carbonate in Aqueous Solution, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 114, 105–109.
- Taylor, M. , Tam, C. and Gielen, D., 2006 . Energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions from the global cement industry, *In: International Energy Agency ed., Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry, Paris : IEA .*
- Trentler, T. J., Hickman, K.M., Goel, S. C., Viano, A.M., Gibbons, P.C. and Buhro, W. E., 1995. Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth, *Science*, 270, 1791–94.
- Unluer, C. and Al-Tabbaa, A., 2013. Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements, *Cement and Concrete Research*, 54, 87–97.
- Valderrama, C. , Granados, R. , Cortina, J.L., Gasol, C.M. , Guillem, M. and Josa, A., 2012. Implementation of best available techniques in cement manufacturing: a life-cycle assessment study, *Journal of Cleaner Production* , 25 , 60 – 67.
- van der Merwe, E. M. Christiena Strydom A. and Botha, A., 2004. Hydration of Medium Reactive Industrial Magnesium Oxide with Magnesium Acetate Thermogravimetric study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77, 49–56.

- Van Oss, H.G. and Padovani, A.C., 2003. Cement manufacture and the environment, part II: environmental challenges and opportunities, *Journal of Industrial Ecology*, 7, 93 – 127.
- Vandeperre, L.J. and Al-Tabbaa, A., 2007. Accelerated carbonation of reactive MgO cements, *Advances in Cement Research*, 19, 67-79.
- Vlassopoulos, N., 2007. Waste minimization through sustainable magnesium oxide cement products, *PhD, Imperial College London*.
- Vlassopoulos, N. and Cheeseman, C., 2009. Binder Composition. *PCT/GB2009/001610*.
- Vlassopoulos, N. and Cheeseman, C.R., 2013. Binder Composition *patent US8496751B2*.
- von Bahr, B., Hanssen O.J. , Vold M. , Pott G. , Hansson, S. E. and Steen B., 2003. Experiences of environmental performance evaluation in the cement industry: data quality of environmental performance indicators as a limiting factor for benchmarking and rating, *Journal of Cleaner Production*, 11 , 713 – 725.
- Walling, S. A., and Provis, J. L., 2016. A Discussion of the Papers ‘ Impact of Hydrated Magnesium Carbonate Additives on the Carbonation of Reactive MgO Cements ’ and ‘ Enhancing the Carbonation of MgO Cement Porous Blocks through Improved Curing Conditions ’, by C. Unluer & A. Al-Tabbaa, *Cement and Concrete Research* 79, 424–26.
- Wang, D., Zhibao, L. and Demopoulos G., 2008. Controlled precipitation of nesquehonite ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ) by the reaction of  $MgCl_2$  with  $(NH_4)_2CO_3$ , *Journal of Crystal Growth*, 6, 1220-1227.
- Watabe, K., Seto, Y. and Miura, H., 2009. Crystal Structure of  $3MgO \cdot 2CO_2$  Solved by Monte Carlo Simulation. *Journal of Computer Chemistry, Japan*, 8, 179–182.
- WBCSD, World Business Council for Sustainable Development, 2008. The cement sustainability initiative: getting the numbers right, Cement Industry Energy and CO 2 Performance, Available from: [www.wbcdcement.org/pdf/csi-gnr-report-with%20label.pdf](http://www.wbcdcement.org/pdf/csi-gnr-report-with%20label.pdf).
- Wells, R. C., 1915 The solubility of magnesium carbonate in natural waters. *Journal of the American Chemical Society*, 37, 1704-1707.
- White, W. B., 1971. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals, *American Mineralogist*, 56, 46 - 53.

- Xyla, A.G., Giannimaras, E.K. and Koutsoukos, P.G., 1991. The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces*, 532, 241-255.
- Yamamoto, G., Kyono, A., Abe, J., Furukawa, A. S. and Hattori, T., 2021. Crystal Structure of Nesquehonite,  $MgCO_3 \cdot 3H(D)_2O$  by Neutron Diffraction and Effect of pH on Structural Formulas of Nesquehonite, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 116, 96–103.
- Yang, N., Tran, M.H., Scott, A., Dhakal, R.P., Watson, M. and Shi, C.J., 2017. Properties of Magnesium Based Cements, *In Proceedings of the Wellington: New Zealand Concrete Industry Conference, Wellington, New Zealand, 12–14 October 2017*.
- Zevenhoven, R., Fagerlund, J., Songok, J.K., 2011. CO<sub>2</sub> mineral sequestration - developments towards large scale application, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1, 48-57.
- Zhang, T., Cheeseman, C. and Vandeperre, L. J., 2011. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate M-S-H, *Cement and Concrete Research*, 41, 439 – 442.
- Zhang, Z., Zheng Y., Ni Y., Liu Z., Chen, J. and Liang, X., 2006. Temperature and pH dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates, *Journal of Physical Chemistry*, 110, 12969-12973.
- Ασπρογέρακας, Α., 2011. Συγκριτική αξιολόγηση ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.
- ΕΛΟΤ EN 197-1-2000 «Τσιμέντο-Μέρος 1:Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα».
- Λαμπροπούλου, Π., 2003. Ορυκτολογική μελέτη και ιδιότητες βασικών πυριμάχων και νέων μαγνησιοσπινελικών συνθέσεων που παρήχθησαν από μαγνησίτη της Β. Εύβοιας, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Ορφανουδάκη, Α., Περράκη Θ., 2005. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Ορυκτολογία, Συστηματική – Οπτική, *Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.*
- Σ.Μ.Ε.: ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ, 2023.  
<https://www.sme.gr/portfolio-items>, Ημερομηνία πρόσβασης: 11 Ιουλίου 2023
- Τζαμτζής-Πιλάλης, Ν., 2009 «Αναλυτική Χημεία, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», *Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.*

Τσακαλάκης, Κ., 2006 «Τσιμέντα: Προσδιορισμός της σύνθεσης του μίγματος των πρώτων υλών στην παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου», *Ορυκτός Πλούτος/Mineral Wealth*, 140.

Τσακαλάκης, Κ., 2015. «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», *Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.*

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

Χαλικιά, Η., 1995. Χημική κινητική εφαρμογή στη Μεταλλουργία, *Σημειώσεις Μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.*

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των ορυκτών πρώτων υλών και των προϊόντων

Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την ανάλυση και το χαρακτηρισμό των υλικών στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή περιγράφονται στο εν λόγω κεφάλαιο. Συνδυαστικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη με φθορισμετρία ακτίνων-Χ, οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, φασματοσκοπία Raman και φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας, θερμική ανάλυση και ανάλυση κοκκομετρίας σωματιδίων με περίθλαση λέιζερ οι οποίες παρείχαν πληροφορίες σχετικά με τη χημική και την ορυκτολογική σύσταση των ορυκτών πρώτων υλών, την κρυσταλλική δομή τους και τις φυσικές ιδιότητές τους. Ορισμένες από τις μεθόδους αυτές εφαρμόστηκαν στη συνέχεια και για το χαρακτηρισμό των κονιαμάτων. Για τη μελέτη της αντοχής των μαγνησιούχων δομικών υλικών με βάση τον νεσκεχονίτη χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

Στη συνέχεια, αναλύονται οι βασικές αρχές των κάτωθι αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής:

- I. Οπτική μικροσκοπία,
- II. Περιθλασιμετρία Ακτίνων -Χ (X-Ray Diffraction, XRD),
- III. Φθοροσιμετρία Ακτίνων – Χ (X-Ray Fluorescence, XRF),
- IV. Διαφορική Θερμική Ανάλυση, (Differential Thermal Analysis, TG/DTA),
- V. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM),
- VI. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχομένης Δέσμης (Transmission Electron Microscopy, TEM),
- VII. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy),
- VIII. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR),
- IX. Δοκιμή Μονοαξονικής θλίψης, και
- X. Ανάλυση κοκκομετρίας σωματιδίων με περίθλαση λέιζερ.

#### Οπτική Μικροσκοπία

Η οπτική μικροσκοπία είναι μέθοδος παρατήρησης αντικειμένων υπό μεγέθυνση με τη βοήθεια του ορατού φάσματος του φωτός, περίπου 400 – 700nm. Το οπτικό

μικροσκόπιο αποτελείται από μια πηγή ορατού λευκού φωτός και ένα αριθμό φακών (μεγέθυνσης x5, x10, x20, x50), υπέρ και υπό της τράπεζας του μικροσκοπίου στην οποία τοποθετείται το δείγμα.

Για την παρατήρηση των δειγμάτων στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός πραγματοποιείται προετοιμασία των δειγμάτων σε λεπτές τομές με πάχος 30μm, ώστε να διέρχεται το φως μέσα από το δείγμα. Προσδιορίζονται τα ιστολογικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά και η ορυκτολογική σύστασή του δείγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατό να παρατηρηθούν οι αντιδράσεις που έχουν λάβει χώρα μέσα στο δείγμα. Το οπτικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Zeiss Axioskop 40.

### **Περιθλασιμετρία Ακτίνων -X (X-Ray Diffraction, XRD)**

Η περιθλασιμετρία με ακτίνες X (X-Ray Diffraction) είναι μέθοδος ανάλυσης η οποία δίνει πληροφορίες για την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος και την κρυσταλλική δομή των ορυκτών. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των πλεγματικών αποστάσεων των ατόμων στον κρύσταλλο και ο προσδιορισμός του προσανατολισμού των κρυστάλλων του υλικού (Jenkins & Snyder, 1996, Waseda, 2011).

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους των υλικών. Η ακτίνα X που προσπίπτει στο δείγμα περιθλάται από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του δείγματος. Η ανάλυση βασίζεται στον τύπο του Bragg (Εξίσωση 2):

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

όπου  $n$  = ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  = το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $d$  = η απόσταση μεταξύ των ατόμων (άγνωστο) και  $\theta$  = η γωνία περίθλασης. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ένα διάγραμμα με κορυφές. Κάθε κορυφή δίνει πληροφορίες για τις υπάρχουσες φάσεις στο δείγμα, τη συγκέντρωση αυτών, το μέγεθος των κρυστάλλων και την παρουσία της άμορφης φάσης (Jenkins & Snyder, 1996, Waseda, 2011).

Η ανάλυση XRD είναι ιδιαίτερως χρήσιμη, καθώς είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν περισσότερα από ένα ορυκτά σε κάθε δείγμα. Σε συνδυασμό με τη χημική ανάλυση, η ανάλυση XRD δίνει ασφαλή αποτελέσματα – ποιοτικά και (ημί)-ποσοτικά - ως προς

τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων ενός υλικού (Jenkins & Snyder, 1996, Waseda, 2011).

Οι αναλύσεις με περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) πραγματοποιήθηκαν με το αναλυτικό όργανο του οίκου Bruker μοντέλο D8 εξοπλισμένο με λαμπτήρα CuKα ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ). Τα δείγματα σαρώθηκαν μεταξύ των γωνιών  $2\theta$  από  $2^\circ$  έως και  $72^\circ$ .

### **Φθοροσιμετρία Ακτίνων – Χ (X-Ray Fluorescence, XRF),**

Η φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες Χ (X-Ray Fluorescence) είναι μια μέθοδος ανάλυσης η οποία προσδιορίζει ποιοτικά και ποσοτικά τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το προς εξέταση υλικό (Margui & Grieken, 2013).

Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην εκπομπή δέσμης ακτίνων Χ, η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα οπότε προκαλείται εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων του δείγματος. Ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου απομακρύνονται (ιονισμός ατόμου) και η κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας πληρώνεται από ηλεκτρόνιο άλλης εξώτερης στιβάδας. Η ποσότητα της ενέργειας -η οποία εκλύεται κατά τη μετακίνηση του ηλεκτρονίου από τη στιβάδα, στην οποία ανήκει, στη κενή θέση είναι- μοναδική για κάθε χημικό στοιχείο, συνεπώς η καταγραφή της οδηγεί στη ταυτοποίηση του στοιχείου. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης φασματοσκοπίας φθορισμού είναι η ακριβής χημική σύσταση του προς ανάλυση δείγματος. Από την ανάλυση αυτή εξάγονται πληροφορίες για τα χημικά στοιχεία του δείγματος, οπότε δίδεται μια γρήγορη και σαφής χημική ανάλυση (Margui & Grieken, 2013).

### **Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, TG/DTA)**

Η θερμική ανάλυση είναι μέθοδος ανάλυσης η οποία χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης υλικών (Ορφανουδάκη & Περράκη, 2005), για τη μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ουσιών και το χαρακτηρισμό ουσιών και φάσεων. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της καθαρότητας του δείγματος. Η μέθοδος καταγράφει διάφορες παραμέτρους κατά την πύρωση ενός υλικού. Η θερμική ανάλυση δίνει πληροφορίες για το είδος της αντίδρασης (αλλαγή κρυσταλλικής δομής, διάσπαση ορυκτής φάσης, δημιουργία νέων φάσεων κ.ά.), την ταχύτητα αυτής και το αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη (Brown, 2001, Ebeid, 2021).

Κατά την πύρωση του δείγματος το αναλυτικό όργανο έχει τη δυνατότητα να ζυγίζει συνεχώς το δείγμα, συνεπώς μετράται η απώλεια βάρους του υλικού (TGA) και υπολογίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης (DTG). Για τον χαρακτηρισμό της αντίδρασης ως ενδόθερμη ή εξώθερμη η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός πως κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης χημικών αντιδράσεων ή μεταβολών φάσεων καθαρών ουσιών εκλύεται ή απορροφάται κάποιο ποσό θερμότητας. Για τον προσδιορισμό αυτού του ποσού θερμότητας μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος κι ενός αδρανούς υλικού αναφοράς, όταν και τα δύο υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Το υλικό αναφοράς μπορεί να είναι μικρά γυάλινα σφαιρίδια, οξειδίο του αργιλίου ή καρβίδιο του πυριτίου (Brown, 2001, Ebeid, 2021).

Το αποτέλεσμα των παραπάνω αναλύσεων είναι ένα γράφημα που αποτελείται από 3 καμπύλες: Την καμπύλη της μεταβολής του βάρους (TGA), την καμπύλη ταχύτητας μεταβολής του βάρους (DTG) και την καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Η τρίτη καμπύλη δείχνει τη διαφορά  $\Delta T = T_s - T_r$  μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος ( $T_s$ ) και της θερμοκρασίας του αδρανούς υλικού ( $T_r$ ) για κάθε θερμοκρασία του πειράματος (Τζαμτζής-Πιλάλης, 2009). Ο θερμοζυγός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου METTLER-TOLEDO TGA/SDTA 851. Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με θερμοζυγό TG του οίκου Mettler, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min, από τους 25-1100°C. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό STARSW.

### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

Η μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) είναι μέθοδος η οποία παρέχει εικόνες υψηλής ανάλυσης, με σκοπό τη συλλογή πληροφοριών για τη σύσταση και τη μορφολογία των εξεταζόμενων στερεών υλικών (Flenger et al., 1993).

Το δείγμα εισάγεται στο SEM και η επιφάνειά του βομβαρδίζεται και σαρώνεται παλινδρομικά από μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τη σάρωση συλλέγονται στη φθορίζουσα οθόνη ενός ανιχνευτή. Όσα περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλεχθούν από στο ίδιο σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο φωτίζεται το σημείο. Ως



αποτέλεσμα δημιουργείται μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος, η οποία αποτελεί άθροισμα των σημείων των παραγόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων (Flenger et al., 1993). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), τύπου JEOL JSM-6380LV.

### **Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)**

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

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

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ένα φάσμα Raman το οποίο χαρακτηρίζεται από μια σειρά κορυφών, που δείχνουν τη θέση έντασης και μήκους κύματος του διάσπαρτου φωτός Raman. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη δόνηση μοριακού δεσμού, συμπεριλαμβανομένων μεμονωμένων δεσμών (π.χ., C-C, C=C, N-O, C-H κ.ά.). Οι αναλύσεις με τη φασματοσκοπία Raman πραγματοποιήθηκαν στο αναλυτικό όργανο του οίκου Renishaw μοντέλο inVia Reflex micro-Raman. Για τη λήψη των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε λέιζερ  $\text{Ar}^{+3}$  532nm στη φασματική περιοχή 100 έως  $4000\text{cm}^{-1}$ . Η ακτίνα λέιζερ εστιάστηκε στα δείγματα με τη βοήθεια φακών μεγέθυνσης x20, x50 και x100. Το αναλυτικό όργανο Raman βαθμονομήθηκε από εσωτερικό δείγμα αναφοράς Si. Ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων στην ακτίνα λέιζερ ήταν 20 s με διπλή επαναληψιμότητα για κάθε φάσμα.

## **Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)**

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

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

### **Δοκιμή Μονοαξονικής Θλίψης**

Η δοκιμή μονοαξονικής θλίψης είναι μια ιδιαίτερα σημαντική δοκιμή, καθώς η μελέτη της αντοχής των δομικών υλικών σε θλίψη είναι μια από τις βασικότερες παραμέτρους για την καταλληλότητα αυτών σε κατασκευαστικά έργα. Η μέθοδος είναι απλή και εύκολη. Το δοκίμιο, αφού προετοιμαστεί κατάλληλα, τοποθετείται σε μηχανή μονοαξονικής θλίψης και συμπιέζεται από δύο χαλύβδινες πλάκες. Με αυτόν τον τρόπο, φορτίο εξασκείται συνεχώς στο δοκίμιο και αυξάνεται με σταθερό ρυθμό έως ότου το δοκίμιο να αστοχήσει. Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (1),$$

όπου P = το μέγιστο φορτίο αστοχίας το οποίο ασκήθηκε στο δοκίμιο και A = η επιφάνεια της διατομής του δοκιμίου. Η μέτρηση της μονοαξονικής αντοχής σε θλίψη πραγματοποιήθηκε σε Μηχανή Θλίψης τύπου Instron 8800 της Σχολής MMM.

### **Ανάλυση κοκκομετρίας σωματιδίων με περίθλαση λέιζερ**

Η μέτρηση της κατανομής μεγέθους σωματιδίων με περίθλαση λέιζερ βασίζεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια που διέρχονται από μια ακτίνα λέιζερ αποτυπώνουν τη σκιά τους στο φως σε γωνία που σχετίζεται άμεσα με το μέγεθός τους. Μικρότερα σωματίδια αποτυπώνουν στο φως μεγαλύτερες γωνίες σε σχέση με μεγαλύτερα σωματίδια. Η ένταση της περίθλασης των σωματιδίων εξαρτάται επίσης από το απόλυτο μέγεθος των σωματιδίων. Μόλις ληφθεί μια περίθλαση από έναν κρύσταλλο/κόκκο του δείγματος, η σύγκριση με ένα πρότυπο μοντέλο επιτρέπει τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαφορετικά πρότυπα μοντέλα, με πιο ακριβές το μοντέλο κατά Fraunhofer.

Για την κατανομή της κοκκομετρίας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο του οίκου Malvern Panalytical και μοντέλο Mastersizer 3000, έχει διακριτική ικανότητα κατανομής μεγέθους κόκκων μεταξύ 0,4 και 900 μm. Περίπου 0,2 g σκόνης (ανάλογα με την πυκνότητα) αναμείχθηκαν με απιονισμένο νερό. Το δείγμα στη συνέχεια αναλύθηκε, ενώ τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με τη χρήση του μοντέλου κατανομής κοκκομετρίας Fraunhofer.

### **Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης, (Transmission Electron Microscopy, TEM)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) επιτρέπει την παρατήρηση του δείγματος σε πολύ υψηλές μεγεθύνσεις, χρησιμοποιώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία διέρχεται μέσω του δείγματος. Η εικόνα σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση και την εκτροπή των ηλεκτρονίων με το δείγμα. Στη συνέχεια, η εικόνα μεγεθύνεται και εστιάζει σε μια συσκευή απεικόνισης, όπως μια οθόνη φθορισμού, ένα στρώμα φωτογραφικού φιλμ (Flenger et al., 1993).

Το TEM απεικονίζει σε σημαντικά υψηλότερη ανάλυση από το SEM λεπτομέρειες της δομής των υλικών. Το αναλυτικό όργανο TEM που χρησιμοποιήθηκε του οίκου JEOL μοντέλο 2100 HR, 200kV-TEM και εξοπλισμένο με EDS.

## Συμμετοχή σε συνέδρια-δημοσιεύσεις

- Skliros V**, Tsakiridis P, Perraki M. (2019) A combined Raman, Fourier transform infrared, and X-ray diffraction study of thermally treated nesquehonite. *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 1-9
- Kastrinakis A, **Skliros V**, Tsakiridis P, Perraki M. (2021) CO<sub>2</sub>-Mineralised Nesquehonite: A New “Green” Building Material. *Materials Proceedings*; 5(1):60.
- Skliros, V.**, Anagnostopoulou A., Tsakiridis P. and Perraki M. (2017) "Mineralogical and spectroscopic study of nesquehonite synthesized by reaction of gaseous CO<sub>2</sub> with Mg-chloride solution" *Bulletin of the Hellenic Geological Society, Proceedings of the 14th International Conference*, Thessaloniki, May 2017
- Skliros V.**, Tsakiridis P., Perraki M. (2018) “Raman study of thermally-treated synthetic nesquehonite”, *XIII INTERNATIONAL CONFERENCE GeoRaman 2018*, Catania, Italy
- Skliros V.**, Daskalaki F., Tsakiridis P. and Perraki M. (2019) “Carbon mineralization into nesquehonite-based building materials” Greece, *Proceedings of the 15th International Congress of the Geological Society of Greece, Harokopio University of Athens, Greece*
- Skliros V.**, Papazotos P., Daskalaki F., Tsakiridis P. and Perraki M. (2019) “ Precipitation of MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O from aqueous solutions: the role of Mg<sup>2+</sup>:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentration ratio, pH and temperature, *Proceedings of the 15th International Congress of the Geological Society of Greece, Harokopio University of Athens, Greece*



