



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Σύνθεση και Εκχύλιση Πολυμόρφων Ορθοπυριτικού Ασβεστίου  
(C<sub>2</sub>S) σε διαλύματα Ανθρακικού Νατρίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πέτρος Μπόλκας

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος

Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Σύνθεση και Εκχύλιση Πολυμόρφων Ορθοπυριτικού Ασβεστίου  
(C<sub>2</sub>S) σε διαλύματα Ανθρακικού Νατρίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πέτρος Μπόλκας

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος

Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις / /2024

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής, .....

Ξενίδης Ανθιμος, Καθηγητής, .....

Παπασιώπη Νυμφοδώρα, Καθηγήτρια, .....

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024



## Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου την περίοδο Μαρτίου 2023 με Φεβρουάριο 2024.

Με την ολοκλήρωση της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη του με την ανάθεση του ερευνητικού θέματος και την επιστημονική του συμβολή κατά την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα, επίσης, να τον ευχαριστήσω διότι κατά τη διάρκεια των σπουδών μου μέσω της διδασκαλίας του αποκαλύφθηκε και ενισχύθηκε το ενδιαφέρον μου για τη μηχανική μεταλλουργικών διεργασιών και με βοήθησε να σταδιοδρομήσω ως φοιτητής και τελικά επαγγελματικά.

Μεγάλη ευγνωμοσύνη χρωστάω στον Υποψήφιο Διδάκτορα του τομέα Μεταλλουργίας Μιχάλη Βαφεία για την συνεχή του συνδρομή σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, με την οργάνωση των πειραμάτων και την εμπιστοσύνη που μου είχε για την εκτέλεση των πειραμάτων. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω που με έφερε σε επαφή με νέες εργαστηριακές εμπειρίες, την βοήθειά του στην σύνταξη της εργασίας και τις συμβουλές του σε επιστημονικό κι όχι μόνο επίπεδο.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αμαλία Μπέμπελου και την Ειρήνη Γεωργαλά που ανέλαβαν την εργαστηριακή μου εκπαίδευση, για το ευχάριστο αλλά πρότυπο κλίμα στο εργαστήριο και την βοήθειά τους όποτε τη ζήτησα κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, τον Δημήτρη Σπάρη για τον χρόνο του για τις συνεχείς δοκιμές σύνθεσης στον κλίβανο και την καλή του διάθεση, τον Δημήτρη Κοτσάνη για τις συνεχείς κρυσταλλογραφικές αναλύσεις και την Δανάη Μαρίνου για την ανάλυση SEM. Ευχαριστίες θέλω να εκφράσω και για το προσωπικό του Αναλυτικού Εργαστηρίου του Τομέα Μεταλλουργίας του ΕΜΠ κι ιδιαίτερα στην Αικατερίνη Τόλη και τη Μαρία Ψωμά για τον μεγάλο αριθμό δειγμάτων των πειραμάτων εκχύλισης που κλήθηκαν να αναλύσουν για εμένα. Γενικότερα, θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας TeSMet για τη θερμή τους αποδοχή για το χρονικό διάστημα εκπόνησης της εργασίας, τις συμβουλές τους και τις ευχάριστες εμπειρίες.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξή τους σε ηθικό και όχι μόνο επίπεδο, με τη συμβολή τους να είναι καθοριστική για τις σπουδές μου, την εκτέλεση αυτής της ερευνητικής εργασίας και της εξέλιξής μου ως άτομο.

## Περίληψη

Η παρούσα ερευνητική εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης την σύνθεση των πολυμόρφων ορθοπυριτικού ασβεστίου ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ή  $\text{C}_2\text{S}$  στην σημειολογία της χημείας του τσιμέντου),  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  και  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , και τη σύγκριση της διάλυσης του πυριτίου (Si) από πειράματα εκχύλισης των πολυμόρφων αυτών με υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), εστιάζοντας στην επίδραση του παράγοντα της θερμοκρασίας εκχύλισης και μελετώντας τη κινητική της αντίδρασης διάλυσης του πυριτίου. Η ανάδειξη αυτού του ερευνητικού θέματος προκύπτει από τις μελέτες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ με σκοπό την αναβίωση της μεταλλουργικής μεθόδου Pedersen για παραγωγή  $\text{Al}_2\text{O}_3$  από ασβεστοαργλικές σκωρίες, με ανανεωμένες συνθήκες και την επίλυση του προβλήματος συνδιάλυσης Si από τα  $\text{C}_2\text{S}$  που την συνοδεύει.

Η διεργασία της σύνθεσης πραγματοποιείται εντός κλιβάνου με τις συνθήκες να ρυθμίζονται αναλόγως για το εκάστοτε πολύμορφο  $\text{C}_2\text{S}$ . Μετά από επαναληπτικά πειράματα παρασκευάζεται, αρχικά,  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  καθαρότητας 99.09% κ. β., με συνθήκες παραγωγής  $1600^\circ\text{C}$  με 1.5h παραμονής και αργής ψύξης εντός του κλιβάνου σε αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{Ar}_{(g)}$ . Ακολούθως το υψηλής καθαρότητας  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  χρησιμοποιείται για την παρασκευή μείγματος 62.5% κ.β.  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  και 37.5% κ. β.  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  σε θερμοκρασία  $1000^\circ\text{C}$  με 1h παραμονής και αργή ψύξη εντός του κλιβάνου παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

Οι συνθήκες εκχύλισης των πειραμάτων είναι κοινές (8% w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , S/L=2.5% w/v, ρυθμός ανάδευσης 500 rpm, διάρκεια 6h) με τη θερμοκρασία να αποτελεί τη βασική παράμετρο μελέτης σε τρία επίπεδα ( $45^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $95^\circ\text{C}$ ). Διεξάγοντας συγκριτική μελέτη, το περιεχόμενο Si στο  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  εκχυλίζεται σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με του μίγματος  $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$  στους  $40^\circ\text{C}$  και στους  $60^\circ\text{C}$ . Εντούτοις, όμως, στους  $95^\circ\text{C}$  η συμπεριφορά εκχύλισης είναι πρακτικά ίδια. Η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και για τα δύο υλικά αναδεικνύεται η τιμή  $40^\circ\text{C}$  λόγω της μικρότερης διάλυσης του Si, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της διεργασίας ολοκληρώνεται στα πρώτα 30 με 90 λεπτά, ως αποτέλεσμα της κοκκομετρίας του υλικού. Τα αποτελέσματα αυτά στηρίζουν την προτίμηση του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  και της θερμοκρασίας των  $40^\circ\text{C}$  στη μέθοδο Pedersen. Παράλληλα, βέβαια φαίνεται ότι η συνδιάλυση του Si δεν μπορεί να αποτραπεί πλήρως.

Με τις ίδιες συνθήκες διεξάγονται και πειράματα εκχύλισης αποκλειστικά του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  με  $\text{NaOH}$  (8% w/w  $\text{NaOH}$ , S/L=2.5% w/v, ρυθμός ανάδευσης 500 rpm, διάρκεια 6h). Από αυτά τα πειράματα προκύπτει ελάχιστη διάλυση Si, μικρότερη από 2%, σε όλες τις θερμοκρασίες,

αποδεικνύοντας ότι η διάλυση του Si δεν προκύπτει εξαιτίας του αλκαλικού περιβάλλοντος αλλά από τον μηχανισμό αλκαλικής ενανθράκωσης.

## Abstract

The main research topics of this thesis are the synthesis of calcium orthosilicate ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  or  $\text{C}_2\text{S}$  on cement chemistry nomenclature) polymorphs, namely,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  and  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , and the comparison of silicon (Si) dissolution therefrom, during leaching in aqueous sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) solution. The main focus areas are the effect of the leaching temperature and studying the kinetics of silicon dissolution reaction. The emersion of this case study proceeds from the research of the Laboratory of Metallurgy of the National Technical University of Athens about the revival of the Pedersen Process, a metallurgical method for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  production from calcium-aluminate slags, with revised process conditions. Minimizing the Si co-dissolution from  $\text{C}_2\text{S}$  is imperative for the success of the overall process.

The synthesis process takes place inside a furnace with the conditions being regulated according to the inherent properties of each  $\text{C}_2\text{S}$  polymorph. Firstly, after repetitive testing,  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  of 99.09% w/w purity is produced, with production parameters being:  $1600^\circ\text{C}$  with 1.5h staying time and slow cooling of the crucible inside the furnace, under an  $\text{Ar}_{(g)}$  inert atmosphere. Subsequently, the high purity  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  is used for the production of a 62.5% w/w  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  and 37.5% w/w  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  mixture on temperature of  $1000^\circ\text{C}$  for 1h and slow cooling inside the furnace in air atmosphere.

The same leaching conditions were applied to both materials (8% w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , S/L=2.5% w/v, 500 rpm stirring speed, 6h duration) with temperature being the main parameter tested in three levels ( $45^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $95^\circ\text{C}$ ). After the conduction of a comparative study, the Si content of  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  is leached to a lesser degree than the  $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$  mixture in  $40^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$ . However, at  $95^\circ\text{C}$  the leaching behavior is practically identical. The optimal temperature for  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  leaching is  $40^\circ\text{C}$  for both polymorphs, due to the minimizing of the Si co-dissolution degree, while the overall leaching process has been completed in the first 30 to 90 minutes, owing to the material granularity. These results support the preference of  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  and the  $40^\circ\text{C}$  temperature on the Pedersen Process. Simultaneously, it definitely appears that the co-dissolution of Si cannot be fully averted.

The leaching experiments of, exclusively,  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  with NaOH are conducted under similar conditions (8% w/w NaOH, S/L=2.5% w/v, 500 rpm stirring speed, 6h duration). These experiments result in low Si dissolution, less than 2%, in all temperatures, proving the Si



dissolution does not occur because of the alkaline environment but due to the mechanism of alkaline carbonation of the polymorphs.

# Περιεχόμενα

Πρόλογος – Ευχαριστίες.....	v
Περίληψη.....	vi
Abstract.....	viii
1. Εισαγωγή.....	1
2. Εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών σε διαλύματα $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – Βασικές αρχές, μεταλλουργικοί μηχανισμοί και η συμπεριφορά του Si.....	5
2.1. Εισαγωγή.....	5
2.2. Ασβεστοαργιλικές σκωρίες – Θεμελιώδεις έννοιες και μεταλλουργική χρήση....	6
2.3. Ανασκόπηση της Μεθόδου Pedersen.....	10
2.3.1. Η παραδοσιακή Μέθοδος Pedersen.....	10
2.3.2. Ανάλυση των παραμέτρων λειτουργίας της βιομηχανικής εφαρμογής της μεθόδου Pedersen.....	12
2.4. Συνδιάλυση του Si κατά την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών σε διαλύματα $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	15
2.4.1. Εισαγωγή.....	15
2.4.2. Πηγές Si σε ασβεστοαργιλικές σκωρίες.....	15
2.4.3. Έρευνες για τη συμπεριφορά διάλυσης του Si κατά την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών.....	22
2.5. Σύνοψη ενότητας - Στόχος της παρούσας έρευνας.....	28
3. Ανασκόπηση ιδιοτήτων, σχηματισμού και διεργασιών ενανθράκωσης των πολυμόρφων του $\text{C}_2\text{S}$ .....	29
3.1. Εισαγωγή.....	29
3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυμόρφων του $\text{C}_2\text{S}$ .....	30
3.2.1. Φυσικές ιδιότητες των πολυμόρφων του $\text{C}_2\text{S}$ .....	30
3.2.2. Ο μετασχηματισμός $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ .....	33
3.2.3. Μέθοδοι σταθεροποίησης του $\beta\text{-C}_2\text{S}$ σε ατμοσφαιρική πίεση.....	34

3.2.4.	Σύνοψη .....	36
3.3.	Μηχανισμοί και εφαρμογές της ενανθράκωσης των πολυμόρφων του $C_2S$ .....	37
3.3.1.	Εισαγωγή .....	37
3.3.2.	Εισαγωγικές έννοιες – Ορισμοί.....	38
3.3.3.	Ενανθράκωση στη χημεία των τσιμέντων.....	39
3.3.4.	Ενανθράκωση ως μέθοδος δέσμευσης και αποθήκευσης ατμοσφαιρικού $CO_2$	41
3.3.5.	Τα προϊόντα της ενανθράκωσης: πολύμορφα του $CaCO_3$ και σχηματισμός τους σε χημικές διεργασίες.....	42
3.3.6.	Σύνοψη .....	48
3.4.	Κυριότερες έρευνες σχετικά με την ενανθράκωση των πολυμόρφων $C_2S$ .....	49
3.4.1.	Εισαγωγή .....	49
3.4.2.	Μελέτες για την ενανθράκωση του $\beta-Ca_2SiO_4$ .....	50
3.4.3.	Μελέτες για την ενανθράκωση του $\gamma-Ca_2SiO_4$ .....	60
3.5.	Σύνοψη ενότητας – Συσχετίσεις με το στόχο της εργασίας .....	68
4.	Πειραματική Μεθοδολογία – Οργανολογία και διατάξεις .....	71
4.1.	Εισαγωγή .....	71
4.2.	Μεθοδολογία .....	71
4.2.1.	Μεθοδολογία σύνθεσης πολυμόρφων .....	71
4.2.2.	Μεθοδολογία Εκχύλισης σε αλκαλικά διαλύματα .....	76
4.3.	Οργανολογία.....	81
4.3.1.	Διατάξεις πειραμάτων σύνθεσης .....	81
4.3.2.	Διάταξη πειραμάτων εκχύλισης .....	81
4.3.3.	Οργανολογία αναλύσεων και χαρακτηρισμών .....	82
4.4.	Σύνοψη .....	82
5.	Σύνθεση και χαρακτηρισμός $\gamma-Ca_2SiO_4$ και $\beta-Ca_2SiO_4$ .....	83
5.1.	Εισαγωγή .....	83
5.2.	Σύνθεση $\gamma-C_2S$ .....	84

5.2.1.	Πειραματική διαδικασία σύνθεσης.....	84
5.2.2.	Αποτελέσματα σύνθεσης και χαρακτηρισμός στερεών .....	85
5.2.3.	Σύνοψη .....	86
5.3.	Σύνθεση β-C <sub>2</sub> S.....	87
5.3.1.	Πειραματική διαδικασία σύνθεσης.....	88
5.3.2.	Αποτελέσματα σύνθεσης και χαρακτηρισμός στερεών .....	89
5.3.3.	Σύνοψη .....	89
5.4.	Συμπεράσματα.....	90
6.	Εκχύλιση πολυμόρφων του C <sub>2</sub> S σε υδατικά διαλύματα Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	91
6.1.	Εισαγωγή .....	91
6.2.	Πειράματα εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S.....	92
6.2.1.	Εκχύλιση με 8% w/w Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	92
6.2.2.	Εκχύλιση με 8% NaOH .....	102
6.2.3.	Σύνοψη παρατηρήσεων πειραμάτων εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S .....	107
6.3.	Πειράματα εκχύλισης μίγματος β-C <sub>2</sub> S/γ-C <sub>2</sub> S με 8% w/w Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	108
6.3.1.	Αποτελέσματα διάλυσης Si .....	108
6.3.2.	Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων (LOI, XRD) .....	113
6.3.3.	Συμπεράσματα.....	116
6.4.	Συνολική αποτίμηση αποτελεσμάτων εκχύλισης (προτάσεις για την βελτιστοποίηση της Pedersen).....	117
7.	Συμπεράσματα και Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.....	119
7.1.	Εισαγωγή .....	119
7.2.	Συμπεράσματα.....	119
7.3.	Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας .....	120
8.	Βιβλιογραφία.....	121

## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 2.1: Το θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , σχεδιασμένο στο λογισμικό FactSage.[3].....	7
Εικόνα 2.2:Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ με τις περιοχές ισορροπίας του $\text{C}_{12}\text{A}_7$ [17].....	8
Εικόνα 2.3: Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας Høyanger που λειτουργούσε με τη Μέθοδο Pedersen.[25].....	10
Εικόνα 2.4:Διάγραμμα ροής της μεθόδου Pedersen.[3].....	11
Εικόνα 2.5:Τροποποιημένο τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η κόκκινη γραμμή δείχνει μια βέλτιστη σύσταση σκωρίας για εκχύλιση σύμφωνα με την Norsk Aluminium Co. Σε χαμηλές κι υψηλές περιεκτικότητες σε πυριτία. Η πράσινη περιοχή δείχνει τη σύσταση σκωρίας για πιθανό σχηματισμό εκχυλίσιμων φάσεων.[30] .	16
Εικόνα 2.6:Διάγραμμα XRD σκωρίας που παράχθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. ....	18
Εικόνα 2.7:Διάγραμμα XRD σκωρίας που παράχθηκε στο πιλοτικό εργοστάσιο του Αλουμινίου της Ελλάδος. ....	19
Εικόνα 2.8: Η σκωρία που παράχθηκε στο πανεπιστήμιο Aachen. [28].....	19
Εικόνα 2.9:Διάγραμμα XRD σκωρίας από αναγωγική τήξη Ελληνικού βωξίτη.[32] .....	19
Εικόνα 2.10: Σκωρίες που προκύπτουν από βωξίτες διαφορετικής σύστασης κι έχουν παραχθεί στο NTNU [33]. ....	20
Εικόνα 2.11: Διάγραμμα φάσης με σκιασμένη τη περιοχή σταθερότητας του Πυριτιομαγενίτη. [38].....	21
Εικόνα 2.12:Διάγραμμα διαλυτότητας του μπελίτη σε διαλύματα $\text{NaOH}$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το OLI. [40] .....	24
Εικόνα 2.13: Διάγραμμα διαλυτότητας του μπελίτη σε διαλύματα $\text{NaOH-NaAl(OH)}_4$ , με $4\text{M NaOH}$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το OLI. [40].....	24
Εικόνα 2.14:Διάγραμμα διαλυτότητας του μπελίτη σε διαλύματα $\text{NaOH-NaAl(OH)}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , με $0.4\text{M NaOH}$ και $0.4\text{M Al(OH)}_3$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το OLI. [40].....	24
Εικόνα 2.15: Αποτελέσματα εκχύλισης του περιεχόμενου $\text{Si}$ της σκωρίας για διάφορους λόγους $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{carbonate})}:\text{Na}_2\text{O}_{(\text{caustic})}$ , από 100% ως 50%.[30] .....	27

Εικόνα 3.1: Διμερές διάγραμμα φάσεων του συστήματος CaO-SiO <sub>2</sub> ([41], τροποποιημένο από τον ίδιο τον συγγραφέα).....	30
Εικόνα 3.2: Μετασχηματισμοί φάσεων του C <sub>2</sub> S. [1-3].....	31
Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της δομής των β-C <sub>2</sub> S και γ-C <sub>2</sub> S στη σειρά. [2].....	32
Εικόνα 3.4: Επίδραση προσθήκης B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> σε σκωρία που περιέχει C <sub>2</sub> S. Αριστερά: Η ακτέργαστη σκωρία περιέχει σπασμένους κόκκους γ-C <sub>2</sub> S κι αποσυντίθεται κατά τη ψύξη. Δεξιά: Η κατεργασμένη σκωρία περιέχει σταθερό β-C <sub>2</sub> S και δεν αποσυντίθεται. Οι απεικονίσεις έγιναν με EPMA-WDS. [49].....	35
Εικόνα 3.5: Μικρογραφίες PCC από SEM, (A) ασβεστίτης, (B) βατερίτης, (C) αραγωνίτης. [4].....	44
Εικόνα 3.6: Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τη σύνθεση PCC μέσω ενανθράκωσης. [4]...	45
Εικόνα 3.7: Διάγραμμα ροής της διεργασίας παρασκευής χαρτοπολτού (kraft pulping method). [75] .....	46
Εικόνα 3.8: Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τη σύνθεση PCC μέσω καυστικοποίησης. [4] .....	48
Εικόνα 3.9: Αποτελέσματα QXRD. [8].....	54
Εικόνα 3.10 Αλλαγές στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του ασβεστίτη σε συνάρτηση με τον χρόνο ενανθράκωσης. Παρουσιάζονται κι απεικονίσεις του τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων ανά περίοδο ενανθράκωσης. [8].....	55
Εικόνα 3.11: Εικόνες από το SEM με τη μορφολογία του ασβεστίτη σε χρόνους 3 min και 2 h. [8] .....	55
Εικόνα 3.12: Διαγράμματα XRD του ασβεστίτη και του β-C <sub>2</sub> S, πριν και μετά την ενανθράκωση. [6] .....	56
Εικόνα 3.13: Απεικόνιση SEM ενανθρακωμένης δομής β-C <sub>2</sub> S με κατανομή φάσεων και στοιχείων (A: μερικώς ή μη αντιδράσαν β-C <sub>2</sub> S, B: silica gels, C: calcite). [6] .....	56
Εικόνα 3.14: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD του β-C <sub>2</sub> S των Fang et al [66] .....	57
Εικόνα 3.15: Μορφολογικές μεταβολές στο παραγόμενο C-S-H συναρτήσει του χρόνου ενανθράκωσης. Οι εικόνες είναι από SEM. [8].....	58
Εικόνα 3.16: Σχηματική απεικόνιση των φάσεων κατά αντιστοιχία με την Εικόνα 3.13 (A: μερικώς ή μη αντιδράσαν β-C <sub>2</sub> S, B: silica gels, C: calcite). [6].....	58
Εικόνα 3.17: Απεικόνιση της δομής β-C <sub>2</sub> S μετά από ενανθράκωση με SEM. (a) SE (b) BSE. (P: Πόροι, C: CaCO <sub>3</sub> , S: Ca-Silica gel, U: Μη αντιδράσαν β-C <sub>2</sub> S) [18] .....	59
Εικόνα 3.18: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N <sub>2</sub> . [6].....	59
Εικόνα 3.19: Διάγραμμα κατανομής πόρων πριν και μετά την ενανθράκωση. [6].....	60

Εικόνα 3.20:Φωτογραφία SEM του $\gamma$ -C <sub>2</sub> S μετά την ενανθράκωση. [78].....	63
Εικόνα 3.21 : Διαγράμματα XRD ανά θερμοκρασία ενανθράκωσης και ραβδόγραμμα με την κατανομή των προϊόντων της ανά θερμοκρασία και χρονική διάρκεια. [7].....	64
Εικόνα 3.22:Φωτογραφία SEM μετά από ενανθράκωση $\gamma$ -C <sub>2</sub> S στους 0°C για 24h,με εμφανείς τους κύβους ασβεστίτη.[7].....	64
Εικόνα 3.23: Φωτογραφία SEM μετά από ενανθράκωση $\gamma$ -C <sub>2</sub> S στους 80°C για 24h,με εμφανείς τις βελόνες αραγωνίτη. [7].....	64
Εικόνα 3.24: Απεικόνιση της δομής $\gamma$ -C <sub>2</sub> S μετά από ενανθράκωση με SEM. (a) SE (b) BSE. (P:Πόροι,C:CaCO <sub>3</sub> ,S:Ca-Silica gel,U:Μη αντιδράσαν $\gamma$ -C <sub>2</sub> S) [5] .....	65
Εικόνα 3.25: Φωτογραφία SEM με τον σχηματισμό βελονοειδούς C-S-H στην επιφάνεια του $\gamma$ -C <sub>2</sub> S μετά από 24h ενανθράκωσης. [5] .....	65
Εικόνα 3.26: Κατανομή μεγέθους πόρων $\beta$ -C <sub>2</sub> S, $\gamma$ -C <sub>2</sub> S μετά την ενανθράκωση. [66].....	66
Εικόνα 3.27: Κατανομή πορώδους ανά θερμοκρασία ενανθράκωσης 24 h. [7].....	67
Εικόνα 3.28: Ραβδόγραμμα πορώδους με το βάθος ενανθράκωσης σε συμπυκνωμένα δείγματα $\gamma$ -C <sub>2</sub> S σε διαφορετικές θερμοκρασίες (24 h, 20 nm διάμετρος) [18].....	67
Εικόνα 4.1:Διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικού σταδίου .....	72
Εικόνα 4.2: Διάγραμμα ροής για τα πειράματα εκχύλισης. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν ενέργειες που θεωρήθηκαν προαιρετικές και δεν πραγματοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία. ....	77
Εικόνα 5.1:Διάγραμμα XRD του Ca(OH) <sub>2</sub> . ....	83
Εικόνα 5.2:Διάγραμμα XRD Sea Sand. ....	84
Εικόνα 5.3:Διάγραμμα XRD τελικού δείγματος $\gamma$ -C <sub>2</sub> S.....	86
Εικόνα 5.4:Διάγραμμα QXRD τελικού $\gamma$ -C <sub>2</sub> S.....	86
Εικόνα 5.5: Μέση τιμή για τρεις αναλύσεις κοκκομετρίας του παραγόμενου $\gamma$ -C <sub>2</sub> S .....	86
Εικόνα 5.6: Διάγραμμα XRD τελικού δείγματος μίγματος $\beta$ - και $\gamma$ -C <sub>2</sub> S.....	89
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα QXRD τελικού δείγματος μίγματος $\beta$ - και $\gamma$ -C <sub>2</sub> S.....	89
Εικόνα 6.1:Κινητικές καμπύλες % ανάκτησης Si από την εκχύλιση $\gamma$ -C <sub>2</sub> S με διάλυμα Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....	94
Εικόνα 6.2: Διάγραμμα XRD υπολείμματος πειράματος 40°C. ....	96
Εικόνα 6.3: Διάγραμμα XRD υπολείμματος πειράματος 60°C. ....	96
Εικόνα 6.4: Διάγραμμα XRD υπολείμματος πειράματος 95°C. ....	96
Εικόνα 6.5: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 40°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίδραση και φαίνεται στα ανώτερα επίπεδα.....	99

Εικόνα 6.6: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 40°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που έχει πραγματοποιηθεί σχεδόν πλήρης αντίδραση. Οι περιοχές που έχουν αντιδράσει βρίσκονται στα κατώτερα επίπεδα, στα όρια των κόκκων. ....	99
Εικόνα 6.7: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 60°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίδραση και φαίνεται στα ανώτερα επίπεδα.....	99
Εικόνα 6.8: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 60°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που έχει πραγματοποιηθεί σχεδόν πλήρης αντίδραση. Οι περιοχές που έχουν αντιδράσει βρίσκονται στα κατώτερα επίπεδα, στα όρια των κόκκων. ....	99
Εικόνα 6.9: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 95°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που δεν έχει πραγματοποιηθεί πλήρης αντίδραση και φαίνεται στα ανώτερα επίπεδα.....	99
Εικόνα 6.10: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 95°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που έχει πραγματοποιηθεί πλήρης αντίδραση. Οι περιοχές που έχουν αντιδράσει βρίσκονται στα κατώτερα επίπεδα, στα όρια των κόκκων. ....	99
Εικόνα 6.11: Φωτογραφία ενός πλήρως εξαλλοιωμένου κόκκου μετά από εκχύλιση στους 95°C. Είναι εμφανής η ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων αραγωνίτη. ....	100
Εικόνα 6.12: Τα εικονογραφημένα αποτελέσματα (μέσος όρος τιμών δύο σειρών) πειραμάτων με NaOH για κάθε θερμοκρασία και στιγμή δειγματοληψίας. ....	104
Εικόνα 6.13: Διάγραμμα XRD κατάλοιπου εκχύλισης 40°C με NaOH. ....	105
Εικόνα 6.14: Διάγραμμα XRD κατάλοιπου εκχύλισης 60°C με NaOH. ....	106
Εικόνα 6.15: Διάγραμμα XRD κατάλοιπου εκχύλισης 95°C με NaOH. ....	106
Εικόνα 6.16: Διάγραμμα με τα αποτελέσματα εκχύλισης του μίγματος β-γ-C <sub>2</sub> S με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Τα σημεία έχουν τη μέση τιμή των αποτελεσμάτων εξαγωγής από δύο επαναλήψεις πειραμάτων. ....	110
Εικόνα 6.17: Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης στους 40°C για το γ-C <sub>2</sub> S με το μίγμα 62.5% β-32.5%γ-. ....	111
Εικόνα 6.18: Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης στους 60°C για το γ-C <sub>2</sub> S με το 62.5% β-32.5%γ-. ....	111
Εικόνα 6.19: Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης στους 95°C για το γ-C <sub>2</sub> S με το 62.5% β-32.5%γ-. ....	112
Εικόνα 6.20: Διάγραμμα XRD υπολείμματος εκχύλισης του μίγματος β-/γ-C <sub>2</sub> S μετά από εκχύλιση με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> στους 40°C. ....	113



Εικόνα 6.21: Διάγραμμα XRD υπολείμματος εκχύλισης του β-/γ-C <sub>2</sub> S μετά από εκχύλιση με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> στους 60°C.....	114
Εικόνα 6.22: Διάγραμμα XRD υπολείμματος εκχύλισης του β-/γ-C <sub>2</sub> S μετά από εκχύλιση με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> στους 95°C.....	114

## Λίστα πινάκων

Πίνακας 2.1 Πίνακας με τη σύσταση του κλίνκερ που εκχυλίστηκε στην έρευνα των Chen et al. [39].....	22
Πίνακας 2.2: Πίνακας με τις συνθήκες και τα αποτελέσματα της έρευνας των Chen et al. [39] .....	23
Πίνακας 2.3: Οι συνθήκες και τα αποτελέσματα της έρευνας των Sun et al. [31]. .....	26
Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα διάλυσης SiO <sub>2</sub> μετά από εκχύλιση της συνθετικής σκωρίας και του καθαρού γ-C <sub>2</sub> S.....	26
Πίνακας 3.1: Κρυσταλλικά χαρακτηριστικά πολυμόρφων C <sub>2</sub> S.....	31
Πίνακας 3.2: Φυσικές Ιδιότητες τω β-C <sub>2</sub> S και γ-C <sub>2</sub> S.....	33
Πίνακας 3.3: Φυσικές ιδιότητες πολυμόρφων ανθρακικού ασβεστίου. ....	43
Πίνακας 3.4: Ορυκτολογικές ιδιότητες πολυμόρφων ανθρακικού ασβεστίου.....	43
Πίνακας 3.5: Βέλτιστες συνθήκες εμφάνισης του κάθε πολυμόρφου ως PCC με τη μέθοδο καυστικοποίησης. ....	47
Πίνακας 3.6:Βασικά στοιχεία κι αποτελέσματα από τις έρευνες για την ενανθράκωση του β-C <sub>2</sub> S.....	52
Πίνακας 3.7: Βασικά στοιχεία κι αποτελέσματα από τις έρευνες για την ενανθράκωση του γ-C <sub>2</sub> S.....	62
Πίνακας 6.1:Συνθήκες πειραμάτων εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S και μίγματος β-C <sub>2</sub> S/γ-C <sub>2</sub> S με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .....	92
Πίνακας 6.2:Συνθήκες πειραμάτων εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S με NaOH. ....	92
Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	93
Πίνακας 6.4: Πίνακας με τα αποτελέσματα δοκιμής πύρωσης για τα κατάλοιπα των πειραμάτων εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	95
Πίνακας 6.5:Αποτελέσματα αναλύσεων QXRD των υπολειμμάτων εκχύλισης.....	97
Πίνακας 6.6: Εκτιμώμενη σύσταση PLS, εκφρασμένη ως συγκέντρωση χημικών ειδών και ισοδύναμων νατριούχων ενώσεων. ....	101
Πίνακας 6.7:Αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης γ-C <sub>2</sub> S με NaOH . ....	103
Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης μίγματος β-C <sub>2</sub> S/γ-C <sub>2</sub> S με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .....	109
Πίνακας 6.9: Πίνακας με τα αποτελέσματα δοκιμής πύρωσης για τα κατάλοιπα των πειραμάτων εκχύλισης μίγματος β-C <sub>2</sub> S/γ-C <sub>2</sub> S με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	113
Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα αναλύσεων QXRD των υπολειμμάτων εκχύλισης.....	115

Πίνακας 6.11: Εκτιμώμενη σύσταση PLS, εκφρασμένη ως συγκέντρωση χημικών ειδών και ισοδύναμων νατριούχων ενώσεων. ....	116
---	-----

# 1. Εισαγωγή

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της εκχύλισης πυριτίου (Si) από πολύμορφα του ορθοπυριτικού ασβεστίου (ή εναλλακτικά πυριτικού διασβεστίου) (dicalcium silicate,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ή  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ή  $\text{C}_2\text{S}^1$ ) σε υδατικά διαλύματα ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Το  $\text{C}_2\text{S}$  είναι η κύρια φάση του πυριτίου που εμφανίζεται σε εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) που στηρίζονται στη σύνθεση ασβεστοαργιλικών και ασβεστοπυριτικών ενώσεων από εναλλακτικές αργιλικές πρώτες ύλες (πχ., από σιδηρούχους ή πυριτιούχους βωξίτες, αργιλοπυριτικά ορυκτά, τέφρες πλούσιες σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κτλ.). Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων αποτελούν η Μέθοδος Pedersen (Pedersen Process), η μέθοδος επίτηξης με ασβεστία (Lime Sinter Process) κ.α.. Το αργίλιο (Al) που βρίσκεται στις ασβεστοαργιλικές ενώσεις εκχυλίζεται σε υδατικά διαλύματα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Το παραγόμενο διάλυμα αργιλικού νατρίου διαχωρίζεται από το ασβεστόυχο υπόλειμμα της εκχύλισης και ακολούθως, το περιεχόμενο Al καταβυθίζεται με τη μορφή υδροξειδίου του αργιλίου ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) σε ένα στάδιο εξουδετέρωσης με αέριο διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Η συνδιάλυση του Si στο στάδιο της εκχύλισης είναι ένα από τα σημαντικότερα τεχνικά εμπόδια των μεθόδων αυτών διαχρονικά και οι κύριοι τρόποι αντιμετώπισης του είναι, είτε η ελάττωση της αναλογίας στερεών/διαλύματος στο στάδιο της εκχύλισης, ή ο σχεδιασμός και υλοποίηση ενός σταδίου αποπυριτίωσης πριν το στάδιο της καταβύθισης. Σημειώνεται ότι και με τις δύο ανωτέρω τεχνικές λύσεις, τα κόστη επένδυσης και λειτουργίας της μεταλλουργικής μονάδας αυξάνονται.

Στις εναλλακτικές μεθόδους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, το Si βρίσκεται συνήθως με τη μορφή των δύο πολυμόρφων του  $\text{C}_2\text{S}$  που είναι σταθερά σε θερμοκρασίες κάτω από τους  $650^\circ\text{C}$ , το  $\beta$ - και το  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Τα πολύμορφα αυτά παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες και είναι γνωστό από τη χημεία της ενυδάτωσης του τσιμέντου ότι παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά στη υδατική τους χημεία. Συνεπώς, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να εξεταστεί η συμπεριφορά των πολυμόρφων αυτών σε υδατικά διαλύματα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και, ιδιαίτερα, να σημειωθεί, αν υπάρχει, διαφορά στην ταχύτητα ή/και την έκταση της διάλυσης του Si από αυτά στις ίδιες υδρομεταλλουργικές συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο, θα καταστεί δυνατό:

---

<sup>1</sup> Τρόπος γραφής του πυριτικού διασβεστίου σύμφωνα με την σημειογραφία της χημείας του τσιμέντου. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτής της σημειογραφίας ορίζεται ότι  $\text{CaO}=\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2=\text{S}$  και, κατά συνέπεια, το πυριτικό διασβέστιο που σχηματίζεται με την αναλογία  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  αναγράφεται  $\text{C}_2\text{S}$ .

1. Να βελτιστοποιηθεί ο σχεδιασμός του πυρομεταλλουργικού σταδίου σύνθεσης των ασβεστοαργιλικών και ασβεστοπυριτικών ενώσεων, ώστε να μεγιστοποιείται η ποσότητα του λιγότερο διαλυτού (αν υπάρχει) πολυμόρφου του  $C_2S$ .
2. Να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω το στάδιο της εκχύλισης, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνδιάλυση του Si από το  $C_2S$ .

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, η παρούσα εργασία αναπτύσσεται σύμφωνα με τα δύο αυτά στάδια: της πυρομεταλλουργικής σύνθεσης και της υδρομεταλλουργικής εκχύλισης. Πιο συγκεκριμένα, επιχειρήθηκε η σύνθεση των δύο πολυμόρφων του  $C_2S$  από καθαρά μίγματα οξειδίων του ασβεστίου ( $CaO$ ) και του πυριτίου ( $SiO_2$ ). Στη συνέχεια, μελετάται και συγκρίνεται η διαλυτότητα του περιεχόμενου Si στα πολυμορφα  $\beta$ -  $C_2S$  και  $\gamma$ -  $C_2S$ , σε πειράματα εκχύλισης υπό ανάδευση με θερμό διάλυμα  $Na_2CO_3$ . Όλες οι ανωτέρω πειραματικές δοκιμές που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών (ΣΜΜΜ) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ).

Ως προς το περιεχόμενο της παρούσας αναφοράς, αποτελείται από δύο μέρη: μια βιβλιογραφική ανασκόπηση για το θέμα της εργασίας και την αναφορά των πειραματικών εργασιών και αποτελεσμάτων. Το βιβλιογραφικό τμήμα περιλαμβάνει τις πληροφορίες που οδήγησαν στη διαμόρφωση του ερευνητικού θέματος και οι οποίες, επιπλέον, είναι απαραίτητες για την ανάλυση των επιμέρους θεμάτων που σχετίζονται με αυτό. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται, αρχικά (Κεφάλαιο 2), το ζήτημα της συνδιάλυσης του Si κατά την εκχύλιση του Al από ασβεστοαργιλικές σκωρίες. Η παρουσία του διαλυμένου Si κατά την κατεργασία αυτών των σκωριών αποτελεί βασικό πρόβλημα τόσο στην παραδοσιακή μέθοδο Pedersen, όσο και στην εκσυγχρονισμένη μέθοδο εκχύλισης που αναπτύσσει το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ την τελευταία δεκαετία. Οι μέθοδοι αυτές αναλύονται με στόχο την ανάδειξη του προβλήματος. Το πρόβλημα αυτό μελετάται στο θεμελιώδες και πιο απλό χημικό σύστημα στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

Ακολούθως, η βιβλιογραφική ανασκόπηση εστιάζει στις ιδιότητες των πολυμόρφων  $\beta$ -  $C_2S$  και  $\gamma$ - $C_2S$  (Κεφάλαιο 3). Πιο ειδικά, παρουσιάζονται οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών και στη συνέχεια δίνεται έμφαση στην χημεία της ενυδάτωσης (hydration) και ενανθράκωσης τους (carbonation). Τα φαινόμενα αυτά συνδέονται άμεσα με την υδρομεταλλουργική μελέτη που αποτελεί αντικείμενο της εργασίας καθώς, από τη φύση της, η εκχύλιση γίνεται σε υδατικό μέσο και μια εκ των κύριων δράσεων αυτής είναι ο

σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου εξαιτίας της αντίδρασης των ανθρακικών ιόντων που προέρχονται από το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  με το  $\text{Ca}$  του  $\text{C}_2\text{S}$ . Η ανασκόπηση αυτή αξιοποιείται για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του πυριτίου και των κρυσταλλικών φάσεων του  $\text{CaCO}_3$  στη διεργασία της εκχύλισης με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει τα Κεφάλαια 4 έως 7. Αναλυτικότερα, στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθείται στα πειράματα καθώς και πληροφορίες για τις πρώτες ύλες, τα αναλυτικά όργανα και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπεραίωση της εργασίας. Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται εκτενώς η διαδικασία που ακολουθείται στο εργαστήριο για την σύνθεση των δύο πολυμόρφων αλλά και για τον χαρακτηρισμό τους. Αντίστοιχα, στο Κεφάλαιο 6 περιγράφονται τα πειράματα εκχύλισης και σχολιάζονται τα αποτελέσματά τους. Στο Κεφάλαιο 7 συνοψίζονται τα συμπεράσματα που εξάγονται από την εργασία και προτείνονται μελλοντικά ερευνητικά θέματα.

## Θεωρητικό Μέρος

## 2. Εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών σε διαλύματα $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – Βασικές αρχές, μεταλλουργικοί μηχανισμοί και η συμπεριφορά του Si

### 2.1. Εισαγωγή

Το αλουμίνιο (αργίλιο, Al) χαρακτηρίζεται ως καίριο υλικό για μια σειρά κρίσιμων για την ενεργειακή μετάβαση τεχνολογιών, π.χ. σε κράματα για τη κατασκευή ελαφρών οχημάτων, στις τεχνολογίες μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική κ.α. Για το λόγο αυτό, η ζήτηση για Al αναμένεται να αυξηθεί τις επόμενες δεκαετίες. Οι Svendrup et al.[9] στη μελέτη τους για τη μακροπρόθεσμη ανάπτυξη της αγοράς αλουμινίου πρότειναν ότι η πρωτογενής παραγωγή θα φτάσει στο μέγιστο τις επόμενες δεκαετίες.

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου επιτυγχάνεται με το συνδυασμό δύο μεταλλουργικών διαδικασιών: (α) της μεθόδου Bayer, η οποία διυλίζει βωξίτη σε αλουμίνα μεταλλουργικής ποιότητας (metallurgical grade  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MG- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και (β) της διαδικασίας Hall-Héroult, η οποία παράγει μεταλλικό αλουμίνιο με ηλεκτρολυτική αναγωγή της αλουμίνας σε λουτρό κρυόλιθου. Η βιωσιμότητα και των δύο αυτών διαδικασιών και ολόκληρης της αλυσίδας εφοδιασμού πρωτογενούς αλουμινίου είναι αμφίβολη.

Όσον αφορά τη συμβολή στις εκπομπές  $\text{CO}_2$ , σύμφωνα με την πιο πρόσφατη ανάλυση του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας (IEA), η παραγωγή αλουμινίου, με τις τρέχουσες τεχνολογίες αιχμής, αποτελεί σημαντική πηγή  $\text{CO}_2$ , αντιπροσωπεύοντας περίπου 270 Mt άμεσων εκπομπών για το 2022[10]. Αυτό αντιστοιχεί περίπου στο 3% των παγκόσμιων άμεσων βιομηχανικών εκπομπών  $\text{CO}_2$ . Αν και η πλειονότητα αυτών των εκπομπών αποδίδεται στην ηλεκτρολυτική αναγωγή της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , οι ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου Bayer είναι περίπου 12.8 MJ/kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και οι αντίστοιχες εκπομπές  $\text{CO}_2$  είναι περίπου 0.83 kg  $\text{CO}_2$ /kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11].

Όσον αφορά τη βιωσιμότητα της αλυσίδας εφοδιασμού πρωτογενούς αλουμινίου, ο ανελαστικός χαρακτήρας της γίνεται όλο και πιο εμφανής τα τελευταία χρόνια. Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την προμήθεια βωξίτη. Συγκεκριμένα, μόνο οι υψηλής ποιότητας βωξίτες με αναλογία μάζας  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  τουλάχιστον 7 είναι κατάλληλοι για τη διαδικασία Bayer. Τα αποθέματα βωξιτών αυτής της ποιότητας βρίσκονται σε συγκεκριμένες γεωγραφικές περιοχές, όπως η Αυστραλία, η



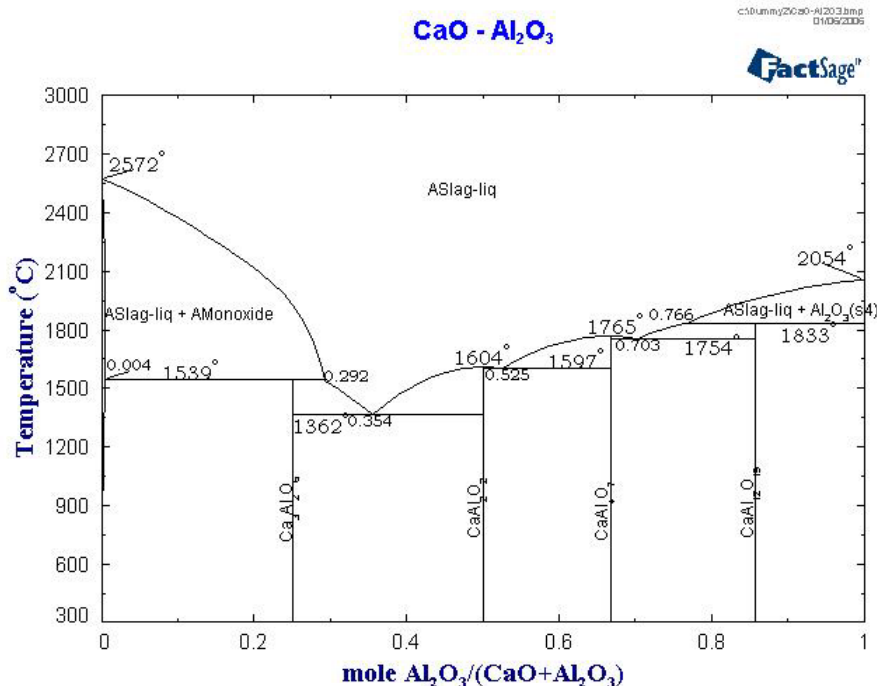
Γουινέα, η Βραζιλία, η Τζαμάικα, η Κίνα και η Ινδία [12]. Σε περίπτωση εξάντλησης των περιφερειακών πόρων ή/και αλλαγών στις εμπορικές σχέσεις και εξαρτήσεις (π.χ. λόγω γεωπολιτικών, οικονομικών ή κοινωνικών παραγόντων), ολόκληρη η αλυσίδα εφοδιασμού του πρωτογενούς αλουμινίου θα διαταραχθεί. Για το λόγο αυτό, η ΕΕ [13], οι ΗΠΑ [14] και ο Καναδάς [15] έχουν χαρακτηρίσει το βωξίτη ή/και το αλουμίνιο ως κρίσιμες πρώτες ύλες. Τέλος, εστιάζοντας ειδικά στην κατεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer, εγείρονται πρόσθετες ανησυχίες για τη βιωσιμότητα της λόγω της απόθεσης των στερεών αποβλήτων αυτής. Τα κατάλοιπα βωξίτη (Bauxite Residue, BR), το στερεό υπόλειμμα που παραμένει μετά την υπό πίεση εκχύλιση του βωξίτη, είναι ένα από τα πιο πιεστικά προβλήματα της βιομηχανίας αλουμινίου. Περίπου 0,8-1,5 τόνοι BR παράγονται ανά 1 τόνο  $Al_2O_3$  που παράγεται στη μέθοδο Bayer[16]

Εξαιτίας του περιβάλλοντος που διαμορφώνουν οι ανωτέρω συνθήκες, η μελέτη για εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής  $Al_2O_3$ , που θα είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον και σε συμφωνία με τις επιταγές της κυκλικής οικονομίας έχει αυξηθεί την τελευταία δεκαετία στην ΕΕ. Μία από τις μεθόδους που μελετάται εκ νέου είναι και η μεταλλουργική μέθοδος Pedersen. Πρόκειται για μια μέθοδο που εφαρμόζεται κυρίως σε βωξιτικού τύπου πρώτες ύλες και προάγει την ολιστική αξιοποίηση τους με την ταυτόχρονη παραγωγή χυτοσιδήρου και αλουμίνιας. Η παραγωγή αλουμίνιας γίνεται μέσω της εκχύλισης της ασβεστοαργιλικής σκωρίας σε διαλύματα  $Na_2CO_3$ , που είναι το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής χυτοσιδήρου. Το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, σε συνεργασία με άλλα Ευρωπαϊκά πανεπιστήμια αλλά και με τη βιομηχανία, στο πλαίσιο διεθνών ερευνητικών προγραμμάτων επιχειρεί να αναπτύξει μια εξελιγμένη μέθοδο κατεργασίας των σκωριών αυτών, εξελίσσοντας και βελτιστοποιώντας την παραδοσιακή μέθοδο Pedersen. Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναγνώριση των πρώτων υλών (ασβεστοαργιλικές σκωρίες) και ανάλυση της μεθόδου Pedersen εστιάζοντας στο πρόβλημα εκχύλισης του Si κατά το υδρομεταλλουργικό στάδιο.

## **2.2. Ασβεστοαργιλικές σκωρίες – Θεμελιώδεις έννοιες και μεταλλουργική χρήση**

Ο κατάλληλος προσδιορισμός των ασβεστοαργιλικών σκωριών (Calcium Aluminate slags) ως μεταλλουργικές πρώτες ύλες και των μεθόδων μεταλλουργικής τους επεξεργασίας, προϋποθέτουν την αναγνώριση των φάσεων από τις οποίες αποτελούνται, με κυριότερες τις ασβεστοαργιλικές ενώσεις. Στις ασβεστοαργιλικές σκωρίες, ανάλογα με την κατά βάρος

περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$  της πρώτης ύλης, εμφανίζονται και ασβεστοπυριτικές ενώσεις, με κύρια το  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ), για το οποίο θα γίνει εκτενής αναφορά στο Κεφάλαιο 3. Εστιάζοντας στις ασβεστοαργλικές ενώσεις, αυτές είναι τα μικτά οξειδία που αποτελούν συνδυασμούς των χημικών στοιχείων Ca, Al, O. Τα οξειδία αυτά ακολουθούν τη γενική μορφή  $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$  με τους συντελεστές x,y (και τον λόγο x/y) να εξαρτώνται από τη μοριακή αναλογία των δύο οξειδίων στη φάση, όπως φαίνεται κι από το θερμοδυναμικό διμερές διάγραμμα φάσεων του συστήματος  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Εικόνα 2.1).

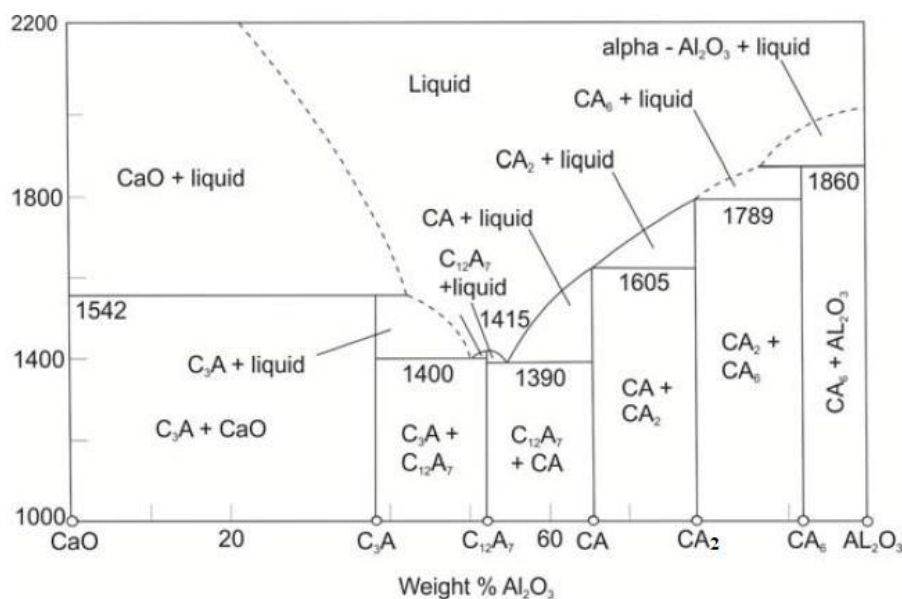


Εικόνα 2.1: Το θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , σχεδιασμένο στο λογισμικό FactSage.[3]

Χαρακτηριστική ιδιότητα των ασβεστοαργλικών ενώσεων είναι ότι αποτελούν υδραυλικές ενώσεις, δηλαδή μετέχουν σε αντιδράσεις ενυδάτωσης όταν έρχονται σε επαφή με νερό ή υδατικά διαλύματα [17]. Στην παραγωγή των τσιμέντων, μάλιστα, η ποσότητά τους (κυρίως των  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}^2$ ) είναι ελεγχόμενη, καθώς επηρεάζουν τη ταχύτητα των αντιδράσεων ενυδάτωσης και τελικά τον χρόνο πήξης. Βάσει του διαγράμματος της Εικόνας 2.1, οι σχηματιζόμενες, θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις στο σύστημα, με φθίνοντα λόγο (x/y) (και τελικά περιεκτικότητα σε CaO) είναι :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ή  $\text{C}_3\text{A}$ ),  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ή  $\text{CA}$  ή κροτίτης),  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ή  $\text{CA}_2$ ) και  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  ή  $\text{CA}_6$ ).[3]

<sup>2</sup>Υπενθυμίζεται ότι ο συγκεκριμένος τρόπος γραφής προέρχεται από την σημειογραφία της χημείας του τσιμέντου. Σύμφωνα με τις κανόνες της της σημειογραφίας ορίζεται ότι  $\text{CaO}=\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2=\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$ . Κατά συνέπεια, το  $\text{C}_3\text{A}$  αντιστοιχεί στην ένωση  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  και το  $\text{C}_4\text{AF}=4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Μια ακόμα ασβεστοαργλική ένωση, που θερμοδυναμικά δεν είναι σταθερή στο άνυδρο σύστημα  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , αλλά είναι σημαντική για τις εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που μελετώνται και εμφανίζεται στη πράξη σε μεταλλουργικές σκωρίες, είναι το  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ή  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Το φυσικό ορυκτό που αντιστοιχεί σε αυτή την ένωση ονομάζεται μαγενίτης, αν κι η πραγματική του στοιχειομετρία αποκλίνει από αυτή του γενικού χημικού του τύπου. Η φάση του  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  σχηματίζεται στη περιοχή μεταξύ του  $\text{C}_3\text{A}$  και του  $\text{CA}$ , όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικόνας 2.2. [3, 17-20]



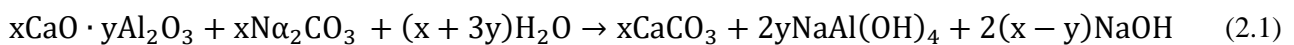
Εικόνα 2.2: Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  με τις περιοχές ισορροπίας του  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  [17].

Όπως προαναφέρθηκε, οι ασβεστοαργλικές ενώσεις συνδέονται άμεσα με τις αλκαλικές μεθόδους παραγωγής αλουμίνας. Γενικότερα, για την παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας έχουν προτιμηθεί οι αλκαλικές μέθοδοι που παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η εκλεκτικότητα στην εκχύλιση του  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , το χαμηλότερο κόστος εξοπλισμού και διαχείρισης απορριμμάτων σε σχέση με τις όξινες κ.α. Φυσικά η κυρίαρχη αλκαλική μέθοδος είναι η Bayer. Άλλες μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί είναι η μέθοδος επιτήγματος ασβέστη (Lime Sinter Method), η μέθοδος επιτήγματος ασβέστη - ανθρακικού νατρίου (Lime - Soda Sinter Method) αλλά και η μέθοδος Pedersen. Αξίζει να γίνει μια περιεκτική περιγραφή των μεθόδων στο κεφάλαιο αυτό, ενώ η Pedersen θα αναπτυχθεί αναλυτικότερα στην ενότητα 2.3.

Στη μέθοδο επιτήγματος ασβέστη χρησιμοποιείται μόνο ασβέστης, ενώ στη μέθοδο επιτήγματος ασβέστη - ανθρακικού νατρίου χρησιμοποιείται μαζί με τον ασβέστη και ανθρακική σόδα. Οι δύο μέθοδοι επιτήγματος έχουν κοινή εφαρμογή, αλλά με διαφορετικά

επί μέρους βήματα και συνθήκες. Αρχικά, κοινά χαρακτηριστικά και των δύο είναι η εφαρμογή σε πρώτες ύλες υψηλής περιεκτικότητας σε SiO<sub>2</sub>, όπως οι άργιλοι, χρησιμοποιώντας το CaO για τη δέσμευσή του σε ασβεστοπυριτικές ενώσεις. Κοινή ενέργεια αποτελεί ο σχηματισμός πυροσυσσωμάτων για τη δέσμευση της αλουμίνας, στη μεν Lime Sinter Method με τη μορφή ασβεστοαργιλικών ενώσεων, στη δε Lime - Soda Sinter Method με τη μορφή αργιλικού νατρίου κυρίως και δευτερευόντως ως ασβεστοαργιλικές ενώσεις. Έτσι, με τη πρώτη σχηματίζονται ασβεστοαργιλικές κι ασβεστοπυριτικές ενώσεις (όπως στη Pendersen) ενώ στη δεύτερη ασβεστοπυριτικές ενώσεις, ευδιάλυτο αργιλικό νάτριο-κύριο προϊόν και ασβεστοαργιλικές ενώσεις ως παραπροϊόντα [3, 21, 22]. Υπάρχουν κι έρευνες που εφαρμόζουν τροποποιημένες μορφές της μεθόδου επιτήγατος ασβέστη, αποτελώντας παραλλαγές της Pedersen, χρησιμοποιώντας πρώτες ύλες μικρής περιεκτικότητας σε πυρίτιο.[21]

Έχοντας αναφερθεί στις βιομηχανικές τεχνικές, από μεταλλουργικής απόψεως υπάρχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τις ασβεστοαργιλικές ενώσεις με μοριακή αναλογία  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$  με κυριότερες τις φάσεις CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>A. Το χαρακτηριστικό αυτών των φάσεων είναι η δυνατότητα χημικής προσβολής με υδατικά διαλύματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> προς παραγωγή CaCO<sub>3</sub> και διαλυμένου ένυδρου αργιλικού νατρίου (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>), όπως φαίνεται στην Εξίσωση 2.1. Μάλιστα, τα CA και C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> οδηγούν σε μεγαλύτερη ανάκτηση του Al μετά από εκχύλιση με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ενώ το C<sub>3</sub>A εκχυλίζεται σε μικρότερο βαθμό. Για αυτόν τον λόγο επιδιώκεται ο σχηματισμός των CA και C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> [20]. Αυτό μάλιστα επιβεβαιώνεται κι από την έρευνα των Chou και Burnet, με τα αποτελέσματά τους να αναδεικνύουν την καλύτερη εκχυλισιμότητα μιγμάτων που περιέχουν περισσότερο C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, κυρίως, και CA, αλλά με μικρότερη επίδραση. [21]



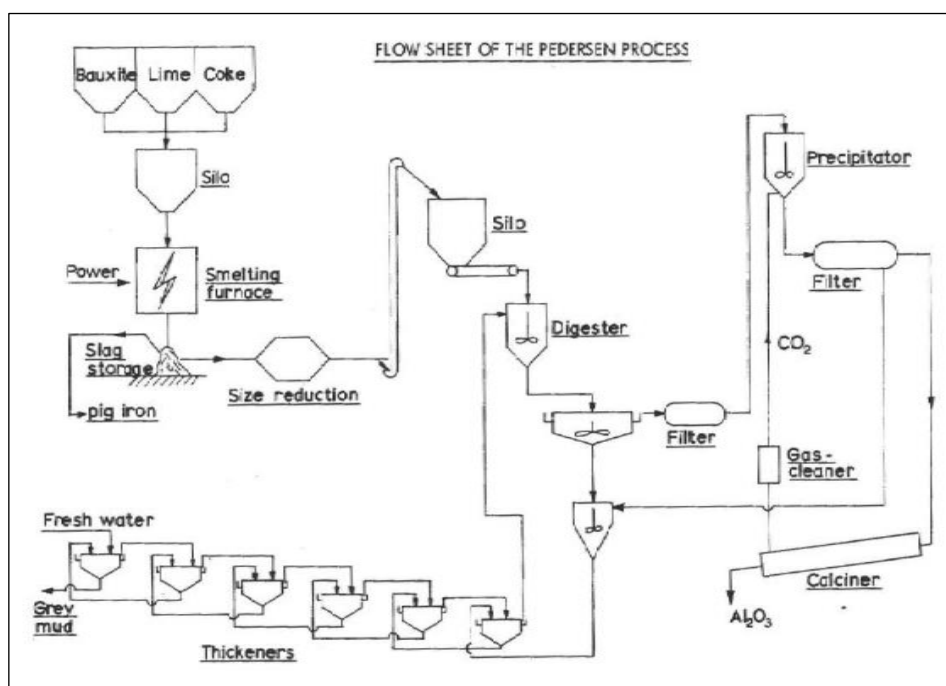
Η Εξίσωση (2.1) θεωρείται από την πλειοψηφία των ερευνητών ως η χαρακτηριστική του συστήματος κι αποτελεί τη βασική αντίδραση στο στάδιο εκχύλισης στη μέθοδο Pendersen. Ωστόσο, η μορφή της είναι απλοποιημένη και δεν περιγράφει επαρκώς τα φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο σύστημα. Υπάρχουν, βέβαια αρκετά συμπεράσματα που μπορούν να ληφθούν από αυτή για τον μηχανισμό της αντίδρασης. Αναλυτικότερα, τα ανθρακικά ιόντα (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) δεσμεύουν τα κατιόντα ασβεστίου (Ca<sup>2+</sup>) ενώ τα κατιόντα νατρίου (Na<sup>2+</sup>) διατηρούν εν διαλύσει το Al υπό τη μορφή του ένυδρου αργιλικού νατρίου (NaAl(OH)<sub>4</sub>). Επίσης, διακρίνεται ότι με στοιχειομετρική περίσσεια του CaO έναντι του

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (π.χ.  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), δηλαδή όταν στην Εξίσωση 2.1 συμβαίνει  $x > y$ , προκύπτει περίσσεια  $\text{NaOH}$ . [3]

## 2.3. Ανασκόπηση της Μεθόδου Pedersen

### 2.3.1. Η παραδοσιακή Μέθοδος Pedersen

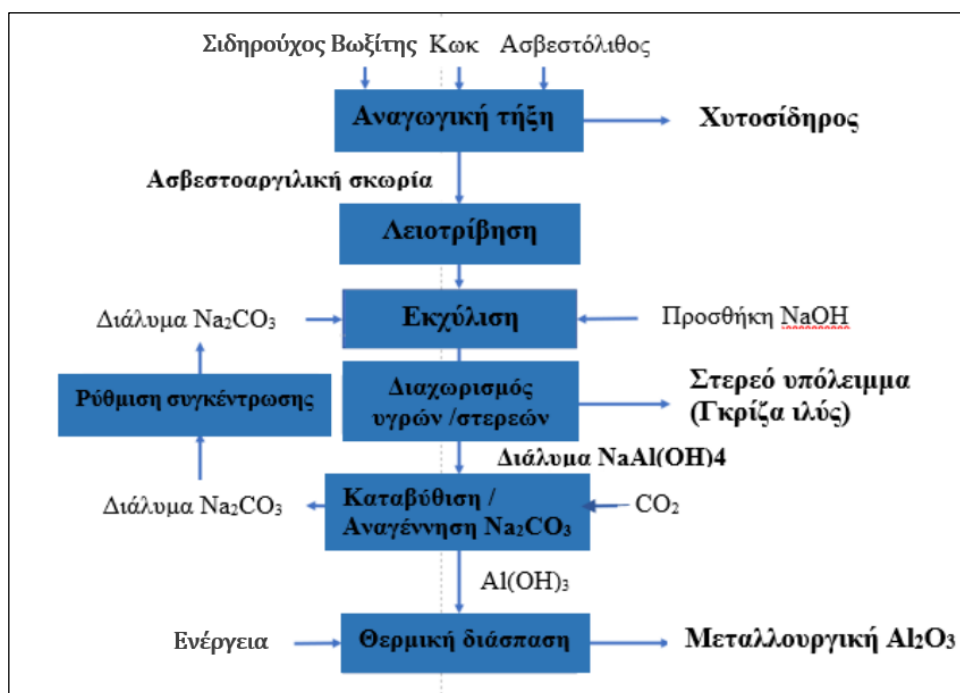
Η μέθοδος Pedersen είναι μια αλκαλική μέθοδος παραγωγής αλουμίνας, η οποία αναπτύχθηκε από τον καθηγητή-μεταλλουργό Harald Pedersen στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο Trondheim της Νορβηγίας τη δεκαετία του 1920. Οι πληροφορίες για αυτήν είναι περιορισμένες και προέρχονται κατά βάση από τις πατέντες [23, 24] που κατοχύρωσε ο ίδιος και δημοσιεύσεις για τη λειτουργία του μοναδικού εργοστασίου που την εφάρμοσε βιομηχανικά για μόλις 40 χρόνια (1928-1969) στο Høyanger της Νορβηγίας [25, 26]. Το 1969 κατεστάλη η λειτουργία του, επειδή δεν θεωρείτο οικονομικά βιώσιμη. Το διάγραμμα ροής της εφαρμογής της μεθόδου με τις εγκαταστάσεις στο εργοστάσιο παρέχεται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3: Απλοποιημένο διάγραμμα μονάδας Høyanger που λειτουργούσε με τη Μέθοδο Pedersen. [25]

Οι μοναδιαίες διεργασίες της μεθόδου Pedersen φαίνονται στο γενικευμένο διάγραμμα ροής διεργασιών στην Εικόνα 2.4. Από αυτό διακρίνεται η καινοτομία της μεθόδου η οποία έγκειται στην παραγωγή δύο κύριων προϊόντων από το βωξίτη, του χυτοσιδήρου και της ασβεστοαργιλικής σκωρίας, από την οποία εξάγεται η αλουμίνα. Αναλυτικότερα, στο πρώτο στάδιο, μίγμα ρυθμισμένης αναλογίας από κωκ (καύσιμο κι αναγωγικό μέσο), ασβέστη

(αρχικά χρησιμοποιούνταν ασβεστόλιθος) και μέταλλευμα σιδηρούχου βωξίτη (η συνηθέστερη αργιλική πρώτη ύλη) τροφοδοτούνται σε ηλεκτρική κάμινο με σκοπό την αναγωγική τήξη του μεταλλεύματος. Πραγματοποιείται ταυτόχρονα αναγωγή και τήξη του σιδήρου αλλά και παραγωγή σκωρίας. Ο διαχωρισμός τους γίνεται εύκολα από την ίδια οπή εξόδου του φούρνου. Η σκωρία αποτελείται κυρίως από ασβεστοαργιλικές φάσεις αλλά και την ασβεστοπυριτική φάση του πυριτικού διασβεστίου,  $C_2S$ . Αναφέρεται ότι, κατά μεγάλο ποσοστό, παράγεται το  $\gamma$ - πολύμορφο του  $C_2S$  που οδηγεί στην μερική αποσύνθεση (dusting) της σκωρίας λόγω διαστολής, κατά την απόψυξη (αναλυτικότερες πληροφορίες υπάρχουν στην ενότητα 3.2). Το φαινόμενο αυτό είναι επιθυμητό και μειώνει το κόστος και τον χρόνο μείωσης μεγέθους της σκωρίας πριν την εκχύλιση. [3, 25-27]



Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ροής της μεθόδου Pedersen.[3]

Το δεύτερο στάδιο της διεργασίας είναι η αλκαλική εκχύλιση της σκωρίας. Οι συνθήκες της εκχύλισης χαρακτηρίζονται ήπιες, με τη θερμοκρασία να διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα ( $\approx 40^\circ C$ ) και υπό ατμοσφαιρική πίεση. Αραιό διάλυμα ανθρακικού νατρίου ( $Na_2CO_3$ ) με μικρή ποσότητα καυστικού νατρίου ( $NaOH$ ) αποτελεί το διάλυμα εκχύλισης. Συγκεκριμένα, το  $Al$  της σκωρίας διαλύεται υπό τη μορφή του αργιλικού νατρίου και παράλληλα καταβυθίζεται  $CaCO_3$ , λόγω της αντίδρασης των ανθρακικών ιόντων με το  $Ca$  των διαφόρων φάσεων της σκωρίας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαχωρισμός στερεών/υγρών. Το στερεό υπόλειμμα ονομάζεται γκρίζα ιλύς (grey mud). Παλιότερα,

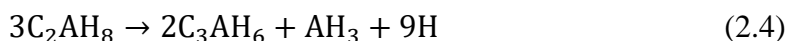
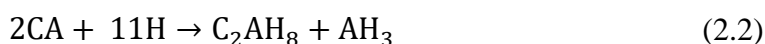
απορριπτόταν ως αδρανές, μη επικίνδυνο υλικό όμως, εξετάζεται πλέον η χρήση του και ως πρώτη ύλη για κλίνκερ τσιμέντου ή και πληρωτικό εδάφους. Στο κυοφορούν διάλυμα της εκχύλισης διοχετεύεται αέριο  $\text{CO}_2$  για να καταβυθιστεί ένυδρη αλουμίνα, ενώ ταυτόχρονα αναγεννιέται το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η ένυδρη αλουμίνα φιλτράρεται, πλένεται και πυρώνεται προς (άνυδρη) αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [3, 24]. Η πρόσφατη ανεύρεση πατεντών της βιομηχανικής μεθόδου Pedersen από το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) επιτρέπουν την εκτενέστερη ανάπτυξη του σταδίου της εκχύλισης.

### **2.3.2. Ανάλυση των παραμέτρων λειτουργίας της βιομηχανικής εφαρμογής της μεθόδου Pedersen**

Στο πλαίσιο των ερευνητικών προσπαθειών του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ για την βαθύτερη κατανόηση της βιομηχανικής εφαρμογής της μεθόδου Pedersen, ήρθαν στο φως δύο πατέντες της μεθόδου που επεξηγούν το υδρομεταλλουργικό στάδιο αυτής. Οι πατέντες αυτές γεφυρώνουν το χάσμα πληροφοριών που υπήρχε στην πατέντα της αρχικής μεθόδου και των εγγράφων της βιομηχανικής εφαρμογής. Επιπλέον, οι πληροφορίες που περιέχονται σε αυτές τις πατέντες επιβεβαιώνουν σε μεγάλο βαθμό την ανάλυση των χημικών μηχανισμών της εκχύλισης που η ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ έχει προτείνει μέσα από μια σειρά επιστημονικών δημοσιεύσεων [20, 28]. Συνεπώς, σε αυτή την ενότητα θα γίνει συνοπτική αναφορά στα κύρια στοιχεία που αναφέρονται σε κάθε μια από τις πατέντες αυτές και αυτές οι πληροφορίες θα συνδυάζονται στη συνέχεια με τα ευρήματα από τις έρευνες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ.

Σύμφωνα με τη πατέντα CH252527A [29], βασικός παράγοντας για βέλτιστη εκχύλιση είναι η διατήρηση σταθερής συγκέντρωσης του ελεύθερου  $\text{NaOH}$  από την αρχή μέχρι και το τέλος της διεργασίας. Αυτό ανάγεται στην επίτευξη αποτελεσματικής καυστικοποίησης στο διάλυμα εκχύλισης. Συνεπώς, η καυστικοποίηση αναδεικνύεται κι ως η σημαντικότερη παράμετρος, αναδεικνύοντας, ταυτόχρονα, τη σημασία της περισσειας της σκωρίας (μοριακή περίσσεια  $\text{CaO}$  έναντι του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) στο σύστημα. Συγκεκριμένα, κατά τη βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου, ο έλεγχος του περιεχόμενου  $\text{CaO}$  στη σκωρία καθορίζει και τη τελική συγκέντρωση του ελεύθερου  $\text{NaOH}$ . Αυτό επιβεβαιώνεται κι από την Εξίσωση (2.1). Η περίσσεια της σκωρίας βελτιώνει, επίσης, τις συνθήκες καθίζησης των καταλοίπων κατά τον διαχωρισμό στερεών-υγρών. Ο περιορισμός της διάλυσης του  $\text{Si}$  είναι ένας ακόμα παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν για τις συνθήκες της διεργασίας κι αποτελεί κύριο αντικείμενο μελέτης για τη παρούσα εργασία.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, παρότι αναφέρεται ότι η αλκαλικότητα, προερχόμενη από την καυστικοποίηση των ασβεστοαργιλικών ενώσεων, καθορίζει τις αντιδράσεις εκχύλισης που θα πραγματοποιηθούν στο σύστημα, οι επιμέρους μηχανισμοί καυστικοποίησης δεν αναλύονται περαιτέρω. Οι έρευνες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ έχουν οδηγήσει σε επαρκή εξήγηση του μηχανισμού αυτού, που συνδέεται άμεσα τις υδραυλικές ιδιότητες των ασβεστοαργιλικών ενώσεων [28]. Πιο συγκεκριμένα, στην επαφή τους με το νερό ή ένα υδατικό διάλυμα, οι ασβεστοαργιλικές ενώσεις της σκωρίας CA και C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ενυδατώνονται με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πυρήνων μετασταθούς C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub><sup>3</sup> (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O) που μετασχηματίζονται τελικά στην θερμοδυναμικά σταθερή φάση C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). Επιπλέον, πυρήνες του C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> μπορούν να σχηματιστούν και απ' ευθείας, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή της μετασταθούς φάσης. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται συνοπτικά από τις εξισώσεις (2.2)-(2.4) των αντιδράσεων στους 25°C.

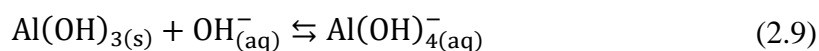
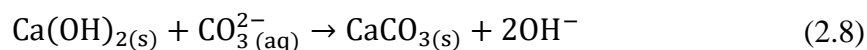
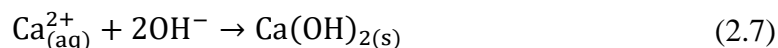
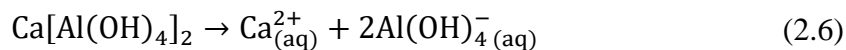
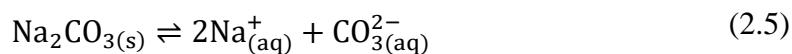


Οι παραπάνω εξισώσεις είναι ενδεικτικές ενός μηχανισμού διάλυσης και επανακαταβύθισης που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία του τσιμέντου. Μεταβαίνοντας από την περίπτωση της αντίδρασης με καθαρό H<sub>2</sub>O στην περίπτωση αντίδρασης με διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, οι πιθανές χημικές δράσεις εμπλουτίζονται. Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί η διάσταση του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε ανθρακικά ιόντα (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) και ιόντα νατρίου Na<sup>+</sup> (εξίσωση (2.5)). Ακολουθώντας, σε μια πιο αναλυτική εξήγηση του μηχανισμού διάλυσης των ασβεστοαργιλικών ενώσεων σε υδατικά διαλύματα, σημειώνεται ότι, σε επαφή με το μόρια νερού, οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν μια υδροξυλιωμένη επιφάνεια η οποία διαλύεται, όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, οδηγώντας σε αύξηση της συγκέντρωσης Ca<sup>2+</sup> και Al(OH)<sub>4</sub> στο διάλυμα (Εξίσωση (2.6)). Το κύριο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι η αποτροπή των αντιδράσεων σχηματισμού των ένυδρων ασβεστοαργιλικών φάσεων εξαιτίας του διαλυμένου Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Πιο συγκεκριμένα, τα ανθρακικά ανιόντα (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) δεσμεύουν τα κατιόντα Ca<sup>2+</sup> και καταβυθίζεται CaCO<sub>3</sub>, τόσο στην επιφάνεια των κόκκων με ελαφριά μηχανική συγκράτηση, όσο και στο διάλυμα, απελευθερώνοντας ανιόντα OH<sup>-</sup> που είχαν ενωθεί με τα κατιόντα Ca<sup>2+</sup> λόγω ενυδάτωσης (εξισώσεις (2.7) και (2.8)). Με αυτόν τον τρόπο διατηρείται σε αυξημένη τιμή το pH του διαλύματος. Το αλκαλικό περιβάλλον

<sup>3</sup> Στη σημειογραφία της χημείας του τσιμέντου H<sub>2</sub>O=H.

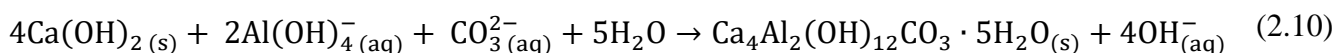


επιτρέπει να βρίσκεται εν διαλύσει μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , σύμφωνα και με την Εξίσωση (2.9). Το  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  συνδέεται συνήθως με τα ελεύθερα κατιόντα  $\text{Na}^+$ .



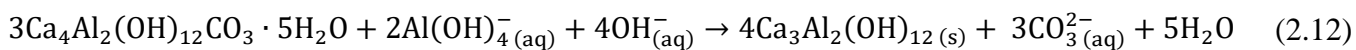
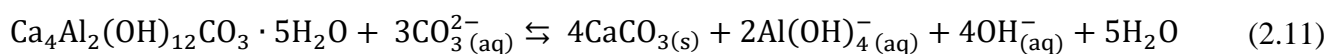
Όσο εξελίσσεται η εκχύλιση και η ταυτόχρονη καυστικοποίηση, η συγκέντρωση του, μέχρι πρότινος ποσοτικά κυρίαρχου,  $\text{CO}_3^{2-}$  μειώνεται ενώ ταυτόχρονα των  $\text{Na}^+$  και  $\text{OH}^-$  αυξάνονται. Μετά από κάποια χρονική στιγμή οι συγκεντρώσεις γίνονται συγκρίσιμες και οι ασβεστοαργλικές ενώσεις που δεν έχουν αντιδράσει αρχίζουν να συμμετέχουν σε δράσεις του συστήματος  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Αυτό το σύστημα έχει μελετηθεί στα πλαίσια της καυστικοποίησης των εξαντλημένων αργλικών διαλυμάτων της μεθόδου Bayer, δηλαδή των διαλυμάτων που εξέρχονται από το κύκλωμα καταβύθισης και περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις σε Al. Λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής τους στο κύκλωμα της καταβύθισης, τα διαλύματα αυτά έχουν πλέον  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  σε συγκέντρωση που μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στο κύκλωμα της Bayer. Η διαφορά ανάμεσα στην καυστικοποίηση των εξαντλημένων διαλυμάτων της Bayer και της εκχύλισης στη μέθοδο Pedersen είναι ότι στη μεν η καυστικοποίηση γίνεται με  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και στη δε, με τα Ca που περιέχεται στις ασβεστοαργλικές ενώσεις.

Πιο συγκεκριμένα, η επιφάνεια των υδροξυλιωμένων ασβεστοαργλικών ενώσεων αντιδρά με το αργλικό διάλυμα που ακόμη περιέχει ανθρακικά ιόντα, σύμφωνα με την αντίδραση της Εξίσωσης (2.10). Με την αντίδραση αυτή συνεχίζεται η καυστικοποίηση του διαλύματος αλλά χάνεται και Al στη μετασταθή φάση  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .



Παρουσία ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη  $80^\circ\text{C}$ , η ανωτέρω μετασταθής φάση αυτή διαλύεται και καταβυθίζεται  $\text{CaCO}_3$  στην επιφάνεια των κόκκων της σκωρίας (Εξίσωση (2.11)). Όμως, σε περίπτωση μεγαλύτερης συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  και  $\text{OH}^-$ , σε σχέση με τα ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  σχηματίζεται, ξανά στην επιφάνεια των κόκκων της

σκωριάς, το  $C_3AH_6$ , σύμφωνα με την εξίσωση (2.12). Οι συνθήκες αυτές, ουσιαστικά αναφέρονται στο τέλος του σταδίου της εκχύλισης.



Το σχηματιζόμενο  $C_3AH_6$  έχει διττό ρόλο στη διεργασία. Ο πρώτος και σημαντικότερος ρόλος είναι η πιθανή συμβολή του στην αποπυριτίωση του διαλύματος. Η ένωση αυτή ανήκει στην γενική ορυκτολογική ομάδα των υδρογροσουλάρων, με γενικό τύπο  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ,  $0 \leq x \leq 3$ . Όπως είναι φανερό, η αύξηση του pH οδηγεί στη μείωση του δεσμευμένου Si, το οποίο ελευθερώνεται στο διάλυμα. Συνεπώς, σχετικά χαμηλότερο pH ευνοεί την αποπυριτίωση. Ακόμα, η αυξημένη πυκνότητα των ορυκτών αυτών ευνοεί τη καθίζηση των καταλοίπων και τελικά τον διαχωρισμό στερεών-υγρών. Για αυτούς τους λόγους επιδίωκαν τον σχηματισμό του  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  οι μηχανικοί της βιομηχανικής εφαρμογής της μεθόδου Pedersen [28].

## 2.4. Συνδιάλυση του Si κατά την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών σε διαλύματα $Na_2CO_3$

### 2.4.1. Εισαγωγή

Η παρούσα ενότητα είναι αφιερωμένη σε μια συνοπτική περιγραφή του ζητήματος της συνδιάλυσης του Si κατά την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών της μεθόδου Pedersen σε διαλύματα  $Na_2CO_3$ . Αρχικά, θα εξεταστούν οι πηγές Si στις σκωρίες αυτές που πιθανόν οδηγούν στην συνδιάλυσή του. Ακολούθως, γίνεται μια συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των σημαντικότερων ερευνών γύρω από αυτό το φαινόμενο.

### 2.4.2. Πηγές Si σε ασβεστοαργιλικές σκωρίες

Κατά την κρυστάλλωση των ασβεστοαργιλικών σκωριών της μεθόδου Pedersen, το περιεχόμενο Si μπορεί να βρεθεί στις ακόλουθες φάσεις:

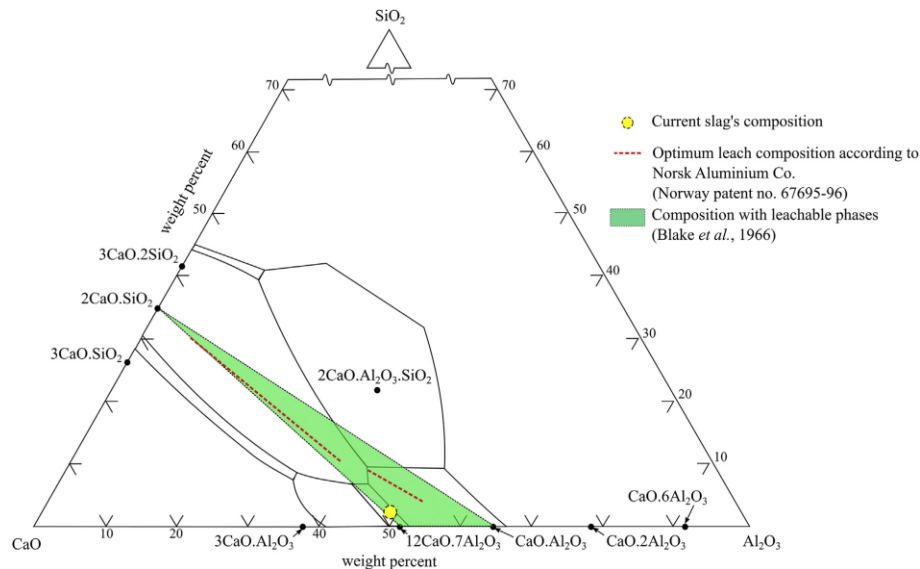
- i. Στην ασβεστοπυριτική φάση του  $C_2S$ , σε οποιοδήποτε από τα δύο θερμοδυναμικά σταθερά πολύμορφα που έχουν προαναφερθεί ( $\beta$ - και  $\gamma$ -  $C_2S$ ).
- ii. Στις ασβεστοαργιλικές φάσεις, ως  $Si^{4+}$ , όπου λειτουργεί ως κατιονικός υποκαταστάτης του  $Al^{3+}$ .

- iii. Στη σύνθετη φάση του γκελενίτη ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), που θεωρείται πρακτικά αδιάλυτη στις συνθήκες της μεθόδου Pedersen και σχηματισμός της αποφεύγετε για αυτό το λόγο.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα γίνει αναφορά μόνο στις πιθανές πηγές εκχυλίσμου Si, δηλαδή στις φάσεις (i) και (ii) της παραπάνω λίστας.

#### Η φάση του πυριτικού διασβεστίου ( $\text{C}_2\text{S}$ )

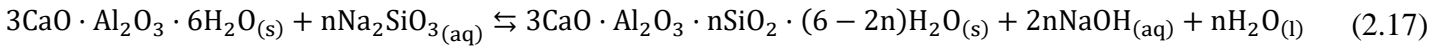
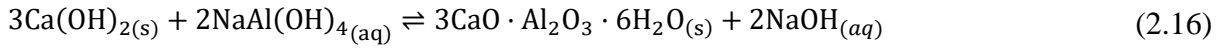
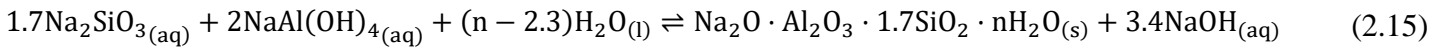
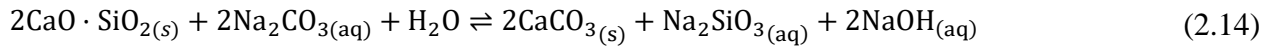
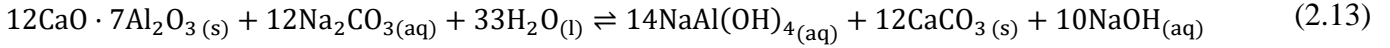
Οι πρώτες ύλες για τη παραγωγή των σκωριών, συνήθως βωξίτες, περιέχουν  $\text{SiO}_2$ , με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πυριτικές φάσεις στις τελικές σκωρίες. Γενικά, οι ασβεστοαργλικές σκωρίες που αφορούν τη Μέθοδο Pedersen είναι επιθυμητό να βρίσκονται σε συγκεκριμένη περιοχή του τριγωνικού διαγράμματος  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η περιοχή αυτή για τη κατάλληλη σύσταση της σκωρίας ορίζεται από τα σημεία των φάσεων  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA και  $\text{C}_2\text{S}$ , όπως φαίνεται κι από τη σημειωμένη περιοχή της Εικόνας 2.5.



Εικόνα 2.5: Τροποποιημένο τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η κόκκινη γραμμή δείχνει μια βέλτιστη σύσταση σκωρίας για εκχύλιση σύμφωνα με την Norsk Aluminium Co. Σε χαμηλές κι υψηλές περιεκτικότητες σε πυριτία. Η πράσινη περιοχή δείχνει τη σύσταση σκωρίας για πιθανό σχηματισμό εκχυλίσμων φάσεων. [30]

Η φάση  $\text{C}_2\text{S}$ , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι επιθυμητή στην αρχική Μέθοδο Pedersen λόγω της αυτοκονιοποίησης που συμβαίνει, χάρις το πολύμορφο  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  (calcio-olivine, ασβεστούχος ολιβίνης), αφού μειώνει τα έξοδα λειοτρίβησης. Ωστόσο, η φάση  $\text{C}_2\text{S}$  αποτελεί και την κύρια πηγή Si κατά το στάδιο της εκχύλισης. Ο σχηματισμός του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  εξαρτάται ισχυρά από το θερμικό παρελθόν της σκωρίας (μέγιστη θερμοκρασία κατά την αναγωγική τήξη, ρυθμός απόψυξης) και ο σχηματισμός του δεν είναι πάντα εξασφαλισμένος. Σε αυτές τις περιπτώσεις εμφανίζεται υπό τη μορφή του πολυμόρφου  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (Iarnite, λαρνίτης), το οποίο δεν αυτοκονιοποιείται και συνεπώς χάνεται το όφελος στο σκέλος της λειοτρίβησης.

Το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  είναι το μόνο που έχει μελετηθεί σε έρευνες σχετικές με την εκχύλιση Al, (εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών ή ασβεστοαργιλικών συσσωματωμάτων). Πιο συγκεκριμένα, οι Sun et al[31], έχουν προτείνει ένα μηχανισμό για την συνδιάλυση και καταβύθιση του Si ο οποίος παρουσιάζεται στις εξισώσεις (2.13) έως (2.17). Αξίζει μια πιο διεξοδική ανάλυση των εξισώσεων αυτών γιατί συνδέονται άρρηκτα με το μηχανισμό εκχύλισης που έχει προτείνει το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ.



Η εξίσωση (2.13) είναι πρακτικά η γενική εξίσωση (2.1) που αναφέρθηκε ανωτέρω, γραμμένη για τη φάση του μαγενίτη ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Η εξίσωση (2.14) είναι γενική (απλοποιημένη) μορφή της χημικής αντίδρασης εκχύλισης του  $\text{C}_2\text{S}$ . Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί η αναλογία ανάμεσα στις εξισώσεις (2.13) και (2.14). Πρόκειται για εξισώσεις που συνδυάζουν το μηχανισμό της ενανθράκωσης/καυστικοποίησης που αναφέρθηκε ανωτέρω ( $\text{CaCO}_3$  και  $\text{NaOH}$  στα προϊόντα των αντιδράσεων) με τη διάλυση Al και Si αντίστοιχα ως διαλυτά άλατα νατρίου (αργιλικό νάτριο και πυριτικό νάτριο).

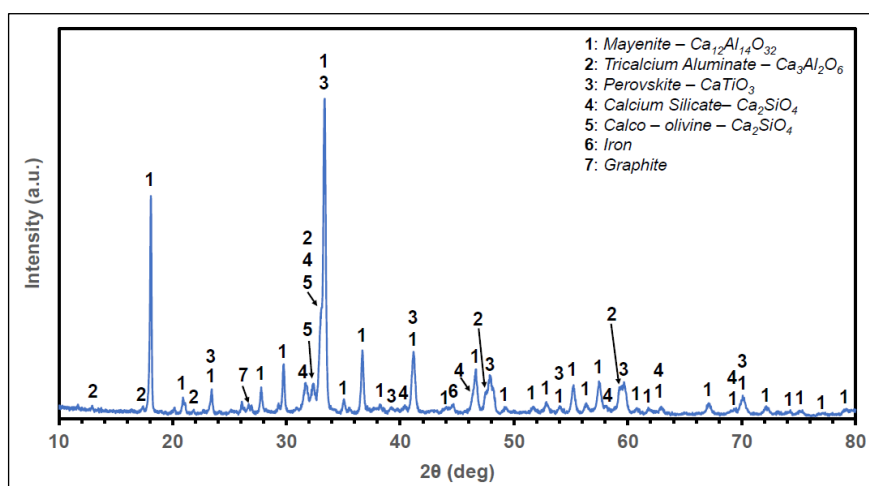
Η εξίσωση (2.15) περιγράφει μια διαδικασία αποπυριτίωσης (desilication) του αργιλικού διαλύματος που είναι πιθανή, όταν οι ενεργές συγκεντρώσεις  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  και  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  στο διάλυμα γίνονται ίσες με το  $K_{sp}$  νατριούχων αργιλοπυριτικών ζεόλιθων. Αυτός ο μηχανισμός αποπυριτίωσης είναι αντίστοιχος μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση με τη μέθοδο Bayer. Η (2.15) υποδηλώνει ότι η συνδιάλυση του Si στη μέθοδο Pedersen έχει ακριβώς τα ίδια μειονεκτήματα όπως και στη μέθοδο Bayer, δηλαδή καταναλώνει Na και απομακρύνει Al, ελαττώνοντας την απόδοση της εκχύλισης.

Οι εξισώσεις (2.16) και (2.17) περιγράφουν έναν δευτερογενή μηχανισμό καταβύθισης. Η (2.16) είναι εύκολα αναγνωρίσιμη. Πρόκειται για μια εναλλακτική διατύπωση της εξίσωσης (2.3) και αφορά την καταβύθιση  $\text{C}_3\text{AH}_6$  από διαλύματα αργιλικού νατρίου σε επαφή με  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Εναλλακτικά, μπορεί να ειπωθεί ότι πρόκειται και για εναλλακτική μορφή της (2.12), χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή των ενδιάμεσων ενυδατωμένων ανθρακικών ασβεστοαργιλικών ενώσεων. Όπως είχε αναφερθεί στη ενότητα §2.3.2, ο ρόλος

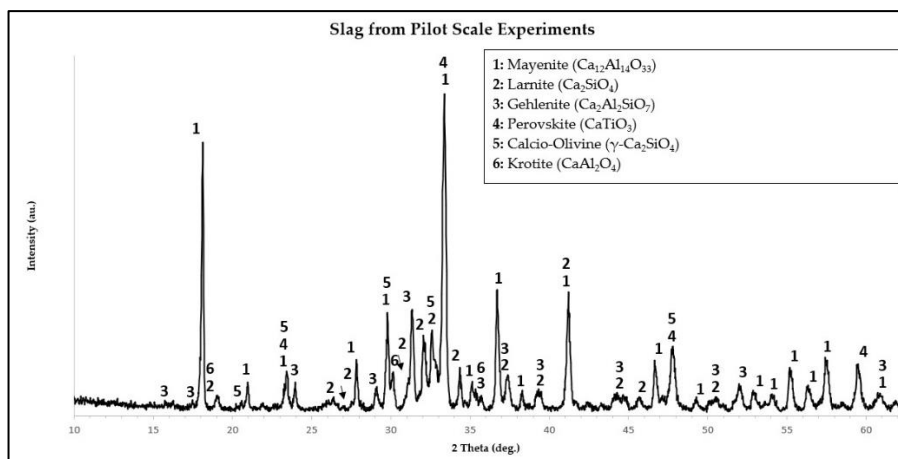
του  $C_3AH_6$  είναι διττός και ενδέχεται να συμμετέχει και στη διαδικασία αποπυριτίωσης του διαλύματος μιας και η ένωση αυτή ανήκει στην γενική ορυκτολογική ομάδα των υδρογροσσουλάρων, με γενικό τύπο  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ,  $0 \leq x \leq 3$ . Συνεπώς, η (2.17) αποτυπώνει μια διαδικασία δευτερογενούς αποπυριτίωσης.

Συμπερασματικά, η έρευνα των Sun et al.[31], εστιάζει περισσότερο στην περιγραφή της εξήγησης της μοίρας του διαλυμένου Si στο σύστημα και ο απλοποιημένος μηχανισμός που προτείνεται είναι σε συμφωνία με τον πιο αναλυτικό μηχανισμό που έχει προτείνει το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Εντούτοις, η έρευνα εστιάζει σε συσσωματώματα που αποτελούνται από μίγμα  $C_{12}A_7/\gamma-C_2S$  και, κατά συνέπεια, η συμπεριφορά της εκχύλισης του Si μελετάται σε συνάρτηση με τη συμπεριφορά του Al. Επίσης, η μελέτη του  $\beta-C_2S$  δεν περιλαμβάνεται στην συγκεκριμένη έρευνα.

Σε πρόσφατες έρευνες για την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών ή αντίστοιχων χημικών συστημάτων το  $\beta-C_2S$  αποτελεί τη φάση που σχηματίζεται πιο εύκολα. Αρχικά, σε έρευνα του ΕΜΠ σε συνεργασία με το Αλουμίνιο της Ελλάδος, η παραγόμενη σκωρία δεν αυτοκονιοποιήθηκε πλήρως, ούτε στις δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας (Εικόνα 2.6), πλήρης απουσία του  $\gamma-C_2S$ , ούτε στις αντίστοιχες της πιλοτικής κλίμακας. Στις τελευταίες, ένας βαθμός αυτοκονιοποίησης επιτεύχθηκε, όπως φανερώνεται από την ανάλυση XRD της σκωρίας (Εικόνα 2.7) όπου το  $C_2S$  εμφανίζεται σε δύο μορφές, συμπεριλαμβανομένης και της φάσης  $\gamma-C_2S$  [20].

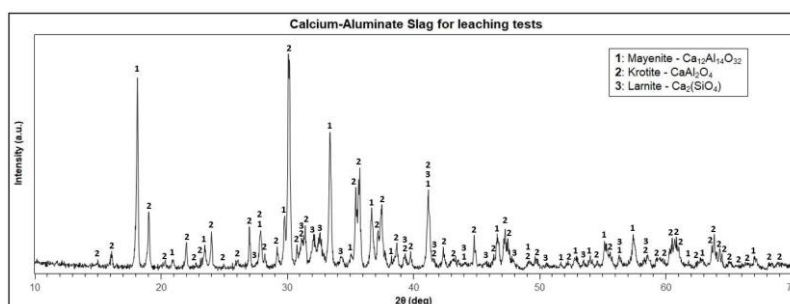


Εικόνα 2.6: Διάγραμμα XRD σκωρίας που παράχθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ.



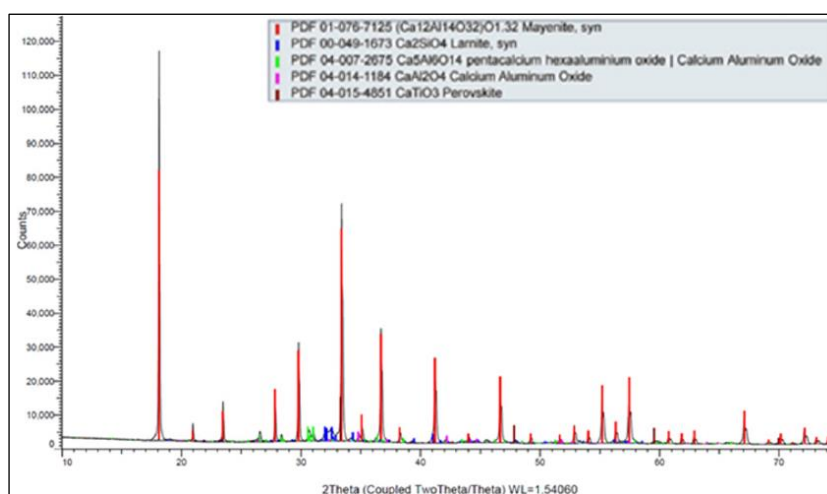
Εικόνα 2.7: Διάγραμμα XRD σκωρίας που παράχθηκε στο πιλοτικό εργοστάσιο του Αλουμινίου της Ελλάδος.

Σε μια ακόμα έρευνα του ΕΜΠ χρησιμοποιήθηκε σκωρία από το πανεπιστήμιο του Aachen. Η σκωρία αυτή περιείχε μόνο  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (Εικόνα 2.8)[28].



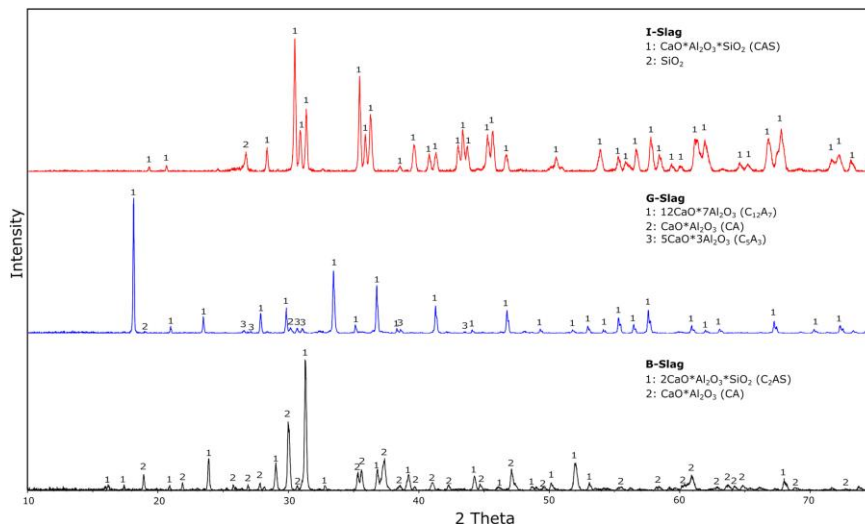
Εικόνα 2.8: Η σκωρία που παράχθηκε στο πανεπιστήμιο Aachen. [28]

Το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S αποτελούσε το κύριο πολύμορφο και στις σκωρίες που παρήγαγαν σε συνεργασία το ΕΜΠ, το NTNU και το SINTEF στο πλαίσιο του κοινοτικού προγράμματος ENSUREAL. Οι σκωρίες αυτές είχαν ως πρώτη ύλη βωξίτη από τη Τζαμάικα, τη Τουρκία και την Ελλάδα. Σε καμία από τις σκωρίες δεν αναφέρεται αποσύνθεση. Η Ελληνική σκωρία περιείχε μόνο λαρνίτη ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) (Εικόνα 2.9). [32].



Εικόνα 2.9: Διάγραμμα XRD σκωρίας από αναγωγική τήξη Ελληνικού βωξίτη. [32]

Σε έρευνα του NTNU ο γρήγορος ρυθμός ψύξης ευνόησε τον σχηματισμό  $CAS_2$  και  $C_2AS$  στις σκωρίες [30, 33] ενώ σε μία σκωρία εμφανίστηκε μικρό ποσοστό (<5%)  $\beta-C_2S$ . Καμία από αυτές τις σκωρίες δεν οδηγήθηκε σε αυθόρμητη μηχανική (δομική) αποσύνθεση (Εικόνα 2.14) [33].



Εικόνα 2.10: Σκωρίες που προκύπτουν από βωξίτες διαφορετικής σύστασης κι έχουν παραχθεί στο NTNU [33].

Οι έρευνες αυτές αποδεικνύουν το γεγονός ότι αποτρέπεται ή μειώνεται η παραγωγή του  $\gamma-C_2S$  προς επαρκή για την αυτοκονιοποίηση ποσότητα, παρά την αργή τους ψύξη. Αυτό συμβαίνει διότι το  $\beta-C_2S$  ή και άλλα πολύμορφα υψηλότερης θερμοκρασίας του  $C_2S$  συντηρούνται στη σκωρία με κάποιον τρόπο. Ο λόγος που το  $\beta-C_2S$  εμφανίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από το  $\gamma-C_2S$  πιθανότατα οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$ , που αποτελεί σταθεροποιητή του κρυσταλλικού πλέγματος του  $\beta-C_2S$ . Ο μηχανισμός αυτός εξηγείται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

#### Υποκατάσταση Si στο πλέγμα των ασβεστοαργιλικών ενώσεων CA και $C_{12}A_7$

Το Si μπορεί να υποκαταστήσει, σε διαφορετικό βαθμό, το Al στο πλέγμα των ασβεστοαργιλικών ενώσεων που σχηματίζονται στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen. Αυτές οι πηγές διαλυτού Si δεν μπορούν πρακτικά να αποφευχθούν και απαιτείται, πιθανόν, εκτεταμένη έρευνα για να μελετηθούν σε βάθος οι μηχανισμοί που μπορεί να τις ελαχιστοποιήσουν. Καθώς μια τέτοια έρευνα ξεπερνά τα όρια της παρούσας εργασίας, ακολούθως θα γίνει αναφορά στη βιβλιογραφία των βαθμών υποκατάστασης του Si στις δύο ασβεστοαργιλικές ενώσεις που στοχεύει η μέθοδος Pedersen, το CA και το  $C_{12}A_7$ .

Η υποκατάσταση του Al από Si στο CA είναι περιορισμένη. Ο πιο αναλυτικός χημικός τύπος της ένωσης αυτή είναι, κατά τον Sorrentino [17],

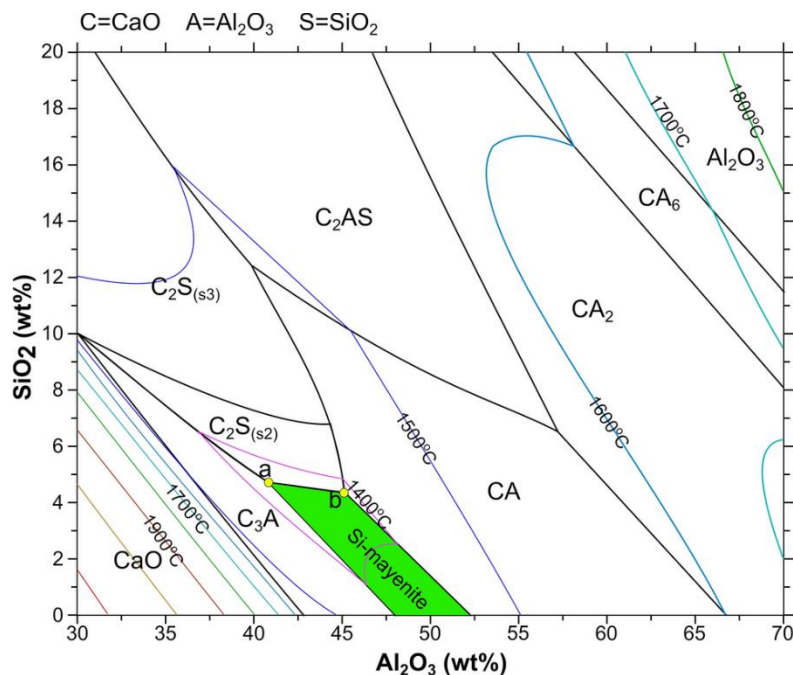


με τις μεταβλητές να κυμαίνονται  $x = 4.4-4.8$ ,  $y = 4.7-5.0$ ,  $z \leq 1,3$  και  $t \leq 0,1$ . Συνεπώς, η μοριακή περιεκτικότητα του Si στο πλέγμα του CA είναι 0.1 moles ανά mole της ένωσης. Το μικρό ποσοστό υποκατάστασης είναι πιθανόν και ο λόγος που δεν υπάρχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτό το φαινόμενο. Μόνο πρόσφατα οι M. Cantaluppi et al. μελέτησαν την υποκατάσταση Si και Na στις κύριες ασβεστοαργιλικές ενώσεις που εμφανίζονται στο τσιμέντο, CA και CA<sub>2</sub>, και παρατήρησαν ότι:

- i. Η υποκατάσταση Na και Si στο CA είναι μεγαλύτερη απ' ό τι στο CA<sub>2</sub>
- ii. Η υποκατάσταση γίνεται με έναν μηχανισμό ζεύγους (coupled ionic substitution) της μορφής  $^{\text{IX}}\text{Ca}^{2+} + ^{\text{IV}}\text{Al}^{3+} \rightarrow ^{\text{IX}}\text{Na}^{+} + ^{\text{IV}}\text{Si}^{4+}$ . Δηλαδή, για κάθε υποκατάσταση Ca<sup>2+</sup> από Na<sup>+</sup>, ενοείται η υποκατάσταση του Al<sup>3+</sup> από Si<sup>4+</sup>.

Η υποκατάσταση είναι εφικτή εξαιτίας της ύπαρξης κατιονικών θέσεων στο πλέγμα του CA που εμφανίζουν αριθμό συναρμογής 9 και επιτρέπουν την υποδοχή ιόντων Na<sup>+</sup>. [34]

Οι μελέτες για την υποκατάσταση του Si στο πλέγμα του C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> είναι περισσότερες στη βιβλιογραφία και στηρίζονται κυρίως στις ιδιότητες αγωγιμότητας της ένωσης αυτής και ιδιαίτερα του ισοδύναμου ηλεκτρίδιου του (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>:2e<sup>-</sup>) [35]. Η αντικατάσταση θέσεων Al από Si έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρίδιου του [36, 37]. Ο υποκατεστημένος με Si μαγενίτης (πυριτιομαγενίτης) έχει το γενικό χημικό τύπο Ca<sub>12</sub>Al<sub>(14-x)</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>(33+x/2)</sub>. Η μελέτη παρασκευής του ως συνθετικό αγωγίμο υλικό συνήθως περιορίζεται σε τιμές x από 0 έως και 4 [36].



Εικόνα 2.11: Διάγραμμα φάσης με σκιασμένη τη περιοχή σταθερότητας του Πυριτιομαγενίτη. [38]



Στη μεταλλουργική έρευνα, αξιολογείται η συνεισφορά των F.I. Azof et al., που προσδιόρισαν τη μέγιστη διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> στον πυριτιομαγενίτη σε 4.7% w/w, μειώνοντας τη περιεκτικότητα σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέχρι και τη τιμή του σε 41%-45%, από 51.5% που είναι στον στοιχειομετρικό μαγενίτη. Το SiO<sub>2</sub> αν κι ανεπιθύμητο λόγω επιμόλυνσης των διαλυμάτων κατά την εκχύλιση, λειτουργεί ως κρυσταλλικός σταθεροποιητής του πλέγματος του C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Η σύσταση που μπορεί να έχει ο πυριτιομαγενίτης φαίνεται στο διάγραμμα της Εικόνας 2.11 [38].

### 2.4.3. Έρευνες για τη συμπεριφορά διάλυσης του Si κατά την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών

Έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες μελέτες σχετικά με τη εκχυλισιμότητα του Si είτε από καθαρές ασβεστοπυριτικές ενώσεις, είτε σε σκωρίες (δηλαδή μαζί με ασβεστοαργιλικές ενώσεις). Αυτές οι έρευνες προσπαθούν να προτείνουν μηχανισμούς εκχύλισης του Si ή/και να εκτιμήσουν τη διαλυτότητα του σε διαφορετικής σύστασης εκχυλιστικά μέσα/διαλύματα. Ακολούθως θα αναφερθούν οι στόχοι, οι πειραματικές συνθήκες και τα κύρια ευρήματα/αποτελέσματα κάθε μιας έρευνας.

#### *Εκχύλιση SiO<sub>2</sub> από κλίνκερ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Στην πρώτη έρευνα [39] μελετάται η συμπεριφορά του SiO<sub>2</sub> σε συστήματα εκχύλισης κλίνκερ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με διαλύματα εκχύλισης υψηλής συγκέντρωσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ως NaAl(OH)<sub>4</sub>). Κύριο στόχο αποτελεί η μελέτη του δευτερογενούς μηχανισμού (παραγωγή Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) που οδηγεί στην απώλεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> λόγω της παρουσίας του SiO<sub>2</sub> (ως C<sub>2</sub>S) στα διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης. Το κλίνκερ (Πίνακας 2.1) έχει προκύψει από επίτηξη βωξίτη σε βιομηχανία ενώ τα διαλύματα NaAl(OH)<sub>4</sub> είναι συνθετικά με πρώτες ύλες βιομηχανικά καθαρά NaOH, Al(OH)<sub>3</sub> και αναλυτικής καθαρότητας Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Πίνακας 2.1 Πίνακας με τη σύσταση του κλίνκερ που εκχυλίστηκε στην έρευνα των Chen et al. [39]

Συστατικό	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
wt%	36.30	7.83	14.20	4.41	10.60	19.25

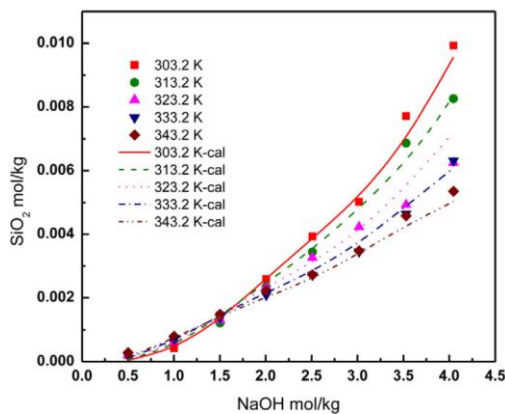
Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται οι συνθήκες και τα αποτελέσματα της έρευνας. Από την έρευνα αυτή φαίνεται ότι κυρίως η θερμοκρασία, ο χρόνος κι οι συγκεντρώσεις της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και του SiO<sub>2</sub> έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση.

Πίνακας 2.2: Πίνακας με τις συνθήκες και τα αποτελέσματα της έρευνας των Chen et al. [39]

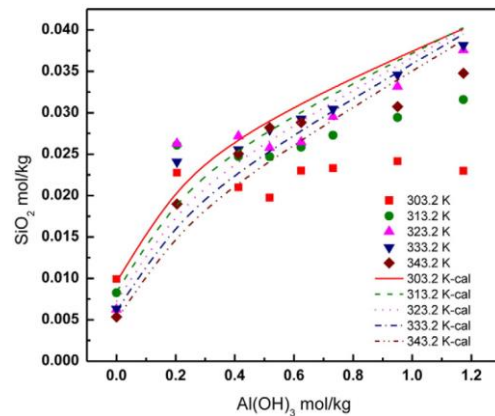
Παράγοντας	Τιμές παράγοντα	Τιμές Δευ/ων Παρ/ων	Αποτελέσματα
Θερμοκρασία	60,70,80,90,110,130 °C	t=30min, L/S=4 $C_{Al_2O_3eq}=113.9g/L$ , $Na_2O/Al_2O_3=1.84$ , $C_{Na_2CO_3}=5.34g/L$ Μικρή ταχύτητα ανάδευσης	Αύξηση συγκέντρωσης $SiO_2$ με την αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 60-90°C με μέγιστη τιμή περίπου 7g/L. Μείωση της συγκέντρωσης $SiO_2$ με την αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 90-130°C με ελάχιστη τιμή περίπου 2g/L.
Χρονική διάρκεια πειράματος	5,10,20,30,60,90 min	T=76°C, L/S=4 $C_{Al_2O_3eq}=120.87g/L$ , $Na_2O/Al_2O_3=1.82$ , $C_{Na_2CO_3}=7.05g/L$ Μικρή ταχύτητα ανάδευσης	Η συγκέντρωση του $SiO_2$ αυξάνεται με την αύξηση της διάρκειας αλλά ο ρυθμός αύξησης είναι πολύ μικρός μετά τα πρώτα 20min. Μέγιστη συγκέντρωση του $SiO_2$ περίπου 7g/L
Συγκέντρωση ελεύθερου NaOH	$[Na_2Ocaustic]= \sim 45-130$ g/L	t=10min, T=78°C, L/S=4 $C_{Al_2O_3eq}=117.01-122.17g/L$ , $Na_2O/Al_2O_3=1.62-2.94$ , $C_{Na_2CO_3}< 5.18g/L$ Μικρή ταχύτητα ανάδευσης	Η επίδραση του NaOH στη διάσπαση του $C_2S$ και τελικά τη διάλυση $SiO_2$ αποδεικνύεται αμυδρή.
Συγκέντρωση $Na_2CO_3$	$[Na_2CO_3]=(\sim 5), 10, 20, 30, 50$ g/L	t=10min, T=76°C, L/S=4 $C_{Al_2O_3eq}=120.18g/L$ , $Na_2O/Al_2O_3=1.81$ , Μικρή ταχύτητα ανάδευσης	Η επίδραση της αύξησης της $[Na_2CO_3]$ είναι μικρή στην διάλυση του $SiO_2$ , μειώνεται περίπου 0.5g/L μεταξύ των ακραίων τιμών της.
Συγκέντρωση $Al_2O_3$	Προσθήκη κλίνκερ : 370,340,320,280,250,180 g/ $[Al_2O_3]\approx 80-140g/L$	t=10min, T=80°C, $Na_2O/Al_2O_3=1.79$ , $C_{Na_2CO_3}< 3.62g/L$ Μικρή ταχύτητα ανάδευσης	Η αύξηση της $[Al_2O_3]$ προκαλεί σημαντική αύξηση στην εκχύλιση $SiO_2$ , από ~22 σε 30%. Φανερόνεται η ικανότητα του $Al(OH)_4^-$ να διαλύει το $C_2S$
Συγκέντρωση $SiO_2$	Αρχικό διάλυμα: $[SiO_2]=0.2, 1.2, 2.2, 2.8$ g/L	t=10min, T=80°C, L/S=4 $C_{Al_2O_3eq}=120.45-122.34g/L$ , $Na_2O/Al_2O_3=1.8$ , $C_{Na_2CO_3}< 4.59g/L$ Μικρή ταχύτητα ανάδευσης	Εμφανής η μείωση του βαθμού εκχύλισης του $SiO_2$ , από ~24 σε 14%, αυξανόμενης της $[SiO_2]$ του αρχικού διαλύματος εκχύλισης. Αποτρέπεται δηλαδή η διάσπαση του $C_2S$

### Διαλυτότητα $C_2S$ σε διαλύματα $NaOH$ , $NaOH-NaAl(OH)_4$ , $NaOH-NaAl(OH)_4-Na_2CO_3$

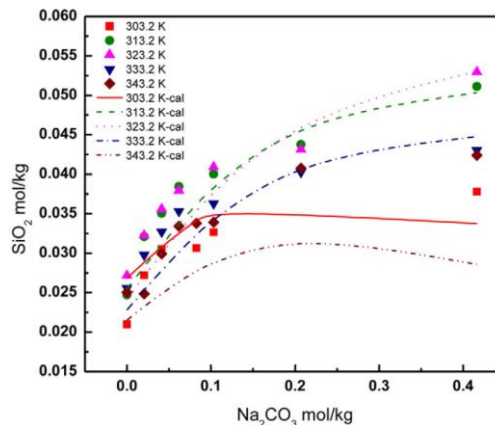
Στο πλαίσιο εφαρμογής των μεθόδων επιτήγατος ασβέστη και επιτήγατος ασβέστη-ανθρακικού νατρίου οι Zeng και Li [40] μελέτησαν τη διαλυτότητα του μπελίτη ( $\beta-C_2S$ ) σε αλκαλικά διαλύματα  $NaOH$ ,  $NaOH-NaAl(OH)_4$ ,  $NaOH-NaAl(OH)_4-Na_2CO_3$ . Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με συμβατικά πειράματα αλλά και με το λογισμικό OLI, χρησιμοποιώντας το μοντέλο αναμεμιγμένου-διαλύτη ηλεκτρολύτη (Mixed-Solvent Electrolyte, MSE) για τη πρόβλεψη της διαλυτότητας του μπελίτη. Ο μπελίτης που χρησιμοποιήθηκε είχε μοριακό λόγο  $Ca:Si=1.95$ , και αποκλίνει από τον στοιχειομετρικό λόγω παρουσίας ιχνών βολλαστονίτη στο υλικό. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 200mL διαλύματος και 4g μπελίτη σε μπουκάλια Teflon 250mL. Η θέρμανση γινόταν έμμεσα από υδάτινο λουτρό στο οποίο βυθίζονταν τα μπουκάλια. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων κι οι υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το λογισμικό OLI παρουσιάζονται στα διαγράμματα των Εικόνων 2.12, 2.13 και 2.14.



Εικόνα 2.12: Διάγραμμα διαλυτότητας του μπελίτη σε διαλύματα  $NaOH$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το OLI. [40]



Εικόνα 2.13: Διάγραμμα διαλυτότητας του μπελίτη σε διαλύματα  $NaOH-NaAl(OH)_4$ , με 4M  $NaOH$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το OLI. [40]



Εικόνα 2.14: Διάγραμμα διαλυτότητας του μπελίτη σε διαλύματα  $NaOH-NaAl(OH)_4-Na_2CO_3$ , με 0.4M  $NaOH$  και 0.4M  $Al(OH)_3$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές διαλυτότητας από το OLI. [40]

Από το διάγραμμα της Εικόνας 2.12 που αφορά την εκχύλιση με NaOH παρατηρείται απότομη αύξηση της διαλυτότητας του SiO<sub>2</sub> όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του NaOH στο διάλυμα, σε όλες τις θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, στη θερμοκρασία των 303.2K παρατηρείται αύξηση σχεδόν σε 100πλάσια τιμή της διαλυτότητας ενώ η ποσότητα του NaOH αυξάνεται μόλις 8 φορές. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τις τιμές διαλυτότητας του SiO<sub>2</sub> και τον ρυθμό αύξησής τους.

Από το διάγραμμα της Εικόνας 2.13 που αφορά την εκχύλιση με NaOH-NaAl(OH)<sub>4</sub> φαίνεται ότι η προσθήκη Al(OH)<sub>3</sub> κι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας του SiO<sub>2</sub>.

Από το διάγραμμα της Εικόνας 2.14 που αφορά την εκχύλιση με NaOH-NaAl(OH)<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> διακρίνεται απότομη αύξηση στη διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>, όσο προστίθεται Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Μάλιστα, αν συγκριθούν οι τιμές με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες στο διάγραμμα της Εικόνας 2.13 γίνεται εμφανής η επίδραση της απουσίας του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Όσον αφορά στην θερμοκρασία, τιμές μεγαλύτερες από 323.2 K ή κοντά στους 303.2K είναι ευνοϊκότερες για να διατηρηθεί πιο χαμηλή η διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>.

Συνοψίζοντας, προκύπτει ότι η διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub> αυξάνεται όσο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των NaOH, Al(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ακόμα, για τα διαλύματα NaOH-NaAl(OH)<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> η θερμοκρασία μεγαλύτερη από 323.2 K μειώνει τη διαλυτότητα του SiO<sub>2</sub>.

#### *Μελέτη του μηχανισμού της δευτερεύουσας αντίδρασης στην εκχύλιση των ασβεστοαργιλικών σκωριών*

Για να αναγνωριστεί η επίδραση που έχει το γ-C<sub>2</sub>S στην εκχύλιση των σκωριών της μεθόδου επιτήγατος ασβέστη οι Sun et al.[31] παρήγαγαν μια σκωρία που αποτελείται κατά 46.57% από C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> και 52.96% γ-C<sub>2</sub>S. Τη σκωρία αυτή την εκχύλισαν με διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH, αλλάζοντας τη συγκέντρωσή τους αλλά κι ελέγχοντας άλλες παραμέτρους όπως ο μοριακός λόγος  $a_k = \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , η θερμοκρασία και η χρονική διάρκεια του πειράματος. Από αυτή την έρευνα πρόκειται να αναφερθούν πληροφορίες που αφορούν μόνο τη συμπεριφορά του SiO<sub>2</sub> καθώς ο μηχανισμός της δευτερογενούς αντίδρασης έχει ήδη εξηγηθεί. Οι συνθήκες και τα αποτελέσματα των δοκιμών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Οι συνθήκες και τα αποτελέσματα της έρευνας των Sun et al. [31].

Παράγοντας	Τιμές παράγοντα	Τιμές Δευ/ων Παρ/ων	Αποτελέσματα
Συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{carb}}]=40,60,80,120\text{g/L}$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=7\text{g/L}$ , $a_k=1.6$ , $T=75^\circ\text{C}$ , $t=120\text{min}$ , $L/S=4.5\text{mL/g}$	Αύξηση της $[\text{SiO}_2]$ από $0.4\text{g/L}$ σε $\sim 1.7\text{g/L}$ με την αύξηση $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{carb}}]$ από 40 σε $80\text{g/L}$ . Μετά μεταβάλλεται ελάχιστα η $[\text{SiO}_2]$ .
Συγκέντρωση $\text{NaOH}$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=10,20,30,40,50\text{g/L}$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{carb}}]=7\text{g/L}$ , $a_k=1.6$ , $T=75^\circ\text{C}$ , $t=120\text{min}$ , $L/S=4.5\text{mL/g}$	Όταν αυξάνεται η $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]$ , αυξάνεται κι η $[\text{SiO}_2]$ . Η μέγιστη τιμή της $[\text{SiO}_2]$ είναι $0.75\text{g/L}$ για $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=50\text{g/L}$ . Η ελάχιστη τιμή της $[\text{SiO}_2]$ είναι $\sim 0.08\text{g/L}$ για $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=10\text{g/L}$ .
Λόγος $a_k$	$a_k=1.6,2,3,4,5,8,11$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=7\text{g/L}$ , $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{carb}}]=7\text{g/L}$ , $T=75^\circ\text{C}$ , $t=120\text{min}$ , $L/S=4.5\text{mL/g}$	Όταν αυξάνεται το $a_k$ , αυξάνεται κι η $[\text{SiO}_2]$ . Η μέγιστη τιμή της $[\text{SiO}_2]$ είναι $0.47\text{g/L}$ για $a_k=11$ . Η ελάχιστη τιμή της $[\text{SiO}_2]$ είναι μικρότερη από $0.05\text{g/L}$ για $a_k=1.6$ .
Χρονική Διάρκεια Πειράματος	$t=20,40,60,80,100,120\text{min}$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=7\text{g/L}$ , $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{carb}}]=120\text{g/L}$ , $a_k=1.6$ , $T=75^\circ\text{C}$ , $L/S=4.5\text{mL/g}$	Η $[\text{SiO}_2]$ αυξάνεται με την αύξηση της διάρκειας της εκχύλισης, αλλά μετά τα $80\text{min}$ με πιο αργό ρυθμό. Η μέγιστη τιμή της $[\text{SiO}_2]$ είναι $1.68\text{g/L}$ για $t=120\text{min}$ . Η ελάχιστη τιμή της $[\text{SiO}_2]$ είναι $\sim 1.12\text{g/L}$ για $t=20\text{min}$ .
Θερμοκρασία	$T=55,65,75,80,85,90^\circ\text{C}$	$[\text{Na}_2\text{O}_{\text{caust}}]=7\text{g/L}$ , $[\text{Na}_2\text{O}_{\text{carb}}]=120\text{g/L}$ , $a_k=1.6$ , $T=75^\circ\text{C}$ , $t=120\text{min}$ , $L/S=4.5\text{mL/g}$	Οι τιμές της $[\text{SiO}_2]$ σε σχέση με τη θερμοκρασία ακολουθούν τη μορφή καμπάνας με σημείο καμπής τους $75^\circ\text{C}$ με $[\text{SiO}_2]\approx 1.65\text{g/L}$ .

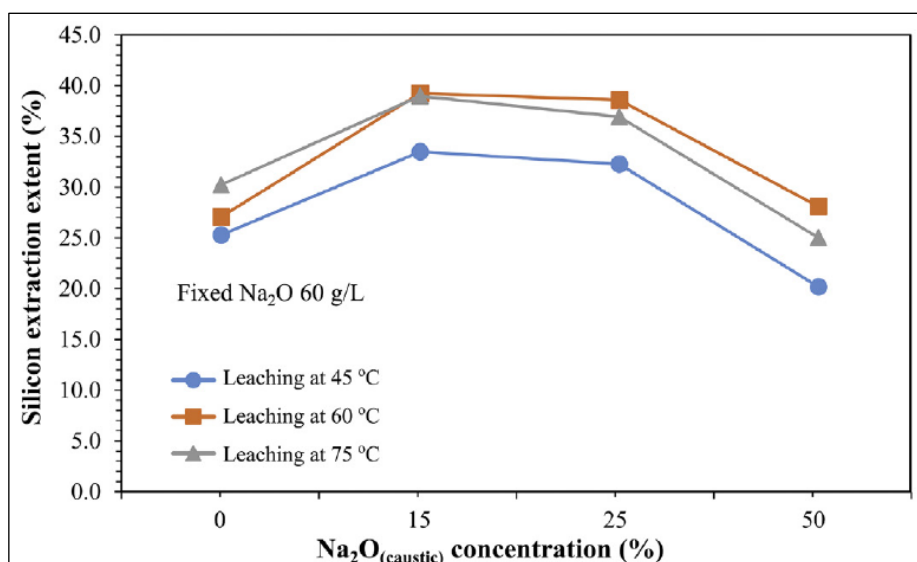
Στον Πίνακα 2.4 φαίνεται η συγκέντρωση του  $\text{SiO}_2$  μετά από εκχύλιση της τεχνητής σκωρίας και καθαρού  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα διάλυσης  $\text{SiO}_2$  μετά από εκχύλιση της συνθετικής σκωρίας και του καθαρού  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

Θερμοκρασία	Συνθετική Σκωρία	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$
$^\circ\text{C}$	$[\text{SiO}_2]\text{ g/L}$	$[\text{SiO}_2]\text{ g/L}$
75	1.65	1.76
80	1.73	2.11
85	1.22	2.39

*Η εκχυλισιμότητα σκωρίας CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> παραγμένης από χαμηλής ποιότητας βωξίτη προς ανάκτηση αλουμίνας*

Στη μελέτη αυτή των Azof et al. [30] η σκωρία που παρήχθη από την αναγωγική τήξη βωξίτη χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση της περιεχόμενης αλουμίνας με διάλυμα NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και τη παραγωγή γκρίζας ίλυος. Παράλληλα, μελετήθηκε και συμπεριφορά του Si. Η σύσταση της σκωρίας απεικονίζεται με τη κίτρινη κουκίδα στο τριγωνικό διάγραμμα της Εικόνας 2.10, που έχει ήδη παρουσιαστεί προηγουμένως. Το διάλυμα της εκχύλισης είχε πάντα σταθερή τιμή 60g/L Na<sub>2</sub>O, με τον λόγο μάζας Na<sub>2</sub>O<sub>(carbonate)</sub>:Na<sub>2</sub>O<sub>(caustic)</sub> να αποτελεί μια από τις μελετώμενες παραμέτρους (100:0,85:15,75:25,50:50). Βάσει αυτών, 0%w/w Na<sub>2</sub>O<sub>(caustic)</sub> σημαίνει ότι στο διάλυμα υπάρχουν 60g/L Na<sub>2</sub>O<sub>(carbonate)</sub> και αντίστοιχα 50%w/w Na<sub>2</sub>O<sub>(caustic)</sub> σημαίνει 30g/L Na<sub>2</sub>O<sub>(carbonate)</sub> και 30g/L Na<sub>2</sub>O<sub>(caustic)</sub>. Σε όλες τις δοκιμές διατηρούνταν οι συνθήκες: L/S=20:1, p=1atm, t=30min και οι τιμές θερμοκρασίας 45,60,75°C. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο διάγραμμα τις Εικόνας 2.15.



*Εικόνα 2.15: Αποτελέσματα εκχύλισης του περιεχόμενου Si της σκωρίας για διάφορους λόγους Na<sub>2</sub>O<sub>(carbonate)</sub>:Na<sub>2</sub>O<sub>(caustic)</sub>, από 100% ως 50%. [30]*

Από το διάγραμμα της Εικόνας 2.15 γίνεται φανερό ότι η πλήρης απουσία του NaOH από το διάλυμα οδηγεί στη μικρότερη διάλυση του Si με εξαίρεση τον λόγο 50:50. Ωστόσο, ο λόγος αυτός (50:50) απορρίπτεται διότι οδηγεί παράλληλα και στην ελάχιστη τιμή εκχύλισης του Al. Το διάλυμα, λοιπόν, που περιέχει μόνο Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> είναι η καλύτερη επιλογή επίσης για τον λόγο ότι γίνεται η μεγαλύτερη εξαγωγή Al από τη σκωρία σε κάθε θερμοκρασία. Η ελάχιστη διάλυση του Si για ανθρακικό διάλυμα πραγματοποιείται στους 45°C και αποτελεί τη βέλτιστη θερμοκρασία. Η ελάχιστη συγκέντρωση Si που επιτυγχάνεται υπό αυτή τη συνθήκη είναι ~0.14g/L.

## 2.5. Σύνοψη ενότητας - Στόχος της παρούσας έρευνας

Καθώς το Si που βρίσκεται σε στερεό διάλυμα μέσα στο πλέγμα των CAs είναι μια πηγή Si που δεν μπορεί να αποφευχθεί, εγείρεται το ερώτημα αν υπάρχει διαφορά στην εκχυλισσιμότητα μεταξύ των δύο πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S, όπως φαίνεται πιθανό από την ανάλυση που έγινε στην αμέσως προηγούμενη ενότητα. Μάλιστα αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι έρευνες, με εξαίρεση μιας, μελετούν τα φαινόμενα διαλυτότητας του Si σε συνδυασμό με την εκχύλιση ασβεστοαργιλικών φάσεων. Επιπλέον, δεδομένου ότι το Si μπορεί να σχηματίσει στερεά διαλύματα παρεμβολής σε όλες τις ασβεστοαργιλικές φάσεις, και κυρίως το C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, καθιστά αδύνατη την ποσοτικοποίηση της επίδρασης της διαλυτότητας των πολυμόρφων β- ή/και γ-C<sub>2</sub>S στα αλκαλικά διαλύματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Συνεπώς, στόχος της παρούσας εργασίας είναι να εξεταστεί πειραματικά, με υδρομεταλλουργικά πειράματα, η εκχύλιση του Si από τα πολύμορφα ή μίγματα αυτών που έχουν σχηματιστεί από υψηλής καθαρότητας αντιδρώντα (Ca(OH)<sub>2</sub> και SiO<sub>2</sub>). Οι συνθήκες εκχύλισης που θα εφαρμοστούν είναι παρόμοιες με αυτές που εφαρμόζονται στην βελτιστοποιημένη μέθοδο εκχύλισης που έχει αναπτύξει το εργαστήριο μεταλλουργίας του ΕΜΠ.

Προϋπόθεση για τη διενέργεια των προαναφερθέντων δοκιμών είναι η πιο ενδελεχής μελέτη των ιδιοτήτων του C<sub>2</sub>S και ιδιαίτερα του φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των δύο πολυμόρφων του (β-C<sub>2</sub>S, γ-C<sub>2</sub>S). Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στις μεθόδους σχηματισμού του κάθε πολυμόρφου και της αντίστοιχης χημείας ενυδάτωσης τους. Επιπλέον, επειδή η εκχύλιση πραγματοποιείται με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και η πρότερη εμπειρία δείχνει ότι συμμετέχουν σε αντιδράσεις ενανθράκωσης όπως και οι ασβεστοαργιλικές ενώσεις, ιδιαίτερα χρήσιμη θα αποδειχθεί και η βιβλιογραφική ανασκόπηση ερευνών ενανθράκωσης τους, είτε αυτές πραγματοποιούνται με αέριο CO<sub>2</sub>, είτε σε συστήματα καυστικοποίησης, αντίστοιχα της μεθόδου Pedersen. Από αυτές τις έρευνες αντλούνται στοιχεία, κυρίως, σχετικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των προϊόντων μετά το πέρας της διεργασίας και προορίζονται για σύγκριση με τα προϊόντα των πειραμάτων αυτής της διπλωματικής εργασίας. Όλα τα ανωτέρω ζητήματα αποτελούν το αντικείμενο του επόμενου κεφαλαίου της παρούσας εργασίας.

### **3. Ανασκόπηση ιδιοτήτων, σχηματισμού και διεργασιών ενανθράκωσης των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S**

#### **3.1. Εισαγωγή**

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η εκχύλιση ασβεστοαργιλικών σκωριών για την εξαγωγή Al έχει σαν κύριο πρόβλημα στο στάδιο της εκχύλισης την συνδιάλυση του Si. Το Si σε αυτές τις σκωρίες εμφανίζεται με τη μορφή των δύο κύριων πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S, δηλαδή το β- C<sub>2</sub>S και το γ- C<sub>2</sub>S. Στην αρχική μέθοδο Pedersen αναφέρεται ότι το γ- C<sub>2</sub>S είναι προτιμητέα φάση στη σκωρία εξαιτίας της ικανότητας του να αυτοκονιοποιείται και κατά συνέπεια να ελαττώνει το κόστος λειοτρίβησης της σκωρίας πριν την εκχύλιση. Από την άλλη πλευρά, όλες οι σύγχρονες μελέτες στο αντικείμενο αυτό παράγουν κυρίως το β-C<sub>2</sub>S και παρουσιάζουν προβλήματα υψηλής συνδιάλυσης Si. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, η διαδικασία διάλυσης του ασβεστοαργιλικών και ασβεστοπυριτικών ενώσεων σε διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> είναι μια διαδικασία διάλυσης/ενανθράκωσης, με κύρια προϊόντα της το σχηματισμό πολυμόρφων του CaCO<sub>3</sub>. Καθώς αυτή η εργασία στοχεύει στην ανάδειξη των διαφορών στην εκχύλιση/ενανθράκωση των δύο πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S, κρίνεται σκόπιμο να διερευνηθούν προηγούμενες μελέτες πάνω στο αντικείμενο της ενανθράκωσης αυτών των ενώσεων, ακόμη και αν υπερβαίνουν το πεδίο της μεταλλουργικής μηχανικής.

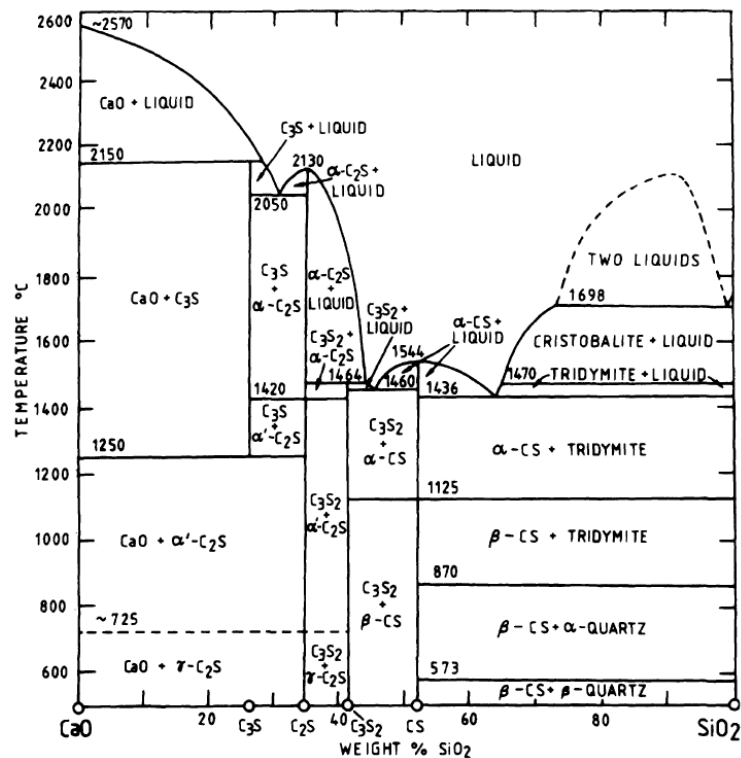
Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν σημαντικές μελέτες σχετικά με την ενανθράκωση των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S από πεδία της τεχνολογίας που αυτές οι αντιδράσεις είναι σημαντικές. Αυτά είναι η χημεία του τσιμέντου και οι τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub>. Στόχος της ανασκόπησης των ερευνών αυτών είναι η ανάδειξη φυσικοχημικών παρατηρήσεων ή/και δεδομένων που ενδέχεται να σχετίζονται με την έρευνα που πραγματοποιείται στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Οι εφαρμογές των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S σε αυτά τα πεδία σχετίζονται με εγγενείς φυσικοχημικές ιδιότητες τους, οπότε, πριν την αναφορά στις συγκεκριμένες έρευνες, θα γίνει μια συνοπτική παρουσίαση των ιδιοτήτων των δύο αυτών πολυμόρφων.



## 3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S

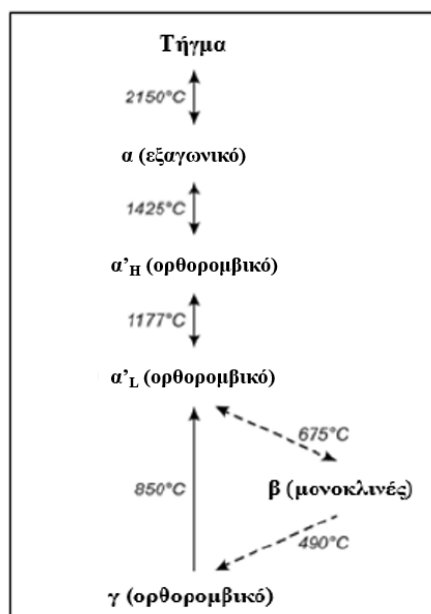
### 3.2.1. Φυσικές ιδιότητες των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S

Για την καλύτερη κατανόηση των δύο μελετώμενων πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S, κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά για όλα τα πολύμορφα της συγκεκριμένης ένωσης και τον τρόπο σχηματισμού τους. Συνεπώς, σε αυτή την ενότητα, γίνεται, αρχικά, μια σύντομη παρουσίαση των μεταξύ τους μετασχηματισμών, η οποία συμπληρώνεται από το διμερές διάγραμμα φάσης συστήματος CaO-SiO<sub>2</sub> (Εικόνα 3.1) και παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά τους χαρακτηριστικά. Αναλύεται επίσης, ο μηχανισμός σύνθεσης των β-C<sub>2</sub>S και γ-C<sub>2</sub>S στην φύση, καθώς αποτελεί κι οδηγό για την εργαστηριακή τους παρασκευή. Αυτές οι πληροφορίες φανερώνουν τους λόγους των διαφορών που έχουν τα β-C<sub>2</sub>S, γ-C<sub>2</sub>S στις φυσικές τους ιδιότητες και διευκολύνουν την κατανόησή τους. Εστιάζοντας στον τρόπο σύνθεσης του β-C<sub>2</sub>S σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι απαραίτητη η περιεκτική εξήγηση του μηχανισμού προσθήκης σταθεροποιητών σε κρυσταλλικές φάσεις.



Εικόνα 3.1: Διμερές διάγραμμα φάσεων του συστήματος CaO-SiO<sub>2</sub> ([41], τροποποιημένο από τον ίδιο τον συγγραφέα).

Τα πολύμορφα που μοιράζονται τον χημικό τύπο Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> είναι συνολικά πέντε. Παρότι η παρούσα εργασία εστιάζει μόνο σε δύο από αυτά, τα β-C<sub>2</sub>S και γ-C<sub>2</sub>S, θα γίνει αναφορά σε όλα τα πολύμορφα, καθώς οι αναμεταξύ τους μετασχηματισμοί παίζουν κρίσιμο ρόλο για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Όπως φαίνεται στο διμερές διάγραμμα φάσεων



Εικόνα 3.2: Μετασηματισμοί φάσεων του C<sub>2</sub>S. [1-3]

(Εικόνα 3.1), οι περιοχές σταθερότητας των πολυμόρφων (α-, α'Η-, α'Λ-, β-, γ-) του C<sub>2</sub>S διαφέρουν ανάλογα με τη θερμοκρασία. Από αυτά (θερμοδυναμικά) σταθερό σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 600°C είναι μόνο το γ-C<sub>2</sub>S. Τα πολύμορφα α-, α'Η-, α'Λ-, β-, χρειάζονται κάποιον σταθεροποιητή για να διατηρηθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μικρή εξαίρεση αποτελεί το β-C<sub>2</sub>S που ουσιαστικά μπορεί να εμφανιστεί κι ως μετασταθής φάση σε χαμηλή θερμοκρασία αν οι κρυσταλλίτες είναι αρκετά μικροί [41, 42] ή λάβει χώρα ταχεία ψύξη. Η αλληλουχία των μετασηματισμών του α-C<sub>2</sub>S προς γ-C<sub>2</sub>S παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2 ενώ στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά

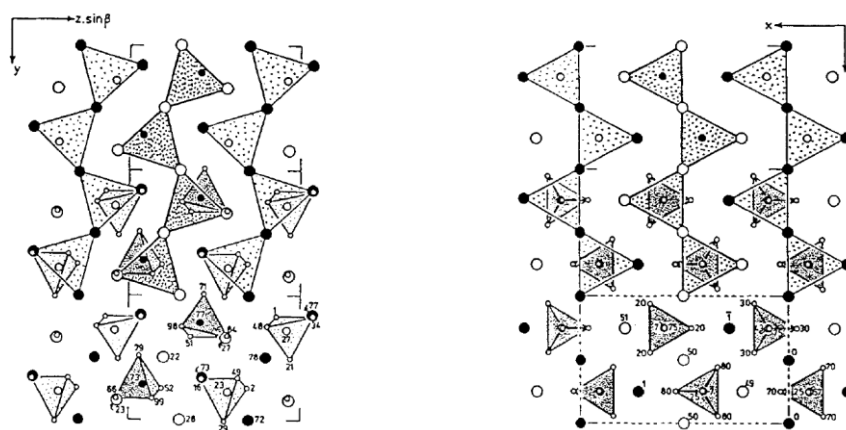
χαρακτηριστικά των βασικών πέντε πολυμόρφων C<sub>2</sub>S.

Πίνακας 3.1: Κρυσταλλικά χαρακτηριστικά πολυμόρφων C<sub>2</sub>S.

Ιδιότητα	Πολύμορφο				
	γ-C <sub>2</sub> S	β- C <sub>2</sub> S	α'Λ- C <sub>2</sub> S	α'Η- C <sub>2</sub> S	α- C <sub>2</sub> S
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Ορθορομβικό	Μονοκλινές	Ορθορομβικό	Ορθορομβικό	Εξαγωνικό
Τάξη (H-M)	<i>mmm</i> (2/m 2/m 2/m) – Διπυραμιδικό	2/m – Πρισματικό	-	-	-
Ομάδα Συμμετρίας Χώρου	Pbnm	P2 <sub>1</sub> /n	Pna2 <sub>1</sub>	Pcmn	P6 <sub>3</sub> /Pcmn
A	0.5081	0.5502	2.0871	0.949	0.5579
B	1.1224	0.6745	0.9496	0.559	-
C	0.6778	0.9297	0.56	0.685	0.715
Λόγος a:b:c	0.453 : 1 : 0.604	0.816 : 1 : 1.378	2.198 : 1 : 0.589	1.697 : 1 : 1.223	-
Όγκος κυψελίδας Å <sup>3</sup>	386.54	345.02	1109.87	363.39	398.90
Z	4	4	12	4	2
Διδυμίες	-	Κοινές. Πολυσύνθετες παράλληλες σε {100}	-	-	-
Πηγές	[1, 43-45]	[46-48]	[2, 41]	[2, 41]	[2, 41]

Τα πολύμορφα  $\beta$ - και  $\gamma$ - του  $C_2S$  σχηματίζονται και με φυσικές γεωλογικές διεργασίες. Αρχικά, το φυσικό ορυκτό  $\beta$ - $C_2S$ , είναι γνωστό με την ορυκτολογική ονομασία λαρνίτης. Βέβαια, το  $\beta$ - $C_2S$  ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στο κλίνκερ των τσιμέντων το 1897, κι εκ τότε αναφέρεται στην χημεία των τσιμέντων ως μελίτης. Στην φύση σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (520 C° με 670°C) σε περιοχές επαφής μεταμορφωμένων ιζηματογενών ανθρακικών πετρωμάτων (κυρίως ασβεστόλιθοι) με τηγμένα βασαλτικά πετρώματα (περιέχουν χαλαζία). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο λαρνίτης είναι μετασταθής. Ωστόσο, προσμίξεις στο πλέγμα του μπορούν να δράσουν ως σταθεροποιητές.

Το  $\gamma$ - $C_2S$  ως ορυκτό ονομάζεται ασβεστούχος-ολιβίνης κι ανήκει στην ομάδα των ολιβινών. Αυτό προκύπτει από το  $\beta$ - $C_2S$ . Πιο συγκεκριμένα, το  $\beta$ - $C_2S$  μετά από ψύξη, κάτω από 520°C μετασχηματίζεται στο θερμοδυναμικά σταθερότερο σε χαμηλή θερμοκρασία πολύμορφο, δηλαδή το  $\gamma$ - $C_2S$ . Ουσιαστικά παραμορφώνεται το κρυσταλλικό πλέγμα και το μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης μετασχηματίζεται σε ορθορομβικό [1, 46]. Η εικόνα 3.3 είναι ενδεικτική της δομής τους.



Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της δομής των  $\beta$ - $C_2S$  και  $\gamma$ - $C_2S$  στη σειρά. [2]

Ο μετασχηματισμός του  $\beta$ - $C_2S$  σε  $\gamma$ - $C_2S$  συνοδεύεται από το φαινόμενο της «αυτοκοκιοποίησης» (“dusting effect”). Διευκρινίζοντας, κατά την απόψυξη το υλικό διαστέλλεται, με τον όγκο του να αυξάνεται κατά 12 %. Αυτό παρατηρείται κι από τη μείωση της τιμής του ειδικού βάρους (Πίνακας 3.2) από  $\beta$ - $C_2S$  σε  $\gamma$ - $C_2S$ , ενώ οφείλεται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής που πραγματοποιείται. Η αύξηση του όγκου έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται υψηλές εσωτερικές τάσεις και το υλικό ( $\gamma$ - $C_2S$ ) να αυτοκοκιοποιείται. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και στις ασβεστοαργιλικές σκωρίες κατά την απόψυξή τους, λόγω του περιεχόμενου  $\gamma$ - $C_2S$ . Είναι, μάλιστα, ωφέλιμο καθώς ελαχιστοποιούνται τα έξοδα λειοτριβήσης και παράγεται λεπτομερές υλικό, έτοιμο για το υδρομεταλλουργικό στάδιο της εκχύλισης. [2, 3]

Πίνακας 3.2: Φυσικές Ιδιότητες των  $\beta$ -C<sub>2</sub>S και  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.

Ιδιότητα	Πολύμορφο		Πηγή
	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	
Λάμψη	Υαλώδης	-	[1, 46]
Χρώμα	Λευκό/Γκρι/Άχρωμο	Ελαφρώς κιτρινωπό ροζέ/ άχρωμο	[1, 46]
Σκληρότητα (Moh's)	6	4.5	[1, 46]
Ειδικό Βάρος (g/cm <sup>3</sup> )	3.28-3.33	2.986	[1, 46]
Σημείο Τήξης ( $\alpha$ -C <sub>2</sub> S, °C)	2150		[2]

Το φαινόμενο της αυτοκονιοποίησης και ο κρυσταλλικός μετασχηματισμός που την συνοδεύει είναι ίσως η πιο εξέχουσα ιδιότητα της συγκεκριμένης χημικής ένωσης και αυτή με την υψηλότερη τεχνολογική σημασία, τόσο για βιομηχανική παραγωγή του τσιμέντου, όσο και για την μεταλλουργική μηχανική σκωριών σε συστήματα που περιέχουν τα οξειδία CaO-SiO<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό θα γίνει μια πιο εκτενής αναφορά σε αυτό.

### 3.2.2. Ο μετασχηματισμός $\beta$ -C<sub>2</sub>S $\rightarrow$ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S

Η μελέτη εις βάθος της μετάβασης του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S σε  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S έχει διττή σημασία. Από τη μια πλευρά επισημαίνονται οι συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό του ενός ή του άλλου πολυμόρφου και μπορεί, ιδιαίτερα, να γίνει κατανοητός ο τρόπος σταθεροποίησης του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S λόγω στοιχείων αντικατάστασης (προσμίξεων).

Αρχικά, σημειώνεται ότι η δομή του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S θεωρείται ασταθής σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ κατιόντων στο πλέγμα του. Εντούτοις, σε πολύ υψηλές πιέσεις, έχει αποδειχθεί ότι είναι σταθερότερη από την δομή των πολυμόρφων  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S και  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S. Με βάση τα προαναφερθέντα, η αιτία για την εμφάνιση του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, ως φάση, μεταξύ των  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S και  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S κατά την απόψυξη σε ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζεται δυσνόητη, αφού ως δομή, κατά την ψύξη, πρέπει να βρίσκεται σε έντονα εντατική κατάσταση. Εικάζεται ότι ο φερροελαστικού τύπου μετασχηματισμός του  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S σε  $\beta$ -C<sub>2</sub>S είναι ο λόγος για αυτή την αυθόρμητα παραγόμενη παραμόρφωση. Δηλαδή, το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S επιδέχεται παραμόρφωση με καταλληλότερο τρόπο, σε σχέση με το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, εντός ορισμένων θερμοκρασιακών ορίων. Συνεπώς, η μετασταθής δομή του  $\beta$ - είναι εγγενώς παραμορφωμένη. [2]

Είναι γνωστό ότι και η μεταμόρφωση του  $\alpha$ - σε  $\alpha'_H$ - $C_2S$  είναι φερροελαστικού τύπου. Κόκκοι του  $\beta$ - $C_2S$  που υπέστησαν και τους δύο πρότερους μετασχηματισμούς, δηλαδή από  $\alpha$ - $C_2S$  προς  $\alpha'_H$ - $C_2S$  και στη συνέχεια από  $\alpha'_L$ - $C_2S$  προς  $\beta$ - $C_2S$ , θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη εσωτερική παραμόρφωση σε σχέση με τους κόκκους του  $\beta$ - $C_2S$  που υπέστησαν μόνο τον  $\alpha'_L$ - $C_2S$  προς  $\beta$ - $C_2S$ . [2] Είναι πιθανό, ο συνδυασμός των μεγάλων παραμορφώσεων του πλέγματος του  $\beta$ - $C_2S$  με τις ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων Ca και Si να οδηγεί τον μετασχηματισμό  $\beta$ - $C_2S$  προς  $\gamma$ - $C_2S$  να διενεργείται αυθόρμητα. Αυτό συμβαίνει παρόλο που είναι απαραίτητη η διάσπαση δεσμών οξυγόνου στην δομή του  $\beta$ - $C_2S$  κατά την κρυσταλλική διεργασία. Συνεπώς, η διαδικασία ευθυγράμμισης του πλέγματος του  $\beta$ - $C_2S$  για την εκτόνωση των παραμορφώσεων κι η μεγιστοποίηση του όγκου για την μείωση των ηλεκτροστατικών απώσεων είναι η αιτία για την μεγαλύτερη συμμετρία και αυξημένο όγκο στην παραγόμενη  $\gamma$ - $C_2S$  δομή. [2]

Οι απόψεις για τον χαρακτηρισμό του μετασχηματισμού  $\beta$ - $C_2S$  προς  $\gamma$ - $C_2S$  ως διατμησιακό ή διαχυσιακό δίστανται. Από την έρευνα των Kim et al. ο μηχανισμός που περιεγράφηκε ερμηνεύεται ως διατμησιακός επειδή είναι αυθόρμητος, αλλά με μερικά χαρακτηριστικά ενός διαχυσιακού, όπως η διάσπαση δεσμών. [2] Η δεύτερη θεωρία περιγράφει την μετατροπή ως έναν μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, δηλαδή έναν διατμησιακό μετασχηματισμό που συνοδεύεται από παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (από ορθορομβικό σε μονοκλινές). [49]

### 3.2.3. Μέθοδοι σταθεροποίησης του $\beta$ - $C_2S$ σε ατμοσφαιρική πίεση

Το φαινόμενο της αυτοκονιοποίησης, που είναι άμεση συνέπεια του μετασχηματισμού του  $\beta$ - $C_2S$  σε  $\gamma$ - $C_2S$ , δεν είναι επιθυμητό σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ο μετασχηματισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος κατά την ψύξη των σκωριών της χαλυβουργίας [50, 51], καθώς καθιστά αδύνατη την αξιοποίηση τους ως αδρανή ή ως πρώτη ύλη ή προσθετικό για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Αντίστοιχα, στην τσιμεντοβιομηχανία μελετώνται ενεργά μέθοδοι παραγωγής τσιμέντων με βάση το  $\beta$ - $C_2S$ , καθώς μετά την ενυδάτωση του, παρουσιάζει τις ίδιες μηχανικές φυσικές ιδιότητες με τον αλίτη  $C_3S$  [52]. Οι λιγότερες απαιτήσεις των τσιμέντων με βάση το  $\beta$ - $C_2S$  (μπελιτικά τσιμέντα) σε  $CaCO_3$  σε σχέση με το τσιμέντο Portland και η χαμηλότερη θερμοκρασία σχηματισμού του  $\beta$ - $C_2S$ , καθιστούν τα νέα αυτά τσιμέντα ελκυστικά για τη βιομηχανία ώστε να ελαττώσει το αποτύπωμα  $CO_2$  και να καταστεί περιβαλλοντικά φιλική [53]. Συνεπώς και για την τσιμεντοβιομηχανία η σταθεροποίηση του  $\beta$ - $C_2S$  σε σχέση με το  $\gamma$ - $C_2S$  είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας [54].

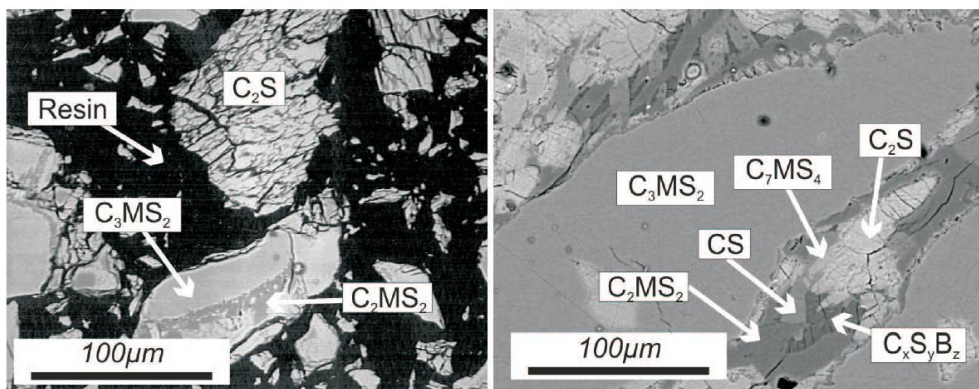
Η σταθεροποίηση του  $\beta$ - $C_2S$  μελετάται με δύο μεθόδους:

- i. Χημική σταθεροποίηση με χρήση σταθεροποιητών
- ii. Φυσική σταθεροποίηση με έλεγχο των ρυθμών θέρμανσης ή απόψυξης

Αξίζει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία απαντώνται και έρευνες που συνδυάζουν τις δύο μεθόδους.

Οι μέθοδοι χημικής σταθεροποίησης συνίστανται στην προσθήκη χημικών ενώσεων που μέσω υποκαταστάσεων στο πλέγμα του  $C_2S$ , δεν επιτρέπουν το μετασχηματισμό του  $\beta$ -πολυμόρφου στο  $\gamma$ -. Οι ενώσεις αυτές, γνωστές και ως σταθεροποιητές (stabilizers), ουσιαστικά παρεμβάλλονται στο πλέγμα του  $\beta$ - $C_2S$  για να μην ευθυγραμμιστεί και να παραμείνει το εντατικό πεδίο σταθερό. Έχουν μελετηθεί διάφορες χημικές ενώσεις, όπως  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  για τη σταθεροποίηση του πλέγματός του, με βέλτιστη επιλογή να αποτελεί το  $B_2O_3$  σε ποσοστό 0.3-0.5% w/w. [55, 56]

Το  $B_2O_3$  είναι μάλιστα γνωστό ότι σταθεροποιεί τα υψηλής θερμοκρασίας πολύμορφα του  $C_2S$  κι έχει χρησιμοποιηθεί στις σκωρίες χαλύβων για να μην αποσυντίθενται. Ενδεικτικό παράδειγμα σταθεροποιημένης σκωρίας δίνεται στην Εικόνα 3.4. Για τη σταθεροποίηση με  $B_2O_3$  θεωρείται ότι ο μηχανισμός που πραγματοποιείται στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $C_2S$  είναι η μερική αντικατάσταση των ανιόντων  $SiO_4^{4-}$  από ιόντα  $BO_3^{3-}$ . Η μεγάλη διαφορά στην ιοντική ακτίνα των  $Si^{4+}$  και  $B^{3+}$  καταστέλλει τις μετακινήσεις των  $Ca^{2+}$  και τις περιστροφές των  $SiO_4^{4-}$ . Η καταστολή αυτών των κινήσεων αποτρέπει την αυθόρμητη μετατροπή του  $\beta$ - $C_2S$  σε  $\gamma$ - $C_2S$  [49].



Εικόνα 3.4: Επίδραση προσθήκης  $B_2O_3$  σε σκωρία που περιέχει  $C_2S$ . Αριστερά: Η ακτέργαστη σκωρία περιέχει σπασμένους κόκκους  $\gamma$ - $C_2S$  κι αποσυντίθεται κατά τη ψύξη. Δεξιά: Η κατεργασμένη σκωρία περιέχει σταθερό  $\beta$ - $C_2S$  και δεν αποσυντίθεται. Οι απεικονίσεις έγιναν με EPMA-WDS. [49]

Η φυσική σταθεροποίηση του  $\beta$ - $C_2S$  υποστηρίζεται πως δύναται να επιτευχθεί:

- i. Με έλεγχο του ρυθμού απόψυξης, στην περίπτωση που γίνεται κρυστάλλωση του από τήγμα ή σύνθεση σε θερμοκρασία υψηλότερη από τους 1200°C (περιοχή σταθερότητας του  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S) αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης
- ii. Με έλεγχο της μέγιστης θερμοκρασίας σύνθεσης, όταν γίνεται σύνθεση σε στερεά κατάσταση (θερμοκρασία χαμηλότερη των 1200°C)

Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι υψηλοί ρυθμοί απόψυξης από την περιοχή σταθερότητας του  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S οδηγούν σε μερική σταθεροποίηση του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Οι D.K. Smith et al.[57] προσδιόρισαν ότι η θέρμανση μιγμάτων CaO-SiO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1420°C±10°C οδηγεί κατά την απόψυξη πάντα σε πλήρη μετασχηματισμό του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S σε  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Περεταίρω εξηγήσεις για τη φυσική σταθεροποίηση των δύο πολυμόρφων δόθηκαν από τους C.J. Chan et al. [42], που μελέτησαν εκτενώς τις παραμέτρους που προωθούν το μετασχηματισμό (διαφορετικά μεγέθη κόκκου των αρχικών υλικών, χημικά πρόσθετα, κινητικές ψύξης ή επεξεργασίες ανόπτησης σε υψηλή θερμοκρασία). Οι C. Remy et al.[58] μελέτησαν τους μετασχηματισμούς των πολυμόρφων με φασματοσκοπία Raman. Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση τους ότι το φάσμα Raman των καθαρών  $\beta$ -C<sub>2</sub>S και  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S είναι παρόμοια.

Η σύνθεση του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως επιτυγχάνεται αποκλειστικά με τη χρήση σταθεροποιητών. Αξιοσημείωτη πάντως είναι η έρευνα των Y.T. Chang et al.[59], που παρατήρησαν ότι η φάση  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S που παρουσιάζεται ως το τελικό προϊόν της σύνθεσης, όταν η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης ρυθμίστηκε εντός του πεδίου σταθερότητας του  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S (1177°C - 1425°C). Αντίθετα, η φάση  $\beta$ -C<sub>2</sub>S εμφανίστηκε στο τελικό προϊόν όταν η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είχε ρυθμιστεί εντός του πεδίου σταθερότητας του  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S (850°C - 1177°C).

### 3.2.4. Σύνοψη

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S και δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στο μετασχηματισμό  $\beta$ -C<sub>2</sub>S →  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S που αποτελεί ίσως την σημαντικότερη, από άποψη τεχνολογικού ενδιαφέροντος, ιδιότητα της συγκεκριμένης ένωσης. Παρότι το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S είναι η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 450°C, είναι το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S και οι τρόποι σταθεροποίησης του που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη χαλυβουργία και την παραγωγή τσιμέντου.

Σε σχέση με όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον για το μετασχηματισμό αυτό είναι έκδηλο σε σχέση με τη μέθοδο Pedersen. Στη

βιομηχανική πρακτική η επίτευξη του μετασχηματισμού αυτού είναι σημαντική καθώς ελαχιστοποιεί το κόστος λειοτρίβησης. Από την άλλη πλευρά, η επίτευξη του αποτελεί μια τεχνολογική πρόκληση για τις σκωρίες της μεθόδου Pedersen, καθώς το  $Al_2O_3$  που είναι το κύριο συστατικών των σκωριών αυτών αποτελεί έναν από τους πιο επιτυχημένους σταθεροποιητές για το σχηματισμό του  $\beta-C_2S$ .

**Με βάση τα προαναφερθέντα, μπορεί πλέον να γίνει σε μεγαλύτερο βαθμό κατανοητό το ερευνητικό κίνητρο πίσω από την παρούσα εργασία. Καθώς το  $C_2S$  είναι η κύρια πυριτική φάση στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen, και η συνδιάλυση του Si στο υδρομεταλλουργικό στάδιο αυτής είναι ένα από τα πιο σοβαρά τεχνικά προβλήματα της εκχύλισης, η μελέτη της διαλυτότητας του Si από τα πολύμορφα του  $C_2S$  σε διαλύματα  $Na_2CO_3$  δύναται να αναδείξει κατά πόσο ο μετασχηματισμός  $\beta-C_2S \rightarrow \gamma-C_2S$  έχει επίπτωση στο σχεδιασμό του υδρομεταλλουργικού κυκλώματος της μεθόδου Pedersen. Πιο συγκεκριμένα, αν τα δύο πολύμορφα του  $C_2S$  έχουν την ίδια συμπεριφορά στο στάδιο της εκχύλισης, τότε πράγματι το μόνο όφελος από τον πλήρη μετασχηματισμό του  $\beta-C_2S$  σε  $\gamma-C_2S$  είναι η ελάττωση του κόστους λειοτρίβησης της σκωρίας. Αν όμως παρατηρηθεί ότι τα δύο πολύμορφα συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά την εκχύλιση της σκωρίας, τότε η ύπαρξη του ενός ή του άλλου στη σκωρία, θα έχει επίπτωση στην επιμόλυνση του αργιλικού διαλύματος με Si.**

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2 σχετικά με την εκχύλιση του Al από τις ασβεστοαργιλικές ενώσεις, πρόκειται για μια διεργασία που συνδέεται άρρηκτα με τις υδραυλικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών και με την καυστικοποίηση του διαλύματος. Όμως η καυστικοποίηση του διαλύματος, ιδωμένη από τη σκοπιά των παραγόμενων στερέων είναι μια διαδικασία ενανθράκωσης (carbonation) του Ca, προς σχηματισμό  $CaCO_3$ . Συνεπώς, μια ανασκόπηση των ερευνών ενανθράκωσης των πολυμόρφων του  $C_2S$  θα βοηθήσει πιθανόν στην κατανόηση των φαινομένων που θα λάβουν χώρα κατά την εκχύλιση. Αυτό είναι το αντικείμενο της επόμενης ενότητας αυτού του κεφαλαίου.

### **3.3. Μηχανισμοί και εφαρμογές της ενανθράκωσης των πολυμόρφων του $C_2S$**

#### **3.3.1. Εισαγωγή**

Η παρούσα ενότητα αποτελείται από τέσσερις υποενότητες. Αρχικά, θα οριστεί η χημική διεργασία της ενανθράκωσης, με ιδιαίτερη έμφαση στην ενανθράκωση των



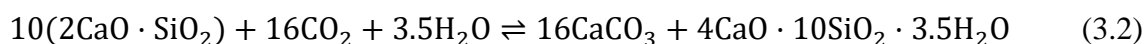
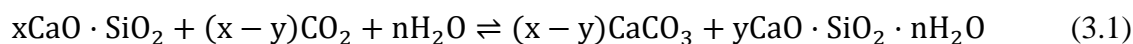
ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Τα δύο πεδία έρευνας για τα οποία η ενανθράκωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων είναι σημαντική είναι η χημεία των τσιμέντων και η δέσμευση και αποθήκευση CO<sub>2</sub> για ελάττωση των εκπομπών του συγκεκριμένου αερίου στην ατμόσφαιρα. Σε αυτά τα ζητήματα είναι αφιερωμένες οι δύο επόμενες υποενότητες. Τέλος, στην τελευταία υποενότητα γίνεται αναφορά στα προϊόντα της ενανθράκωσης ασβεστοπυριτικών ενώσεων που είναι τα διάφορα πολύμορφα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>). Παρουσιάζονται σε αυτή οι ιδιότητες τους, ιδιαίτερα σε σχέση με τα διάφορα χημικά περιβάλλοντα σύνθεσης τους.

### 3.3.2. Εισαγωγικές έννοιες – Ορισμοί

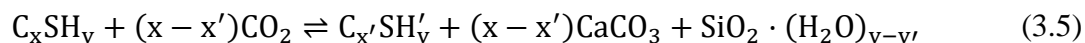
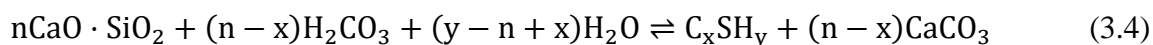
Η ενανθράκωση (carbonation) έχει σημασία σε διάφορες φυσικές ή βιομηχανικές διεργασίες. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στους ωκεανούς εξαρτάται από το σχηματισμό CaCO<sub>3</sub> με το διαλυμένο Ca.[60] Στη βιομηχανία η ενανθράκωση χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση πολύ δραστικών μετάλλων, όπως στην παραγωγή του Li, που το κύριο ενδιάμεσο μεταλλουργικό προϊόν είναι το Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [61] Όμως, οι αντιδράσεις ενανθράκωσης έχουν μεγάλη σημασία σε δύο ενεργά πεδία έρευνας: (α) στη χημεία των τσιμέντων και (β) στην δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub>. Στις επόμενες ενότητες θα γίνει μια συνοπτική παρουσίαση της σημασίας των διεργασιών αυτών στα συγκεκριμένα πεδία, με επίκεντρο φυσικά τις έρευνες που έχουν γίνει με τα πολύμορφα του C<sub>2</sub>S.

Πριν αναδειχθεί η σημασία της ενανθράκωσης, πρέπει πρώτα να οριστεί ως χημική διεργασία. Ως ενανθράκωση ορίζεται η αντίδραση του CO<sub>2</sub> με αλκαλικές ενώσεις (κυρίως οξείδια αλκαλίων και αλκαλικών γαιών), με σκοπό την παραγωγή αδιάλυτων, θερμοδυναμικά σταθερών ανθρακικών ενώσεων [62, 63]. Η δράση του CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια των αντιδρώντων συνήθως επιτυγχάνεται (ή και καταλύεται) από την ύπαρξη ρευστού μέσου, όπως το νερό, για τη ταχύτερη διάχυσή του. Σε αυτές τις περιπτώσεις, και ιδιαίτερα για υδραυλικές ενώσεις, όπως οι ασβεστοπυριτικές που μελετώνται στα πλαίσια αυτής της εργασίας, η ενυδάτωση και η ενανθράκωση είναι συνεργατικές δράσεις και δεν μελετώνται ξεχωριστά αλλά ενιαία. Θερμοχημικά, η αντίδραση ενανθράκωσης είναι εξώθερμη, όπως άλλωστε και οι αντιδράσεις ενυδάτωσης. Η αύξηση στην θερμοκρασία ευνοεί τη διάλυση των C<sub>2</sub>S ενώ παράλληλα μειώνει την διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>. Για παράδειγμα, σε έρευνα για την ενανθράκωση του γ-C<sub>2</sub>S σημειώνεται ότι η μειωμένη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 80°C την καθιστά το ελέγχον στάδιο στην κινητική της αντίδρασης έναντι της διάλυσης του γ-C<sub>2</sub>S. [7]

Σε αυτό το σημείο αξίζει μια πιο ενδελεχής παρουσίαση των χημικών αντιδράσεων που περιγράφουν την διεργασία της ενανθράκωσης. Η Εξίσωση (3.1) αποτελεί την γενική μορφή της αντίδρασης ενανθράκωσης των πυριτικών ενώσεων του ασβεστίου ενώ για  $x=2$ , προκύπτει η Εξίσωση (3.2) της αντίδρασης των  $C_2S$  συγκεκριμένα. Η Εξίσωση (3.2) βασίζεται σε έρευνα που προσεγγίζει την στοιχειομετρία του παραγόμενου C-S-H.[5]



Ο μηχανισμός της ενανθράκωσης σε καθαρό νερό (ουδέτερο pH) μπορεί να αναλυθεί σε τέσσερις επί μέρους αντιδράσεις. Η πρώτη αντίδραση (3.3) είναι η διάλυση του  $\text{CO}_2$  στο νερό. Στη συνέχεια, όπως δείχνει η (3.4), το  $\text{H}_2\text{CO}_3$  αντιδρά με την πυριτική ένωση παράγοντας  $\text{CaCO}_3$  και μικρή ποσότητα γέλης C-S-H, λόγω ενυδάτωσης. Το C-S-H αρχίζει σταδιακά να διαλύεται, παράγοντας γέλη πυριτίας (silica gel) και με το Ca να μετατρέπεται σε  $\text{CaCO}_3$ , όπως δείχνει η αντίδραση (3.5). Τέλος, η αντίδραση (3.6) (ισοδύναμη της γενικής αντίδρασης (3.1) που σημειώθηκε πιο πάνω) παρουσιάζει την πλήρη μετατροπή του C-S-H σε silica gel και  $\text{CaCO}_3$ . [64]



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι γενικές μορφές των αντιδράσεων ενανθράκωσης που αποδίδονται από τις εξισώσεις (3.1) και (3.4)- (3.6) δεν είναι στοιχειομετρικά ακριβείς αλλά αποδίδουν προσεγγιστικά τις δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο χημικό αυτό σύστημα, σύμφωνα με τα προϊόντα που παρατηρούνται.

### 3.3.3. Ενανθράκωση στη χημεία των τσιμέντων

Η ενανθράκωση στο τσιμέντο και τα προϊόντα σκυροδέματος μπορεί να επιδράσει καθοριστικά στην ποιότητά τους, τόσο θετικά όσο κι αρνητικά. Ξεκινώντας με τις θετικές επιδράσεις, η ενανθράκωση μπορεί να αυξήσει τις θλιπτικές και εφελκυστικές αντοχές του τσιμέντου και των προϊόντων του έως και 100%. [41] Τα προϊόντα της ενανθράκωσης ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2(\text{gel})$ ) έχουν μεγαλύτερα μέτρα ελαστικότητας από τα αντίστοιχα της ενυδάτωσης των τσιμέντων (C-S-H,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), γεγονός που επεξηγεί την αύξηση της

αντοχής μετά από ενανθράκωση συγκριτικά με την ενυδάτωση.[8, 65] Επιπλέον, τα παραγόμενα  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{SiO}_{2(\text{gel})}$  μπορούν επιφανειακά να κλείσουν πόρους αλλά και μικρορωγμές του σκυροδέματος, αποτρέποντας την χημική του διάβρωση εσωτερικά αλλά και του οπλισμού. Ακόμα, μειώνονται και οι αλλαγές (συρρίκνωση) στον όγκο του σκυροδέματος που προκαλούν ρωγμές, αφού με το κλείσιμο των πόρων μειώνεται η αφυδάτωση. Ωστόσο, σε μερικές περιπτώσεις, το  $\text{CO}_2$  μεταβάλλει ανοδικά το pH καταστρέφοντας το προστατευτικό φιλμ του οπλισμού. [41]

Η διεργασία ενανθράκωσης του  $\text{C}_2\text{S}$  είναι ιδιαίτερα σημαντική για το τσιμέντο. Αυτό αναδεικνύεται από το γεγονός ότι είναι βασικό συστατικό των τσιμεντών τύπου Portland, υπό την μορφή  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Συγκεκριμένα αποτελεί το δεύτερο μεγαλύτερο σε ποσότητα συστατικό στο τσιμέντο σε ποσοστό ~25% w/w (πρώτο είναι το  $\text{C}_3\text{S}$ ) και συνεισφέρει μακροπρόθεσμα στην ανάπτυξη τελικής αντοχής του σκυροδέματος. Έχει αποδειχθεί ότι η ενανθράκωση του  $\text{C}_2\text{S}$  μπορεί να βελτιώσει τις αντοχές και τη διάρκεια στον χρόνο των προϊόντων σκυροδέματος, απορροφώντας το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας χωρίς να διαβρώνεται το σκυρόδεμα. Έχει, μάλιστα, την μεγαλύτερη χωρητικότητα σε  $\text{CO}_2$  από όλες τις πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου. Η ταχύτητα ενυδάτωσης και η πρώιμη αντοχή αποτελούν βασικά μειονεκτήματα έναντι του  $\text{C}_3\text{S}$ . Η πρώιμη αντοχή οφείλεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στο  $\text{C}_3\text{S}$ . Η διαδικασία της ενανθράκωσης των  $\text{C}_2\text{S}$  ερευνάται ώστε να βελτιωθούν οι υδραυλικές τους ιδιότητες, καθώς τα ενεργοποιεί χημικά. Με αυτόν τον τρόπο θα συνεισφέρουν περισσότερο στην πρώιμη αντοχή του τσιμέντου. Βέβαια, το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον αφορά το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , καθώς αυτό αποτελεί το συστατικό του τσιμέντου και όχι το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , που έχει περιορισμένα οφέλη στον τομέα και τελικά μικρότερο αριθμό ερευνών που αφορούν την ενανθράκωσή του. Τα θετικά, όμως αποτελέσματα της ενανθράκωσης και στα δύο πολύμορφα είναι αντίστοιχα αλλά εμφανίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό στο  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  και για αυτό γίνεται μεγαλύτερη εστίαση σε αυτό.

Συμπληρωματικά, με τα οφέλη στη μηχανική ενίσχυση, η ενανθράκωση του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  καθιστά το τσιμέντο φιλικότερο προς το περιβάλλον. Αποδεικνύεται ότι η αύξηση της συμμετοχής του  $\text{C}_2\text{S}$  στο τσιμέντο, υποκαθιστώντας μέρος του  $\text{C}_3\text{S}$ , μπορεί να μειώσει το αποτύπωμα  $\text{CO}_2$  των πρώτων υλών του. Αυτό συμβαίνει διότι το  $\text{C}_2\text{S}$  σχηματίζεται σε μικρότερη θερμοκρασία από το  $\text{C}_3\text{S}$  και, επιπροσθέτως, χρειάζεται λιγότερος ασβέστης ( $\text{CaO}$ ) στο κλίνκερ για την στοιχειομετρική παραγωγή του  $\text{C}_2\text{S}$  σε σχέση με το  $\text{C}_3\text{S}$ . [5, 6, 8, 66] Σημειώνεται ότι η κύρια πηγή για την παραγωγή  $\text{CaO}$  είναι ο ασβεστόλιθος, η πύρωση του οποίου παράγει  $\text{CO}_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση της Εξίσωσης (3.7).



### 3.3.4. Ενανθράκωση ως μέθοδος δέσμευσης και αποθήκευσης ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub>

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα και η αναζήτηση λύσεων από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι συνεχής. Το Ευρωκοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης προωθούν την τεχνικά εφικτή μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 50% ως το 2050, με τα αναπτυγμένα κράτη να φτάνουν 60-80% μείωση μέχρι τότε. Μια ανερχόμενη λύση για το ζήτημα αποτελεί η τεχνική δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> (Carbon Capture and Storage-CCS). Γενικά, η CCS ορίζεται ως η δέσμευση του CO<sub>2</sub> από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις, με την μεταφορά του σε κατάλληλους χώρους αποθήκευσης.[63] Ειδικότερα, οι χώροι αυτοί, που σαν κύριο χαρακτηριστικό έχουν ότι είναι αδιαπέραστοι, μπορεί να είναι υπόγειοι ή υποθαλάσσιοι γεωλογικοί σχηματισμοί, στους οποίους εγχέεται το αέριο για μόνιμη αποθήκευση ή και χώροι βιοχημικής επεξεργασίας με μικροοργανισμούς.[61] Παρότι οι τεχνικές αυτές βρίσκουν εφαρμογή, εξετάζεται τεχνολογικά και μια, ακόμη αποτελεσματικότερη τεχνική, η ενανθράκωση ορυκτών. [62]

Η τεχνική της ενανθράκωσης ορυκτών έχει εξαιρετικά μεγάλη δυναμικότητα αποθήκευσης CO<sub>2</sub>. Μπορούν, θεωρητικά, με αυτή τη μέθοδο να αποθηκευτούν εκατομμύρια Gt CO<sub>2</sub>, αξιοποιώντας αποθέματα και βιομηχανικά απορρίμματα (όπως οι σκωρίες). Τα προτιμητέα αλκαλικά ορυκτά που αξιοποιούνται ως πρώτες ύλες ενανθράκωσης, είναι οξειδία ή υδροξειδία αλκαλικών γαιών όπως του Ca και του Mg. Η προτίμηση οφείλεται στον ταχύ ρυθμό ενανθράκωσής τους. Επειδή είναι πολύ δραστικά, τα οξειδιά τους εμφανίζονται ως σύνθετα πυριτικά οξειδία σε πυριτικά πετρώματα.[62] Το πρακτικότερο πυριτικό ορυκτό είναι ο ολιβίνης (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), αφού βρίσκεται σε αφθονία κι έχει μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα ορυκτά του Ca.[67] Πέραν των φυσικών πηγών, εναλλακτικές πηγές των αλκαλικών ορυκτών αποτελούν βιομηχανικά απόβλητα, όπως οι σκωρίες των χαλύβων και τα προς απόρριψη δομικά υλικά μετά το τέλος ζωής τους. [62] Όσον αφορά στα παραγόμενα ανθρακικά ορυκτά είναι περιβαλλοντικά πιο ασφαλή και με δυνατότητες αξιοποίησης ως προϊόντα. Συνεπώς, μπορεί να ενισχυθεί και το έργο της κυκλικής οικονομίας.

Μολονότι οι πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου υστερούν σε σχέση με του μαγνησίου, οι έρευνες που τις αφορούν και ιδιαίτερα οι έρευνες για τη δυναμικότητα ενανθράκωσης των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S συνεχώς πληθαίνουν. Το ενδιαφέρον για αυτές τις ενώσεις οφείλεται

στο γεγονός ότι οι πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου εμφανίζονται συνεχώς ως παραπροϊόντα της μεταλλουργικής βιομηχανίας (σκωρίες) και της τσιμεντοβιομηχανίας (βασικό συστατικό το  $\beta$ - $C_2S$ ), με τα πολύμορφα του  $C_2S$  να έχουν κυρίαρχο ρόλο. Η αφθονία του  $C_2S$  συνοδεύεται παράλληλα με την αυξημένη δυναμικότητα ενανθράκωσης σε σχέση με τις υπόλοιπες ασβεστοπυριτικές ενώσεις. [5, 6, 8, 66, 68] Μάλιστα, το καθαρό  $\beta$ - $C_2S$  έχει τον μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης μεταξύ όλων των ενώσεων της ομάδας αυτής ενώ του  $\gamma$ - $C_2S$  είναι σχετικά περιορισμένος. Στη προκειμένη περίπτωση η ενανθράκωση πέραν από τεχνική αποθήκευση  $CO_2$ , αυξάνει την δραστηριότητά του  $\beta$ - $C_2S$  κι ενισχύει τις μηχανικές του αντοχές. Συνεπώς υπάρχει διπλό ερευνητικό ενδιαφέρον για το  $\beta$ - $C_2S$  σε τεχνολογίες CCS κι εναλλακτικές λύσεις στα τσιμέντα. [8]

Σε αυτό το σημείο, με την ολοκλήρωση της συνοπτικής αναφοράς στις εισαγωγικές έννοιες και τις τεχνολογικές εφαρμογές της ενανθράκωσης, θα γίνει ακολούθως αναφορά στα κύρια προϊόντα της ενανθράκωσης, τα πολύμορφα του  $CaCO_3$  και τις ιδιότητες τους.

### **3.3.5. Τα προϊόντα της ενανθράκωσης: πολύμορφα του $CaCO_3$ και σχηματισμός τους σε χημικές διεργασίες**

Το ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ) ως ορυκτό συναντάται σε έξι κρυσταλλικές μορφές. Ωστόσο, μόνο τρεις από αυτές αποτελούν πολύμορφα, δηλαδή ο ασβεστίτης (calcite), ο αραγωνίτης (aragonite) κι ο βατερίτης (vaterite), ενώ οι υπόλοιπες είναι ένυδρες μορφές (μόνο- ένυδρο και έξα- ένυδρο ανθρακικό ασβέστιο) ή το άμορφο ανθρακικό ασβέστιο. Η σύνθεση του κάθε πολυμόρφου σε χημικές ή γεωχημικές συνθήκες εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH, η πίεση κτλ.. Πάντως, ο ασβεστίτης αποτελεί το πιο συνηθισμένο πολύμορφο ως το πιο σταθερό θερμοδυναμικά. Για την καλύτερη κατανόηση των διαφορών μεταξύ των πολυμόρφων παρουσιάζονται τα ορυκτολογικά, κρυσταλλικά και φυσικά τους χαρακτηριστικά στους Πίνακες 3.3 και 3.4 .

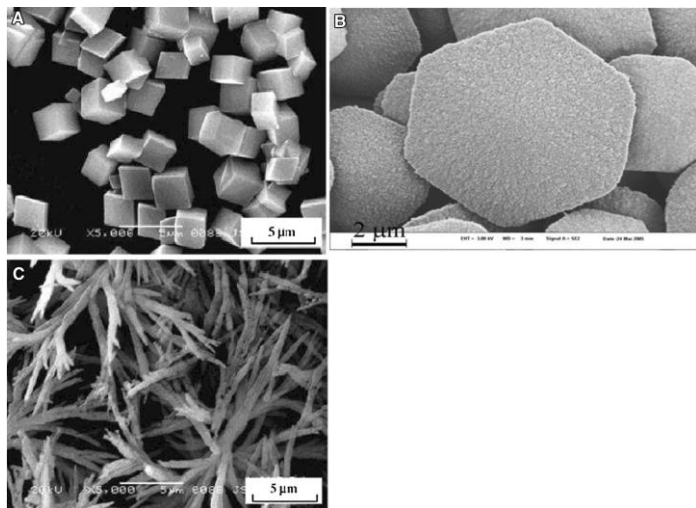
Πίνακας 3.3: Φυσικές ιδιότητες πολυμόρφων ανθρακικού ασβεστίου.

Ιδιότητα	Πολύμορφα του CaCO <sub>3</sub>		
	Αραγωνίτης	Ασβεστίτης	Βατερίτης
Λάμψη	Υαλώδης, Ρετινοειδής	Υαλώδης, περλοειδής Ρετινοειδής	Υπουαλώδης, κέρνη
Χρώμα	Άχρωμο προς λευκό ή γκρι	Λευκό, κίτρινο κ.α.	Άχρωμος
Σκληρότητα (Moh's)	3½-4	3	3
Ειδικό Βάρος (g/cm <sup>3</sup> )	2.947	2.7102	2.645
Πηγή	[69]	[70]	[71]

Πίνακας 3.4: Ορυκτολογικές ιδιότητες πολυμόρφων ανθρακικού ασβεστίου.

Ιδιότητα	Πολύμορφο		
	Αραγωνίτης	Ασβεστίτης	Βατερίτης
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Ορθορομβικό	Τριγωνικό	Εξαγωνικό
Τάξη (H-M)	mmm (2/m 2/m 2/m) - Διπυραμιδικό	(3 2/m) - Εξαγωνικό Σκαλινοεδρές	6/mmm (6/m 2/m 2/m) Δι-εξαγωνικό- Διπυραμιδικό
Ομάδα Συμμετρίας Χώρου	Pmcn	R3c	P6 <sub>3</sub> /mmc
a	0.496	0.499	0.413
b	0.797	-	-
c	0.574	1.76	0.849
Λόγος a:b:c	0.623 : 1 : 0.721	1 : 3.419	1 : 2.056
Όγκος κυψελίδας Å <sup>3</sup>	226.91	367.85	125.41
Z	4	6	6
Διδυμίες	{110}, [100]	(0001), {01112}	-
Πηγές	[69, 72]	[70, 72]	[71, 73]

Εστιάζοντας στις εφαρμογές του ως προϊόν, ο σκοπός χρήσης του  $\text{CaCO}_3$  είναι αυτός που επιτάσσει την επιλογή του καταλληλότερου πολύμορφου και συνάμα τον τρόπο παρασκευής του. Πέραν της χρήσης στη βιομηχανία του τσιμέντου (§3.3.3) και για δομικούς και διακοσμητικούς σκοπούς ως μάρμαρο (μεταμορφωμένο ασβεστιτικό ανθρακικό πέτρωμα), υπάρχει ευρεία χρήση σε προϊόντα που απαιτούν υψηλή ποιότητα και αυστηρά



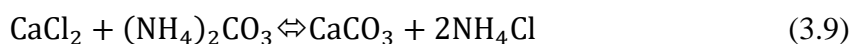
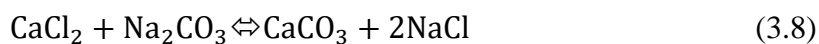
Εικόνα 3.5: Μικρογραφίες PCC από SEM, (A) ασβεσίτης, (B) βατερίτης, (C) αραγωνίτης.[4]

καθορισμένα μορφολογικά-κρυσταλλικά χαρακτηριστικά. Παραδείγματα αποτελούν η εφαρμογή του  $\text{CaCO}_3$  ως πληρωτικό υλικό, οι μπογιές, τα πλαστικά και το χαρτί. Στις εφαρμογές αυτές προτιμάται το καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο (Precipitated calcium carbonate ή PCC). Το PCC είναι λεπτόκοκκο υλικό υψηλής

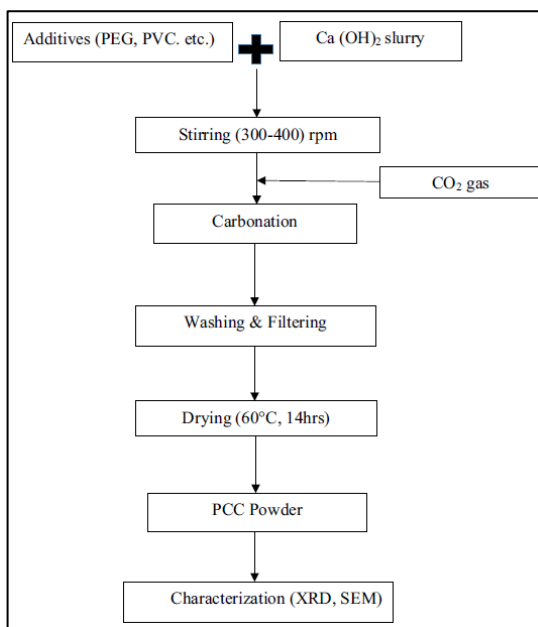
ποιότητας που παρασκευάζεται κυρίως με υδροχημικές μεθόδους καταβύθισης  $\text{CaCO}_3$  (απεικονίζονται και τα τρία πολύμορφα παραγμένα με αυτή τη μέθοδο στην Εικόνα 3.5).[4, 74]Ορισμένοι από τους μηχανισμούς στις μεθόδους αυτές συνδέονται άμεσα με τη μελέτη της παρούσας εργασίας κι η ανάλυσή τους είναι χρήσιμη.

Το PCC μπορεί να καταβυθιστεί σε ομογενή χημικά συστήματα (καταβύθιση από συστήματα υγρού-υγρού) και από ετερογενή συστήματα (καταβύθιση από συστήματα υγρού-στερεού ή και υγρού-αερίου-στερεού). Οι σημαντικότερες μέθοδοι παρουσιάζονται συνοπτικά ακολούθως.

Η πρώτη μέθοδος καταβύθισης προς παρουσίαση είναι από συστήματα υγρού-υγρού (liquid-liquid system). Σε αυτή διεξάγεται γρήγορη αντίδραση, σε δευτερόλεπτα, υπό τυρβώδεις συνθήκες ταχείας ανάμιξης διαλυμάτων. Η μια υγρή φάση (Διάλυμα 1) περιέχει συνήθως το διαλυμένο άλας ασβεστίου, συνήθως το ευδιάλυτο  $\text{CaCl}_2$ . Η δεύτερη υγρή φάση (Διάλυμα 2) περιέχει το επιλεγμένο ανθρακικό άλας, πχ.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  [4] Οι αντιδράσεις αυτών των συστημάτων είναι αντίστοιχα οι εξής:



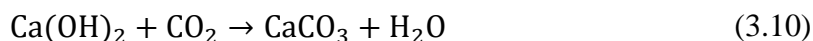
Η καταβύθιση σε ετερογενή συστήματα μπορεί να επιτευχθεί είτε με εμφύσηση αερίου CO<sub>2</sub> σε πολφό που περιέχει Ca(OH)<sub>2</sub>, είτε με αντίδραση του πολφού με διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Στην πρώτη περίπτωση, η διεργασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεργασία στερεού-υγρού-αερίου (solid-liquid-gas system). Όλα τα βήματα της μεθόδου παρουσιάζονται επιγραμματικά στο διάγραμμα της Εικόνας 3.6.



Εικόνα 3.6: Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τη σύνθεση PCC μέσω ενανθράκωσης. [4]

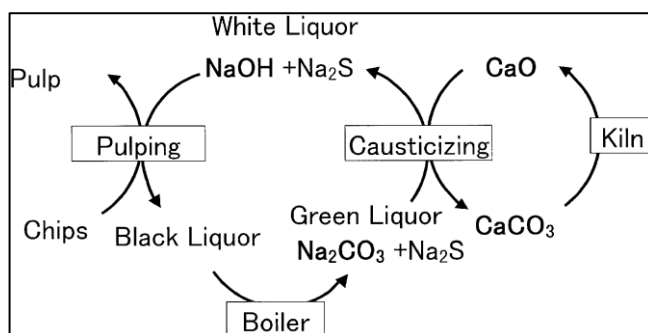
Το πρώτο στάδιο που πραγματοποιείται είναι η πύρωση του πλούσιου ασβεστιτικού πετρώματος (900-1000°C). Στη συνέχεια, το παραγόμενο CaO επεξεργάζεται με αφιονισμένο νερό για τη παραγωγή Ca(OH)<sub>2</sub>, γνωστό ως ασβεστόνερο ή γάλα ασβέστου (milk of lime). Αυτό καθαρίζεται, και ως πολφός αναμιγνύεται με το παραχθέν CO<sub>2</sub>, καθαρισμένο σε φίλτρα, για να γίνει η ενανθράκωση. Με αυτό το τρόπο το αρχικό, συμπαγές ανθρακικό πέτρωμα CaCO<sub>3</sub>, μετατρέπεται σε PPC που ανταποκρίνεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες του συγκεκριμένου εμπορικού προϊόντος (μετατροπή από ασβεστίτη χαμηλής σε ασβεστίτη υψηλής προστιθέμενης αξίας). Συχνά χρησιμοποιούνται κι απαέρια CO<sub>2</sub> από τη βιομηχανία, μετά από ψύξη κι αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών. Γενικά, η υψηλή καθαρότητα των συστατικών είναι βασικό χαρακτηριστικό για τη παραγωγή υψηλής ποιότητας PCC. Τα επόμενα στάδια που ακολουθούν είναι πλύσιμο, φιλτράρισμα και ξήρανση του υλικού, το οποίο αξιολογείται κρυσταλλογραφικά [4].

Η συνολική αντίδραση είναι:





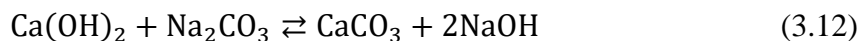
Η δεύτερη μέθοδος παραγωγής σε ετερογενές σύστημα, αμιγώς στερεού-υγρού, ονομάζεται και καυστικοποίηση. Πρόκειται για την αντίδραση υδατικού διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  με  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Εξίσωση (3.12)), η οποία έχει ως κύριο προϊόν την παραγωγή καυστικού διαλύματος  $\text{NaOH}$  κι ως παραπροϊόν το  $\text{PCC}$ . Η ανάκτηση του  $\text{NaOH}$  είναι βασικό στάδιο της μεθόδου παρασκευής χαρτοπολτού (kraft pulping method-Εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα ροής της διεργασίας παρασκευής χαρτοπολτού (kraft pulping method). [75]

Ο έλεγχος του υπερκορεσμού του διαλύματος μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή  $\text{PCC}$  προκαθορισμένης κρυσταλλογραφικής και μορφολογικής σύστασης [74-76] Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας καυστικοποίησης απεικονίζεται στην Εικόνα 3.8.

Οι Εξισώσεις (3.11) και (3.12) περιγράφουν τη διεργασία καυστικοποίησης.

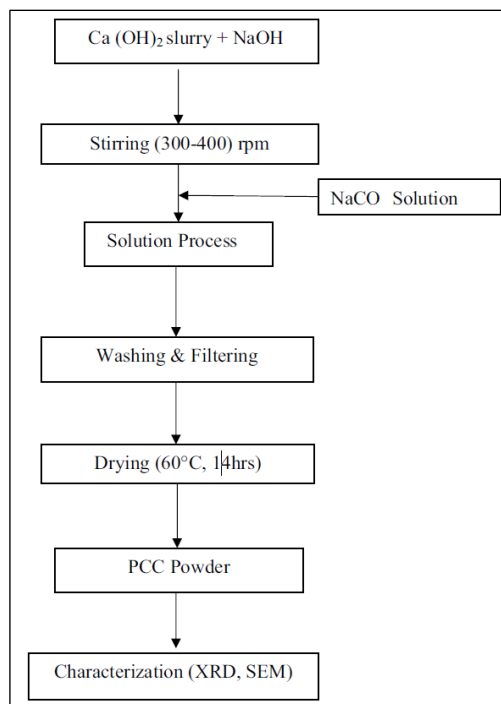


Το κάθε πολύμορφο του  $\text{CaCO}_3$  προσφέρει με διαφορετικό τρόπο στις οπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος όπως η αδιαφάνεια λόγω της μορφής των  $\text{PCC}$  κρυστάλλων τους. Ενδεικτικά, ο μέσος δείκτης διάθλασης του αραγωνίτη είναι καλύτερος από του ασβεστίτη και για αυτό προτιμάται στα προϊόντα που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Σε μεγάλο βαθμό επιδρά η βελονοειδής μορφή των κρυστάλλων αραγωνίτη σε σχέση με τους κυβικούς του ασβεστίτη, όταν παρασκευάζονται με καυστικοποίηση ή γενικά καταβύθιση. Ο βατερίτης σχηματίζει συνήθως συσσωματώματα σφαιρικών κρυστάλλων με ασαφή όρια. Ωστόσο, είναι θερμοδυναμικά ασταθής σε σχέση με τα άλλα δύο πολύμορφα.

Πίνακας 3.5: Βέλτιστες συνθήκες εμφάνισης του κάθε πολυμόρφου ως PCC με τη μέθοδο καυστικοποίησης.

Πολύμορφο	Θερμοκρασία	Υπερκορεσμός S	Λόγος $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$	[NaOH]	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	Ca(OH) <sub>2</sub>	Άλλες συνθήκες	Πηγή
Αραγωνίτης	75 °C	Χαμηλός	$<5 \times 10^{-3}$	2.5 M	0.5M (Χαμηλή)	1.5 M	Προσθήκη 150 mL Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> σε ρυθμό 3mL/min για χαμηλή συγκέντρωση, 50mL Ca(OH) <sub>2</sub> , r=400rpm, 210 min	[74, 76]
Ασβεστίτης	75 °C	Μέτριος	≠1	Χωρίς	1.5M (Χαμηλή)	1.5 M	Προσθήκη Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> σε ρυθμό 3mL/min για χαμηλή συγκέντρωση, r=400rpm. Για τη παραγωγή του επιλέγεται είτε υψηλή $[Ca^{2+}]$ είτε υψηλή $[CO_3^{2-}]$ . Παράγεται και ανεπιθύμητη ποσότητα αραγωνίτη, επηρεάζοντας τη καθαρότητα.	[77]
Βατερίτης	75 °C	Υψηλός	1	Χωρίς	1.5M	1.5 M	Προσθήκη όλου του Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> με το Ca(OH) <sub>2</sub> , r=400rpm	[77]

Οι συνθήκες υπερκορεσμού, ο λόγος  $[Ca^{2+}]/[CO_2]$  κι η συγκέντρωση NaOH καθορίζουν το ποιο πολύμορφο θα σχηματιστεί. Στον Πίνακα 3.5 παρατίθενται οι ποιοτικές συνθήκες για την εμφάνιση των πολυμόρφων με σημαντικότερη τη βέλτιστη παραγωγή του αραγωνίτη.



Εικόνα 3.8: Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τη σύνθεση PCC μέσω καυστικοποίησης. [4]

### 3.3.6. Σύνοψη

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν μέχρις σε αυτό το σημείο, γίνεται αντιληπτό ότι η ενανθράκωση των πολυμόρφων του  $C_2S$  είναι ένα πεδίο έρευνας που αφορά, εκτός από τη βελτιστοποίηση της μεθόδου Pedersen (που είναι το κύριο αντικείμενο της παρούσας εργασίας), και άλλα βιομηχανικά πεδία όπως η δέσμευση  $CO_2$ , η ενίσχυση της αντοχής των τσιμεντών. Το κύριο προϊόν της ενανθράκωσης ενώσεων του ασβεστίου, το  $CaCO_3$ , αποτελεί και από μόνο του ένα σημαντικό βιομηχανικό προϊόν με τη μορφή του PCC και, υπό αυτό το πρίσμα, και οι διεργασίες καυστικοποίησης μπορούν να ενταχθούν ως ειδικές περιπτώσεις ενανθράκωσης που λαμβάνουν χώρα σε υδατικά διαλύματα  $Na_2CO_3$ .

**Ανατρέχοντας σε όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2 της εργασίας και τη σημασία της καυστικοποίησης στη μέθοδο Pedersen, αλλά και στις πληροφορίες που δόθηκαν στην Ενότητα 3.2 αυτού του κεφαλαίου, γίνεται αντιληπτό ότι το ερευνητικό ζήτημα της παρούσας εργασίας συνδέεται άρρηκτα με το χημικό φαινόμενο της ενανθράκωσης και την παραγωγή  $CaCO_3$  κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Είναι δε πιθανό, σύμφωνα**

και με τις πληροφορίες που δόθηκαν στον Πίνακα 3.5, το είδος των πολυμόρφων του  $\text{CaCO}_3$  που παράγονται κατά την καυστικοποίηση/ενανθράκωση των πολυμόρφων του  $\text{C}_2\text{S}$  να συσχετίζονται. Σε αυτή την περίπτωση η κρυσταλλογραφική σύσταση των υπολειμμάτων της εκχύλισης θα είναι δηλωτική των χημικών συνθηκών που επικρατούν κατά την εκχύλιση.

Στη επόμενη ενότητα γίνεται μια πρώτη προσέγγιση αυτού του ζητήματος με μια συνοπτική ανασκόπηση της επιστημονικής βιβλιογραφίας της ενανθράκωσης των δύο προς μελέτη πολύμορφων του  $\text{C}_2\text{S}$ .

### **3.4. Κυριότερες έρευνες σχετικά με την ενανθράκωση των πολυμόρφων $\text{C}_2\text{S}$**

#### **3.4.1. Εισαγωγή**

Έχει ήδη αναφερθεί ότι ο μεγαλύτερος όγκος των ερευνών ενανθράκωσης των πολυμόρφων του  $\text{C}_2\text{S}$  αφορά σε μεθόδους CCS και στη χημεία των τσιμεντών. Τόσο στις μεν, όσο και στις δε, η ενανθράκωση διενεργείται συνήθως με αέριο  $\text{CO}_2$  και με χρήση νερού και όχι κάποιου υδατικού διαλύματος. Ωστόσο, η παρούσα εργασία εξετάζει την ενανθράκωση σαν αποτέλεσμα μια διεργασίας καυστικοποίησης, δηλαδή σε ένα χημικό σύστημα με διαφορετικές συνθήκες από τις προαναφερθείσες. Για αυτόν τον λόγο, οι πληροφορίες που αντλούνται από τις έρευνες που συνοψίζονται στις επόμενες ενότητες αφορούν κυρίως στα παραγόμενα προϊόντα της ενανθράκωσης, καθώς είναι κοινά με το μελετώμενο σύστημα.

Πιο συγκεκριμένα, η ενότητα αυτή μοιράζεται σε δύο μέρη, αντίστοιχα με τα πολύμορφα  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  και  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Σε αυτές γίνεται μια σύντομη αλλά περιεκτική ανάλυση των συνθηκών των πειραμάτων (θερμοκρασία, λόγος W/S, υγρασία, χρόνος). Στα πλαίσια της κριτικής ανασκόπησης των πειραμάτων αυτών επιχειρείται να καταγραφούν για κάθε αναφορά οι ακόλουθες παράμετροι:

- i. Ο βαθμός ενανθράκωσης,
- ii. Τα παραγόμενα πολύμορφα του  $\text{CaCO}_3$ ,
- iii. Η επίδραση των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων (Calcium Silicate Hydrates ή C-S-H) που εμφανίζονται και με τη μορφή γέλης
- iv. Οι αλλαγές στο πορώδες

Από τις ανωτέρω παραμέτρους, πρέπει να γίνει μια αναφορά στο βαθμό ενανθράκωσης. Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της παρούσας κριτικής ανασκόπησης, έπρεπε να δημιουργηθεί ένα μέτρο ποσοτικοποίησης, κοινό για όλες τις έρευνες που μελετήθηκαν, της ικανότητας του εκάστοτε πολυμόρφου να προσλαμβάνει CO<sub>2</sub> (δηλαδή να μετατρέπεται από οξείδιο σε ανθρακική ένωση). Έτσι ορίστηκε, αυστηρά στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η παράμετρος «βαθμός ενανθράκωσης». Ο βαθμός ενανθράκωσης από όσες έρευνες παρείχαν επαρκή δεδομένα, ανήχθη στην μορφή της Εξίσωσης (3.13),

$$\text{Βαθμός ενανθράκωσης (\%)} = \frac{C_{a_{\text{carbonated}}}}{C_{a_{\text{total}}}} \cdot 100 \quad (3.13),$$

δηλαδή στον αριθμητή εισάγεται η μάζα του Ca που δεσμεύεται ως CaCO<sub>3</sub> και στον παρονομαστή η συνολικά διαθέσιμη μάζα Ca που περιέχεται στο C<sub>2</sub>S πριν την ενανθράκωση. Με αυτή την παράμετρο μπορεί να γίνει μια αρχική εκτίμηση της ποσότητας CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται από κάθε πολύμορφο σε κάθε έρευνα που μελετήθηκε.

Στις επόμενες ενότητες θα παρουσιαστούν επομένως ορισμένες από τις σημαντικότερες έρευνες στο πεδίο της ενανθράκωσης πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S, πρώτα για το β- και μετά για το γ- πολύμορφο. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε μια γενική μεθοδολογία που ακολουθείται σε όλες τις έρευνες και έχει ως εξής: το συνθετικό C<sub>2</sub>S λειοτριβείται, κοσκινίζεται (σε μέγεθος κάτω από 200mesh, συνήθως) και αναμιγνύεται με αφιονισμένο νερό σε αναλογία νερού/στερεού (Water to Solid ratio, W/S) που κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0.12 και 0.15 κατά βάρος, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια πάστα. Η πάστα αυτή τοποθετείται σε δειγματοφορείς κι εισάγεται σε θάλαμο που πραγματοποιείται η ενανθράκωση. Τα τελικά δείγματα αναλύονται με ενόργανες μεθόδους όπως XRD, SEM.

### 3.4.2. Μελέτες για την ενανθράκωση του β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Λόγω της σημασίας του στην τεχνολογία τσιμέντου και σκυροδέματος, η ενανθράκωση του β-C<sub>2</sub>S είναι ένα ενεργό αντικείμενο μελέτης στο συγκεκριμένο πεδίο της τεχνολογίας. Οι στόχοι των ερευνών ενανθράκωσης του συγκεκριμένου πολυμόρφου είναι σχετικά κοινοί: εστιάζουν στην χωρητικότητά του β-C<sub>2</sub>S σε CO<sub>2</sub>, στην αύξηση της αντοχής του για αξιοποίηση στα τσιμέντα και στην καλύτερη κατανόηση των προϊόντων της ενανθράκωσης. Οι στόχοι αυτοί συνδέονται άμεσα με τις πληροφορίες που τελικά θα αξιοποιηθούν σε αυτή την υποενότητα. Ωστόσο, η μεταβολή των μηχανικών αντοχών δεν αναλύεται στη παρούσα εργασία, καθώς ξεφεύγει από τους στόχους της.

Οι έρευνες που αφορούν την ενανθράκωση του β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> κι αναλύονται σε αυτό το κεφάλαιο είναι τέσσερις και επιλέχθηκαν με κριτήρια (α) τη σημασία τους σε σχέση με την

έρευνα που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία και (β) τη χρονολογία έκδοσης τους, ως οι πιο πρόσφατες χρονικά σε αυτό το πεδίο έρευνας. Οι πειραματικές συνθήκες και τα κύρια αποτελέσματα των ερευνών αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 3.6. Ωστόσο, μόνο σε τρεις από αυτές θα παρατεθούν οι βαθμοί ενανθράκωσης, διότι σε αυτές ήταν διαθέσιμα επαρκή δεδομένα για την μετατροπή στην αξιοποιήσιμη μορφή της Εξίσωσης (3.13). Ακόμα, η ανάλυση των διάφορων ζητημάτων ποικίλει ανά έρευνα, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια δυσαναλογία στον όγκο των παρεχόμενων πληροφοριών.

#### *Στόχοι ερευνών ενανθράκωσης και κύρια αποτελέσματα*

- Η πρώτη έρευνα που παρατίθεται, από τους Wang et al. [8] αφορούσε τις ορυκτολογικές αλλαγές, την ανάπτυξη των κρυστάλλων ασβεστίτη καθώς και την ενίσχυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του  $\beta$ - $C_2S$  κατά την ενανθράκωση. Ακόμα, συναρτήσει του βαθμού ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την σύγκριση των μηχανικών αντοχών πριν και μετά την ενανθράκωση. Τα κυριότερα αποτελέσματα της έρευνας συνοψίζονται ακολούθως.

Καταρχάς, η τιμή  $W/S=0.12$  αποτελεί την βέλτιστη για την ενανθράκωση  $\beta$ - $C_2S$ . [64]. Ο μέγιστος βαθμός ενανθράκωσης που επιτεύχθηκε και μπορούσε να αναχθεί για σύγκριση ήταν 60.9%. Ωστόσο, ο χρόνος που διήρκησε η διεργασία ήταν 168 h. Ακόμα και με τόσο μεγάλη διάρκεια δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης μετατροπή του περιεχόμενου  $CaO$  στο  $\beta$ - $C_2S$  σε  $CaCO_3$ . Στην έρευνα αυτή μελετήθηκαν κι άλλα χρονικά διαστήματα τα οποία φανέρωναν ότι η ενανθράκωση μετά από χρόνο περίπου 8 h τείνει στο 37-38%, ενώ παράλληλα αρχίζει να φθίνει σε μεγάλο βαθμό ο ρυθμός ενανθράκωσης. Η πτώση του ρυθμού παρατηρείται ήδη από τις 2 h [8]. Επίσης, αναφέρεται ότι η βέλτιστη θερμοκρασία ενανθράκωσης έχει αποδειχθεί ότι είναι γύρω στους  $60^\circ C$ .

- Στην δεύτερη έρευνα, οι Liu et al. [6] μελετούν την ενανθράκωση με σκοπό να αναδείξουν τους μηχανισμούς σκλήρωσης και την βελτίωση του  $\beta$ - $C_2S$  ως συγκολλητική ύλη στο τσιμέντο. Συγκεκριμένα εστιάζουν στις κρυσταλλικές κι άμορφες δομές, τη κατανομή στα προϊόντα της ενανθράκωσης και τη μορφή του παραγόμενου πορώδους. Δηλαδή, η μελέτη τους εστιάζει στις αλλαγές της μικροδομής. Ακολούθως αναφέρονται τα κύρια σημεία της έρευνας.

Πίνακας 3.6: Βασικά στοιχεία κι αποτελέσματα από τις έρευνες για την ενανθράκωση του β-C<sub>2</sub>S.

Παράμετροι	Έρευνες για την ενανθράκωση του β-C <sub>2</sub> S			
	Ashraf and Olek 2016 [5]	Wang et al. 2019 [8]	Liu et al. 2019 [6]	Fang et al. 2020 [66]
Πειραματικές συνθήκες	<ul style="list-style-type: none"> <li>Θερμοκρασία: 55 °C</li> <li>W/S=0.4</li> <li>Ατμόσφαιρα: 99% v/v CO<sub>2</sub> και σχετική υγρασία (RH) 94%</li> <li>P<sub>CO2</sub>= Δεν αναφέρεται</li> <li>Χρόνος ενανθράκωσης: 82h</li> <li>Κοκκομετρική κατανομή d<sub>50</sub>=9.676μm</li> <li>Ειδική επιφάνεια 1.14 m<sup>2</sup>/g</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Θερμοκρασία: 20±5 °C</li> <li>W/S=0.12</li> <li>Ατμόσφαιρα: Ξηρή, 99% w/w CO<sub>2</sub></li> <li>P<sub>CO2</sub>= 2 bar</li> <li>Χρόνος ενανθράκωσης: 168h</li> <li>90% των κόκκων β-C<sub>2</sub>S &lt; 83.68 μm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Θερμοκρασία: Δεν αναφέρεται</li> <li>W/S=0.15</li> <li>Ατμόσφαιρα: Άγνωστη συγκέντρωση CO<sub>2</sub> και σχετική υγρασία (RH)</li> <li>P<sub>CO2</sub>= 2 bar</li> <li>Χρόνος ενανθράκωσης: 6h</li> <li>Κοκκομετρική κατανομή d<sub>50</sub>=17.1μm και d<sub>90</sub>=41.1 μm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Θερμοκρασία: 25±2 °C</li> <li>W/S=0.1</li> <li>Ατμόσφαιρα: 99% v/v CO<sub>2</sub> και σχετική υγρασία (RH) 70%</li> <li>P<sub>CO2</sub>= 3 bar</li> <li>Χρόνος ενανθράκωσης: 8h</li> <li>100% του υλικού &lt; 74 μm (200 mesh)</li> </ul>
%Ενανθράκωσης	-	60.9	45.74	18.7
CaCO <sub>3</sub> πολύμορφα*	Ασ, Α	Ασ, Α, Β, ΑΑΚ	Ασ	Ασ, Β
S <sub>ΒΕΤ</sub> πριν/μετά εναν. (m <sup>2</sup> /g)		-	2.455/4.214	-
Πορώδες προ εναν. (%)	-	-	-	42.9
Πορώδες μετά εναν. (%)	-	-	-	30.13

\*Ασ: Ασβεστίτης, Α: Αραγωνίτης, Β: Βατερίτης, ΑΑΚ: Άμορφο ή Ακανόνιστα Κρυσταλλικό

Στο σύστημα προσφέρεται η δυνατότητα για μέγιστη δραστηριότητα μεταξύ του  $\beta$ - $C_2S$  και του  $CO_2$  διότι ισχύει  $RH > 50\%$ . [64] Σε διάρκεια 8 h ο βαθμός ενανθράκωσης ήταν 45.74%. Αυτή είναι η βέλτιστη τιμή που μπορεί να επιτευχθεί σε αυτό το χρονικό διάστημα βάσει των συνθηκών της έρευνας αυτής. Το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων άρχισαν να σχηματίζονται μέσα στις πρώτες 2h διεργασίας ενώ ο βαθμός ενανθράκωσης σε αυτή την διάρκεια αποτελεί το 85.29% του αντίστοιχου των 8h. Μετά τις 8h ο ρυθμός ενανθράκωσης φθίνει σε μεγάλο βαθμό, με τη πτώση αυτή να αρχίζει να γίνεται αντιληπτή ήδη από τις 2h. [6] Αυτό επιβεβαιώνεται κι από την έρευνα που αναφέρθηκε προηγουμένως [64]. Πρέπει βέβαια να επισημανθεί ότι στην περίπτωση των Liu et al. οι πρώτες ύλες δεν ήταν καθαρά οξειδία αλλά χρησιμοποιήθηκε ασβεστόλιθος, χαλαζίτης και οξείδιο του βορίου. Η περιεκτικότητά τους σε  $CaO$  και  $SiO_2$  δεν είναι γνωστή.

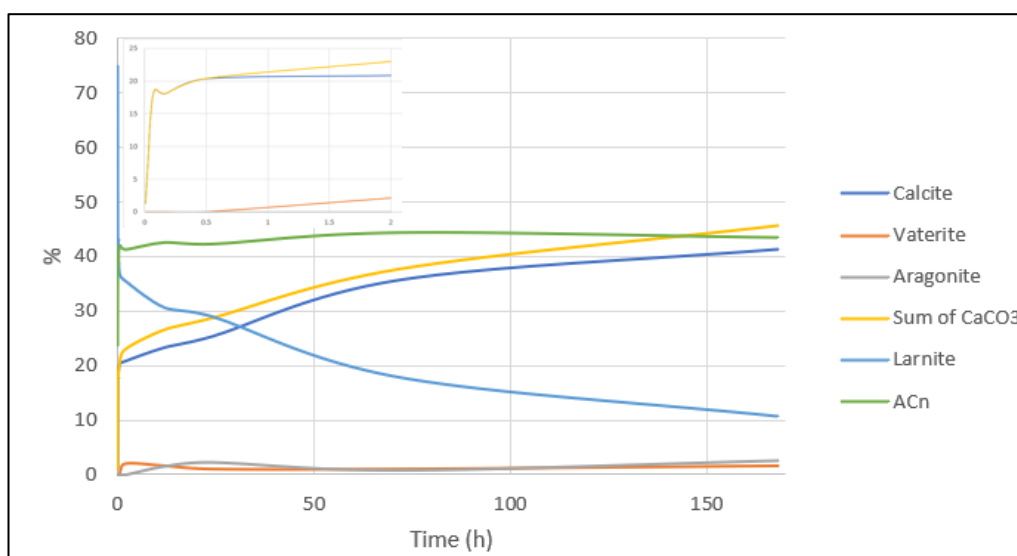
- Οι Fang et al. [66] μελετούν τη συμπεριφορά του  $\beta$ - $C_2S$  (και του  $\gamma$ - $C_2S$ ) μετά από την ενανθράκωση με σκοπό τη δυνητική παραγωγή συγκολλητικών υλών χαμηλών σε ασβέστιο από  $C_2S$ . Αναλύεται η απορρόφηση  $CO_2$ , η ανάπτυξη μηχανικών αντοχών κι οι αλλαγές στη μικροδομή. Σύμφωνα με την έρευνά τους, για διεργασία ενανθράκωσης 6 h μπόρεσε να επιτευχθεί μόλις 18.7% βαθμός ενανθράκωσης. Η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων δεν είναι γνωστή αλλά εφόσον δεν αναφέρεται θέρμανση θα υποθεθεί ότι πρόκειται για θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $20 \pm 5^\circ C$ ). Το δείγμα στην έρευνα έχει κυβικό σχήμα που προέκυψε από συμπίεση της σκόνης  $\beta$ - $C_2S$  με 0.4%  $B_2O_3$  (περιεχόμενος σταθεροποιητής κατά την σύνθεση) στο καλούπι.
- Μια ακόμα έρευνα άξια αναφοράς είναι αυτή των Ashraf και Olek [5], οι οποίοι μελετούν την ενυδάτωση κι ενανθράκωση ασβεστοπυριτικών ενώσεων με υδραυλικές ή μη ιδιότητες. Σκοπός τους είναι ο έλεγχος της πιθανής χρήσης τους στα τσιμέντα ως υποκατάστατα του  $C_3S$  για να μειωθεί η ανάγκη παραγωγής ασβέστη. Το  $\beta$ - $C_2S$  αποτελεί μια από τις μελετώμενες ενώσεις. Η μη επάρκεια αριθμητικών δεδομένων δεν επιτρέπει την αναγωγή του βαθμού ενανθράκωσης για αυτή τη μελέτη στην μορφή της εξίσωσης (3.13). Επίσης, οι συνθήκες που παρατίθενται είναι αυτές που προσομοιάζουν περισσότερο στο σύστημα του πειραματικού μέρους στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας λόγω του αυξημένου λόγου  $W/S=0.4$ .



### Ανίχνευση παραγόμενων φάσεων $\text{CaCO}_3$

Σε όλες τις προαναφερθείσες έρευνες, οι παραγόμενες ανθρακικές φάσεις μελετώνται με τις τεχνικές περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Συμπληρωματικές πληροφορίες μπορεί να παρέχονται κι από άλλες αναλύσεις, όπως η ανάλυση υπέρυθρων (FTIR), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ενέργειας-διασποράς ακτίνων X (EDS), ποροσιμετρία διείδυσης υδραργύρου (MIP) .

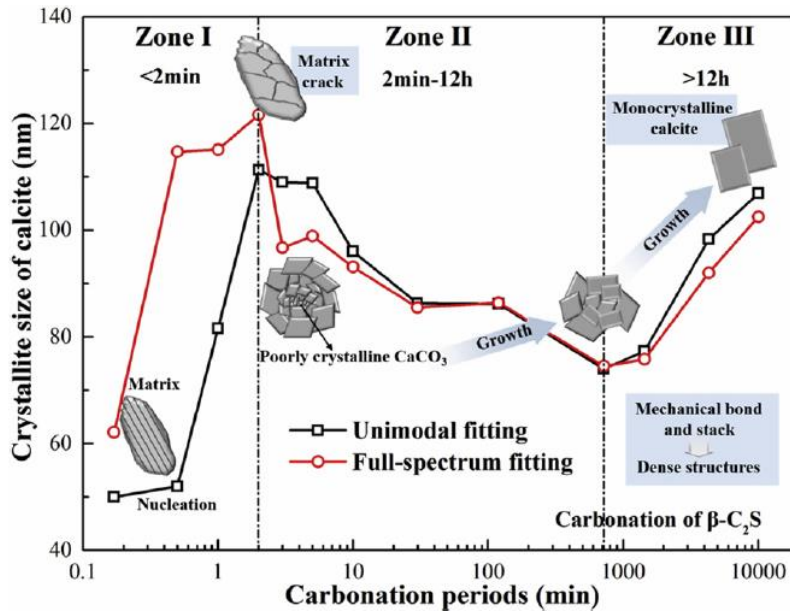
Αρχικά, οι Wang et al. με ανάλυση XRD των στερεών προϊόντων της ενανθράκωσης από τις μελέτες τους, κατέληξαν στο ότι το βασικό προϊόν είναι ο ασβεστίτης, ενώ υπάρχει μεγάλο ποσοστό άμορφου υλικού ή και ακανόνιστα κρυσταλλικό  $\text{CaCO}_3$ . Τα υπόλοιπα πολύμορφα του  $\text{CaCO}_3$ , ο βατερίτης κι ο αραγονίτης εμφανίζονται σε ίχνη. Φυσικά, παρατηρείται και αρκετή ποσότητα μη αντιδράσαντος λαρνίτη ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ). Τα άμορφα υλικά (ένυδρο C-S-H, το silica gel, άμορφο  $\text{CaCO}_3$ ) συνυπολογίζονται ως «άμορφο περιεχόμενο» (ACn) από το QXRD κι η αναγνώρισή τους γίνεται με άλλες μεθόδους όπως FTIR, NMR σε αυτή την έρευνα.



Εικόνα 3.9: Αποτελέσματα QXRD. [8]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του QXRD, αυξάνοντας τον χρόνο ενανθράκωσης, ο ελεύθερος λαρνίτης συνεχώς μειώνεται ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής στα δείγματα των πολυμόρφων  $\text{CaCO}_3$  αλλά κι όλου του άμορφου υλικού. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 3.9 οι αλλαγές στο ποσοστό που καταλαμβάνουν ο λαρνίτης και τα προϊόντα της ενανθράκωσης σε μερικές χρονικές στιγμές της διεργασίας μετά από ανάλυση με QXRD. [8]

Εστιάζοντας στο SEM για την ανάλυση του  $\text{CaCO}_3$  μπορεί να μελετηθεί ο τρόπος ανάπτυξης των κρυστάλλων για διάφορα χρονικά διαστήματα ενανθράκωσης ενώ

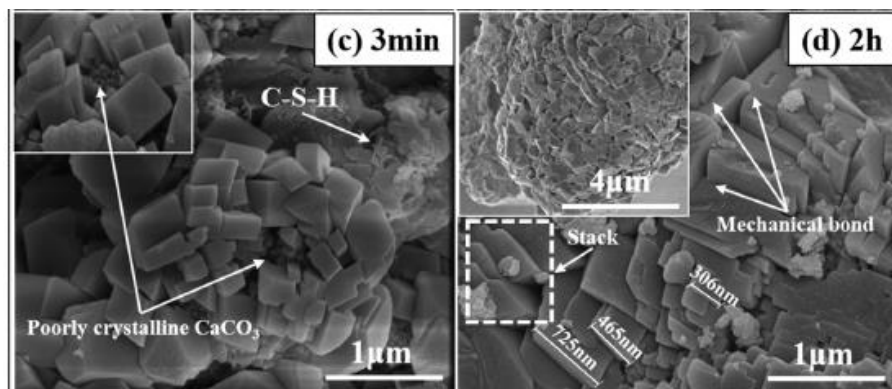


Εικόνα 3.10 Αλλαγές στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του ασβεστίτη σε συνάρτηση με τον χρόνο ενανθράκωσης. Παρουσιάζονται κι απεικονίσεις του τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων ανά περίοδο ενανθράκωσης.[8]

συμπληρωματικά στην ερμηνεία του τρόπου χρησιμεύει η Εικόνα 3.10. Στο αρχικό στάδιο (30 s) σχηματίζεται ένα μεγάλο συσσωμάτωμα ελλειπτικού σχήματος. Το συσσωμάτωμα αυτό αναφέρεται από τους συγγραφείς του άρθρου ως (nucleation matrix) πλέγμα πυρηνοποίησης και μπορεί να έχει

διαστάσεις περίπου  $2.5 \mu\text{m} \times 6.5 \mu\text{m}$ . Οι αναδυόμενοι κρύσταλλοι ασβεστίτη έχουν μέσο μέγεθος 64 nm, το οποίο τείνει στο μέγεθος 50 nm του κρυσταλλίτη (μοναδιαίας κυψελίδας). Η δομή τους είναι επίπεδη ρομβοειδής ή στρογγυλεμένη.

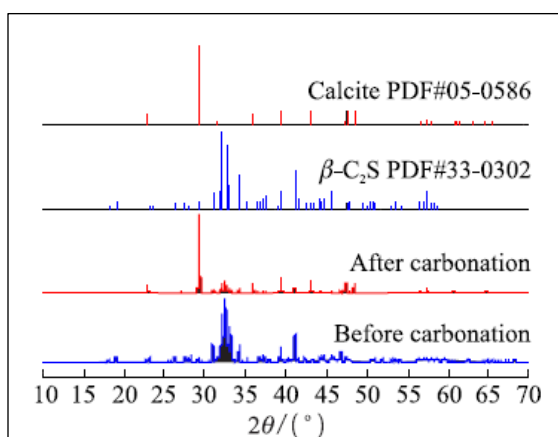
Στα 2 min εμφανίζονται ρωγμές στο πλέγμα κι οι ρομβοειδείς κρύσταλλοι μέσα σε αυτές έχουν μέσο μέγεθος 804 nm. Στα 3 min σχηματίζεται συσσωμάτωμα που προσομοιάζουν με τη μορφή λουλουδιού από διακριτούς κρυστάλλους μέσου μεγέθους 368 nm. Οι πιο αδρόκοκκοι αποτελούν τα «πέταλα», ενώ οι αδόμητοι κρύσταλλοι τους «στήμονες» στο κέντρο. Μετά από 2 h αναπτύσσονται κυρίως αδόμητοι κρύσταλλοι με μικρό μέγεθος, προερχόμενοι από τους στήμονες. Παρέχονται, ενδεικτικά οι φωτογραφίες SEM για 3min και 2h στην Εικόνα 3.11.



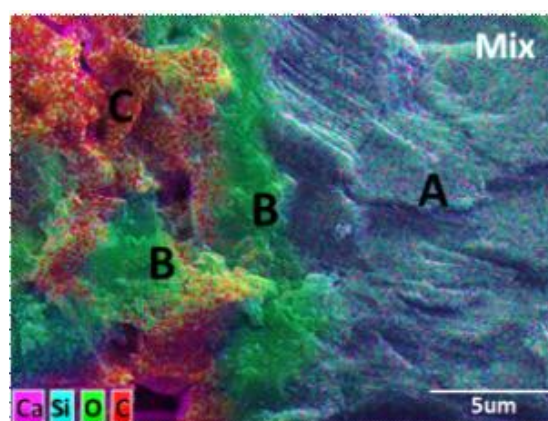
Εικόνα 3.11: Εικόνες από το SEM με τη μορφολογία του ασβεστίτη σε χρόνους 3 min και 2 h. [8]

Το μέσο μέγεθος κρυστάλλων μειώνεται σε 343 nm μέχρι περίπου τις 12 h. Από την περίοδο των πρώτων 12 h και μετά αναπτύσσεται μηχανική αντοχή μεταξύ των κρυστάλλων. Αυτό οφείλεται στην εξώθηση των κρυστάλλων λόγω ανάπτυξης του ασβεστίτη από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του. Η συνεχής αύξηση του μεγέθους των αδόμετων κρυστάλλων ασβεστίτη και του ρυθμού συσσωμάτωσης των κρυστάλλων οδηγούν σε θερμοδυναμική σταθερότητα και καλύτερη μηχανική αντοχή.[8]

Από την έρευνα των Liu et al. στο διάγραμμα του XRD (Εικόνα 3.12) προκύπτει ότι το μεγαλύτερο μέρος του υλικού είναι ασβεστίτης και μη αντιδράσαν  $\beta$ - $C_2S$ . Άλλη κρυσταλλική πυριτική φάση δεν ανιχνεύτηκε, αποδεικνύοντας ότι τα υπόλοιπα προϊόντα ενανθράκωσης είναι κυρίως άμορφα. [6]



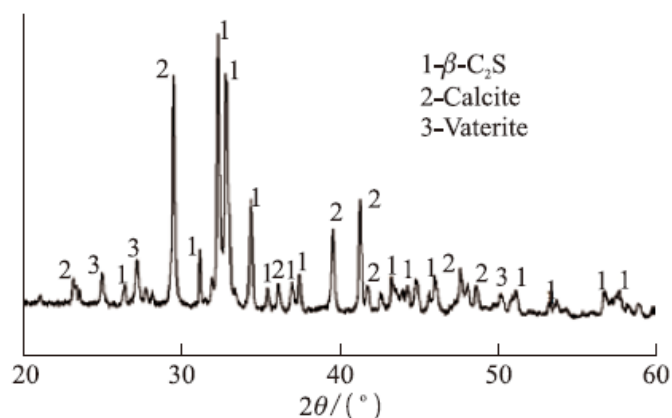
Εικόνα 3.12: Διαγράμματα XRD του ασβεστίτη και του  $\beta$ - $C_2S$ , πριν και μετά την ενανθράκωση. [6]



Εικόνα 3.13: Απεικόνιση SEM ενανθρακωμένης δομής  $\beta$ - $C_2S$  με κατανομή φάσεων και στοιχείων (A: μερικώς ή μη αντιδράσαν  $\beta$ - $C_2S$ , B: silica gels, C: calcite). [6]

Από την ανάλυση με SEM (Εικόνα 3.13) και μετά EDS παρατηρείται ότι ο ασβεστίτης περιβάλλει το μη αντιδράσαν  $\beta$ - $C_2S$ . Ο ασβεστίτης που παράγεται παρεμποδίζει τη διάχυση του  $CO_2$  στην επιφάνεια του  $\beta$ - $C_2S$  και επιβραδύνει την αντίδραση. Αντίστοιχη είναι κι η δράση του silica gel. Αυτό δικαιολογεί και το γεγονός ότι τα προϊόντα της ενανθράκωσης παράγονται κυρίως τις πρώτες 2h. [6]

Οι αναλύσεις XRD των Fang et al. έγιναν για δείγματα που υπεβλήθησαν σε ενανθράκωση διάρκειας 2 h. Παρατηρήθηκε ότι παρήχθη ασβεστίτης και βατερίτης. Ωστόσο, ο βατερίτης δεν εμφανίζεται συνήθως στο  $\beta$ - $C_2S$  σε τόσο λίγο χρόνο και με ήπιες συνθήκες, όπως επιβεβαιώνουν οι προηγούμενες έρευνες και επαληθεύεται και από τους συγγραφείς. Εικάζεται ότι οφείλεται στην μικρότερη καθαρότητα του συνθετικού  $\beta$ - $C_2S$ . Δεν εμφανίζεται κρυσταλλικό  $SiO_2$  στο διάγραμμα XRD (Εικόνα 3.14). [66]



Εικόνα 3.14: Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S των Fang et al [66]

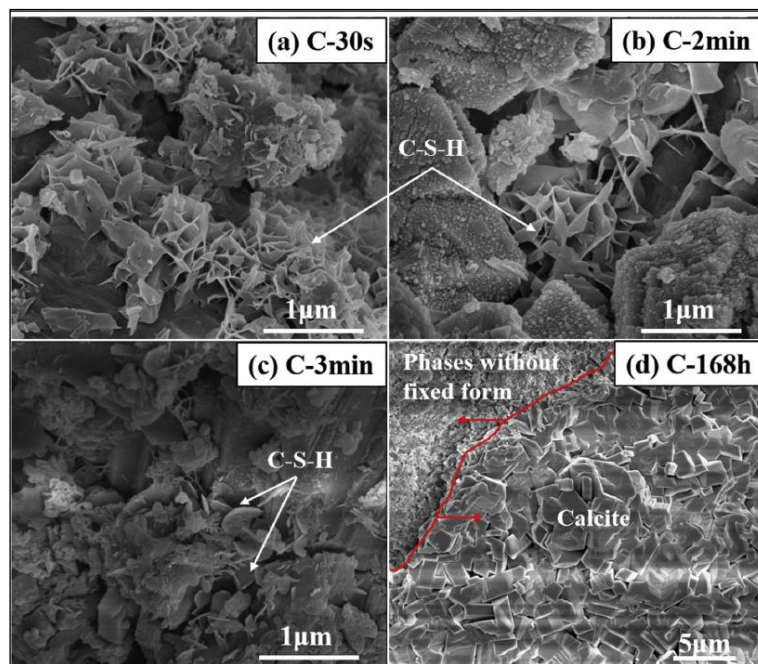
Οι Ashraf και Olek δεν διαθέτουν στο άρθρο τους ανάλυση XRD για τα ενανθρακωμένα δείγματα. Ωστόσο, τα δείγματα αναλύονται με SEM. Συγκεκριμένα, από εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (BSE) και Δευτερευόντων Ηλεκτρονίων (SE) φαίνονται κρύσταλλοι CaCO<sub>3</sub> να ξεπροβάλλουν από μέσα από το C-S-H και μετά το Ca-Silica gel. Το CaCO<sub>3</sub> εμφανίζεται τόσο ως ασβεστίτης όσο κι ως αραγωνίτης σε διασωματιδιακές περιοχές, περιβάλλοντας συχνά το Ca-Silica gel κι αυτό μη αντιδράσαντες πυρήνες  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Αξίζει να αναφερθεί ότι από εικόνες SE προκύπτει το μέγεθος των κόκκων ασβεστίτη να είναι περίπου 1  $\mu$ m. [5]

#### Επίδραση C-S-H

Καθώς το C-S-H εμφανίζεται κυρίως στη χημεία των τσιμεντών, αξίζει να γίνει μια σύντομη αναφορά στο τι αντιπροσωπεύει. Ο συμβολισμός “C-S-H” είναι, λοιπόν, μια γενική ονομασία για κάθε άμορφο ή αδόμητα κρυσταλλικό ένυδρο ασβεστοπυριτικό υλικό που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση των C<sub>3</sub>S και  $\beta$ -C<sub>2</sub>S σε πάστες (ή άλλες ασβεστοπυριτικές ενώσεις). Συχνά χρησιμοποιείται κι ο όρος C-S-H gel για να ξεχωρίζει από άλλες μορφές C-S-H, που δεν αφορούν τις προαναφερθείσες ενώσεις ή το τσιμέντο. Οι παύλες χρησιμοποιούνται για να επισημανθεί ότι το C-S-H δεν αντιπροσωπεύει συγκεκριμένη σύσταση και για να ξεχωρίζει από το CSH που στην σημειολογία της χημείας του τσιμέντου αντιστοιχεί μόνο στη δομή CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Κατά την ενανθράκωση, το C-S-H αντιδρά με CO<sub>2</sub> ή CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και σχηματίζεται CaCO<sub>3</sub>. Στην αρχή μειώνεται ο λόγος Ca/Si και με περαιτέρω αντίδραση καταστρέφεται το C-S-H και παράγεται ένυδρη πυριτία. [41]

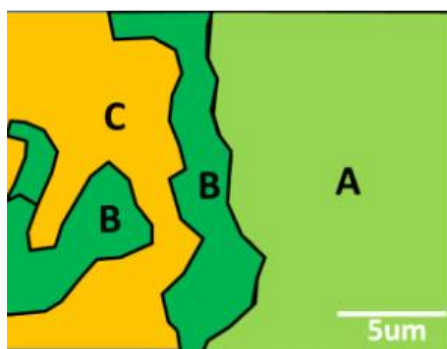
Οι αλλαγές στη μορφολογία του C-S-H κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης μελετήθηκαν με FE-SEM αναλυτικά από τους Wang et al και οι φωτογραφίες του SEM είναι συγκεντρωμένες στην Εικόνα 3.15 [8]. Ξεκινώντας, στα πρώτα 2 min της ενανθράκωσης το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S καλύπτεται από μια δικτυωτή ανοργάνωτη δομή, φτιαγμένη από αρκετά στρώματα

του παραγόμενου C-S-H. Το πάχος των στρωμάτων αυξάνεται αναλογικά με τον χρόνο ενανθράκωσης. Ακόμα, τα στρώματα τείνουν να δημιουργήσουν μορφές νανολουλουδιών. Μετά το πέρας 72h το C-S-H έχει μετατραπεί σχεδόν πλήρως σε Silica gel (και CaCO<sub>3</sub>). Αυτό αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της άμορφης φάσης. Η άμορφη φάση δεν έχει διακριτή μορφή και κατανέμεται σε περιοχές ξεχωριστές από τις κρυσταλλικές φάσεις του CaCO<sub>3</sub>.



Εικόνα 3.15: Μορφολογικές μεταβολές στο παραγόμενο C-S-H συναρτήσει του χρόνου ενανθράκωσης. Οι εικόνες είναι από SEM. [8]

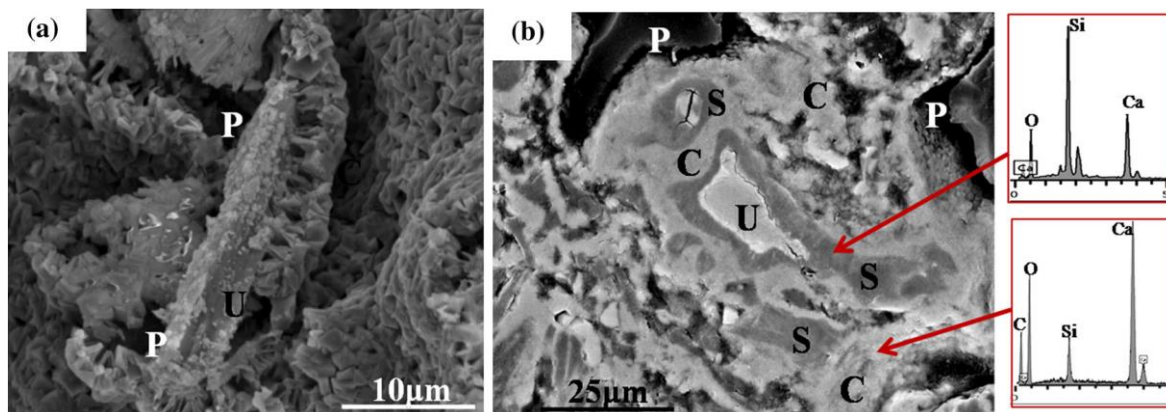
Στην έρευνα των Liu et al. δεν ανιχνεύθηκε C-S-H, αλλά silica gel γύρω από μη αντιδράσαν β-C<sub>2</sub>S, όπως φαίνεται και στη σχηματική απεικόνιση της Εικόνας 3.16. Το gel είχε γύρω του ασβεστίτη. Αυτά προέκυψαν από SEM, EDS. Τα αποτελέσματα του SEM είναι στην Εικόνα 3.13.[6]



Εικόνα 3.16: Σχηματική απεικόνιση των φάσεων κατά αντιστοιχία με την Εικόνα 3.13 (A: μερικώς ή μη αντιδράσαν β-C<sub>2</sub>S, B: silica gels, C: calcite). [6]

Οι Ashraf και Olek έκαναν εκτενή μελέτη για την χημεία και τη δομή του παραγόμενου C-S-H και τελικά του silica gel. Ωστόσο, παρατίθενται μόνο οι απαραίτητες πληροφορίες

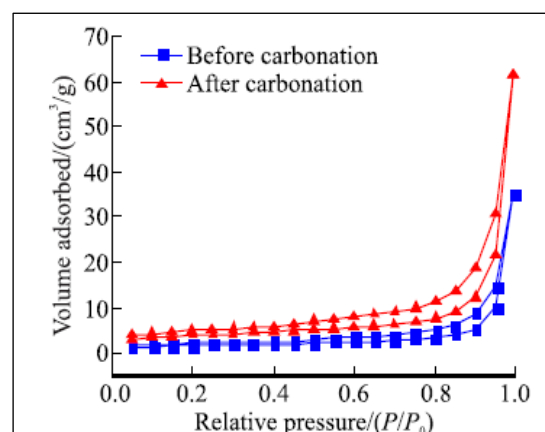
για τους στόχους της εργασίας. Από εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων (BSE) και Δευτερευόντων Ηλεκτρονίων (SE) (Εικόνα 3.17) παρατηρείται το C-S-H, προς την ολοκλήρωση της ενανθράκωσης, να σχηματίζεται αρχικά ως λεπτό φύλλο (foil) κι όσο αυξάνεται ο βαθμός ενανθράκωσης το τροποποιημένο Ca-Silica gel αποκτά μορφή επίστρωσης (sheet) ή και στρώσης (laminar), με κρυστάλλους  $\text{CaCO}_3$  να ξεπροβάλλουν μέσα από αυτό. Τα στρώματα αυτά περιβάλλουν πάντα μη αντιδράσαν  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , σαν δακτύλιος με τους κόκκους να έχουν χαρακτηριστική διάσταση 1-3 $\mu\text{m}$ . [5]



Εικόνα 3.17: Απεικόνιση της δομής  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  μετά από ενανθράκωση με SEM. (a) SE (b) BSE. (P:Πόροι, C:  $\text{CaCO}_3$ , S:Ca-Silica gel, U:Μη αντιδράσαν  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) [18]

### Μεταβολές του πορώδους

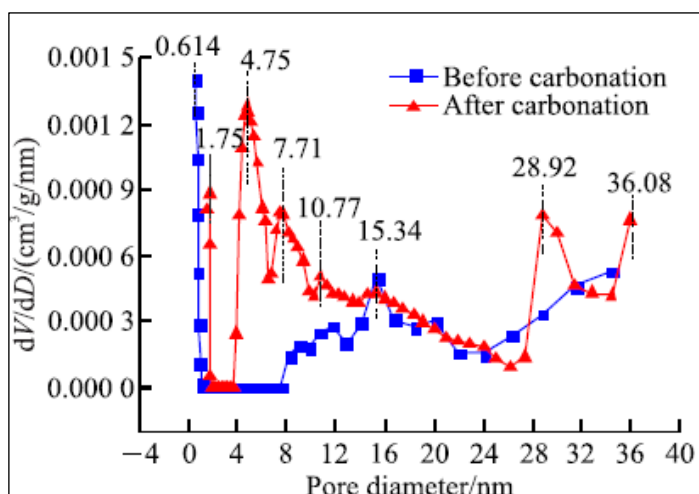
Οι Liu κι οι συνεργάτες του μελέτησαν τη μεταβολή του πορώδους του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  με την ενανθράκωση. Η ειδική του επιφάνεια προ ενανθράκωσης ήταν πολύ μικρή και η δομή εξαιρετικά μη πορώδης. Φυσικά, μετά την ενανθράκωση υπήρξε αύξηση περίπου 42% της ειδικής επιφάνειας ( $2.455 \text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 4.215 \text{ m}^2/\text{g}$ ) και περίπου 78% του όγκου των πόρων ( $0.009 \text{ cm}^3 \rightarrow 0.016 \text{ cm}^3$ ). Από τις ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης  $\text{N}_2$  (Εικόνα 3.18) προέκυψε, μετά την ενανθράκωση, μεσόπορη τρισδιάστατη δομή με ιεραρχική κατανομή των προϊόντων, σαν ικρίωμα. Η δομή αυτή οφείλεται στο τρισδιάστατο δίκτυο silica gel που δημιουργήθηκε από την ενανθράκωση. [6]



Εικόνα 3.18: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης  $\text{N}_2$ . [6]

Από τις καμπύλες κατανομής πόρων στο διάγραμμα της Εικόνας 3.19 προκύπτει μεγέθυνση πόρων λόγω απασβεστοποίησης (0.614 σε 1.75 nm) και της δημιουργίας κενών στην διεπιφάνεια των ιεραρχικά παραγόμενων προϊόντων και μη αντιδράσαντος  $\beta\text{-C}_2\text{S}$

(περιοχή 28.92 με 36.98 nm). Οι περιοχές 4.75, 7.71, and 10.77 nm οφείλονται στο τρισδιάστατο δίκτυο silica gel (ανιχνεύτηκε με FTIR, NMR). [6]



Εικόνα 3.19: Διάγραμμα κατανομής πόρων πριν και μετά την ενανθράκωση. [6]

Στη μελέτη της ομάδας των Fang et al. το πορώδες ελέγχεται με τη μέθοδο ποροσιμετρίας με διείσδυση υδραργύρου MIP. Τα υπό ανάλυση δείγματα έχουν υποστεί ενανθράκωση για διάρκεια 2h. Βάσει των αποτελεσμάτων το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S πριν την ενανθράκωση είχε πορώδες 42.9% και μετά από αυτή μειώθηκε σε 30.13%. Ακόμα, η μέση διάμετρος πόρου μετά την ενανθράκωση είναι 248.3 nm. Τα προϊόντα της διεργασίας όπως το CaCO<sub>3</sub> συγκεντρώνονται στους πόρους, μειώνοντας το μέσο μέγεθος πόρων και αυξάνοντας την πυκνότητα των δειγμάτων. [66]

### 3.4.3. Μελέτες για την ενανθράκωση του $\gamma$ -C<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Όπως προαναφέρθηκε, το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S αποτελεί το θερμοδυναμικά σταθερότερο πολύμορφο του C<sub>2</sub>S στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δύο είναι οι σημαντικότερες ιδιότητες του συγκεκριμένου πολύμορφου, (α) η ιδιότητα της αυτοκονιοποίησης, που το καθιστά ελκυστικό υλικό για κάποιες εφαρμογές, όπως πχ. η μέθοδος Pedersen και (β) η χαμηλή του δραστηριότητα με το νερό που το καθιστά ανεπιθύμητο στις εφαρμογές του τσιμέντου αλλά και ως πιθανό συμπληρωματικό υλικό αυτού (supplementary cementitious material). Εντούτοις, το ερευνητικό ενδιαφέρον για το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S έχει αναβιώσει σε έρευνες που αφορούν το τσιμέντο και τον περιορισμό κι αποθήκευση του CO<sub>2</sub>. Όπως και με το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, έτσι και με το  $\gamma$ - οι βασικοί άξονες όλων των ερευνών ενανθράκωσης είναι: (i) οι συνθήκες, (ii) ο βαθμός ενανθράκωσης, (iii) τα σχηματιζόμενα πολύμορφα CaCO<sub>3</sub>, (iii) οι ιδιότητες του C-S-H και (iv) το πορώδες μετά την ενανθράκωση.

Όπως και στην ανασκόπηση των ερευνών που έγινε για το  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , έτσι και σε αυτή την ενότητα, οι έρευνες που αφορούν την ενανθράκωση του  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  και αναλύονται είναι τέσσερις και επιλέχθηκαν με κριτήρια (α) τη σημασία τους σε σχέση με την έρευνα που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία και (β) τη χρονολογία έκδοσης τους, ως οι πιο πρόσφατες χρονικά σε αυτό το πεδίο έρευνας. Οι πειραματικές συνθήκες και τα κύρια αποτελέσματα των ερευνών αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 3.7. Η επισήμανση των κύριων σημείων των ερευνών αυτών ακολουθεί στις παρακάτω υποενότητες.

#### *Στόχοι ερευνών ενανθράκωσης και κύρια αποτελέσματα*

- Η έρευνα των Ashraf et al. [78] συνέκρινε την δραστικότητα των ασβεστοπυριτικών ενώσεων  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}$  (βολλαστονίτη) μεταξύ τους σε πειράματα ενυδάτωσης κι ενανθράκωσης. Εστίασαν περισσότερο στην ποσότητα των προϊόντων και στη μορφολογία του  $\text{C-S-H}$  και λιγότερο στα παραγόμενα πολύμορφα και τις ιδιότητες του  $\text{CaCO}_3$ . Σε σχέση με τα αποτελέσματα, έκπληξη προκαλεί το ποσοστό ενανθράκωσης 8.2%, το οποίο φαίνεται ιδιαίτερα μικρό για τη διάρκεια του πειράματος (24 h). Ο λόγος  $W/S=0.4$  είναι μεγάλος για διεργασία ξηρής ενανθράκωσης και πιθανότατα την περιορίζει ως έναν βαθμό.
- Οι Fang et al. [66] του μελετούν τη συμπεριφορά του  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  (και του  $\beta$ -) μετά από την ενανθράκωση με σκοπό τη δυνητική παραγωγή συγκολλητικών υλών χαμηλών σε ασβέστιο από  $\text{C}_2\text{S}$ . Αναλύεται η απορρόφηση  $\text{CO}_2$ , η ανάπτυξη μηχανικών αντοχών κι οι αλλαγές στη μικροδομή. Ακόμα, γίνεται μια προσέγγιση για ένα βελτιωμένο κινητικό μοντέλο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας για διεργασία ενανθράκωσης 6 h μπόρεσε να επιτευχθεί μόλις 18.7% βαθμός ενανθράκωσης για το  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων δεν αναφέρεται, αλλά μπορεί να υποθεθεί ότι πρόκειται για θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $20\pm 5^\circ\text{C}$ ). Το δείγμα στην έρευνα έχει κυβικό σχήμα που προέκυψε από συμπίεση της σκόνης  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  με 0.4%  $\text{B}_2\text{O}_3$  (περιεχόμενος σταθεροποιητής κατά την σύνθεση) στο καλούπι.
- Η έρευνα των Tan et al. [7] αφορά την συμπεριφορά του  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  σε διάφορες θερμοκρασίες. Μελετάται η ενανθράκωση με τα παραγόμενα προϊόντα της ανά θερμοκρασία καθώς κι οι αλλαγές στην αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα της ερευνάς παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα, όπου γίνεται αναφορά στις ιδιότητες του παραγόμενου  $\text{CaCO}_3$ .



Πίνακας 3.7: Βασικά στοιχεία κι αποτελέσματα από τις έρευνες για την ενανθράκωση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.

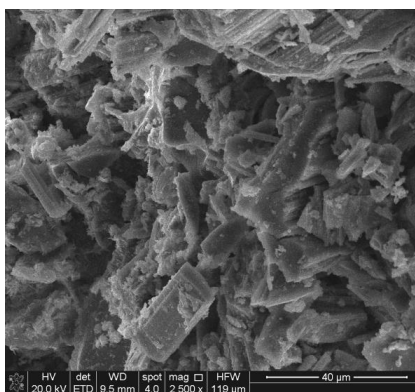
Παράμετροι	Έρευνες για την ενανθράκωση του $\gamma$ -C <sub>2</sub> S			
	Ashraf et al. 2015 [78]	Ashraf and Olek 2016 [5]	Fang et al. 2020 [66]	Tan et al. 2022 [7]
Πειραματικές συνθήκες	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Θερμοκρασία: 20±5 °C</li> <li>• W/S= 0.40</li> <li>• Ατμόσφαιρα: 99% v/v CO<sub>2</sub> και πηγή υγρασίας εντός του θαλάμου διενέργειας των πειραμάτων</li> <li>• P<sub>CO2</sub>= Δεν αναφέρεται</li> <li>• Χρόνος ενανθράκωσης: 24h</li> <li>• 100% του υλικού &lt; 74 μm(200 mesh)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Θερμοκρασία: 55 °C</li> <li>• W/S=0.4</li> <li>• Ατμόσφαιρα: 99% v/v CO<sub>2</sub> και σχετική υγρασία (RH) 94%</li> <li>• P<sub>CO2</sub>= Δεν αναφέρεται</li> <li>• Χρόνος ενανθράκωσης: 82h</li> <li>• Κοκκομετρική κατανομή d<sub>50</sub>=9.676μm</li> <li>• Ειδική επιφάνεια 1.14 m<sup>2</sup>/g</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Θερμοκρασία: Δεν αναφέρεται</li> <li>• W/S= 0.15</li> <li>• Ατμόσφαιρα: άγνωστης συγκέντρωσης και καθαρότητας CO<sub>2</sub> και RH</li> <li>• P<sub>CO2</sub>= 2 bar</li> <li>• Χρόνος ενανθράκωσης: 6h</li> <li>• Κατανομή μεγέθους στερεών: d<sub>50</sub>=17.1μm &amp; d<sub>90</sub>=41.1 μm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Θερμοκρασία: 0, 20, 40, 60, 80 °C</li> <li>• W/S= 0.15</li> <li>• Ατμόσφαιρα: Άγνωστη η καθαρότητα του CO<sub>2</sub></li> <li>• P<sub>CO2</sub>= 3 bar</li> <li>• Χρόνος ενανθράκωσης: 24h</li> <li>• 100% του υλικού &lt; 74 μm(200 mesh)</li> </ul>
%Ενανθράκωσης	8.2	-	41.7	-
CaCO <sub>3</sub> Πολύμορφα*	-	Ασ, Α	Ασ,Β	Ασ, Α, Β(χαμ.Τ), ΑΑΚ
S <sub>ΒΕΤ</sub> πριν/μετά εναν. (m <sup>2</sup> /g)	-	-	-	-
Πορώδες πριν την ενανθράκωση (%)	-	-	41.8	-
Πορώδες μετά την ενανθράκωση (%)	-	-	22.05	20.74(0°C), 16.28(20°C), 23.49(40°C), 30.3(60°C), 29.41(80°C)

\*Ασ: Ασβεστίτης, Α: Αραγωνίτης, Β: Βατερίτης, ΑΑΚ: Άμορφο ή Ακανόνιστα Κρυσταλλικό

- Οι Ashraf και Olek [5] μελετούν την ενυδάτωση και την ενανθράκωση επιλεγμένων ασβεστοπυριτικών ενώσεων, τόσο με καλές όσο και με κακές υδραυλικές ιδιότητες. Εκτός από τη μελέτη του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, που αναφέρθηκε στην ενότητα 3.4.2, στην ίδια έρευνα μελετούν και το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Και πάλι η ένδεια αριθμητικών δεδομένων δεν επιτρέπει την αναγωγή του βαθμού ενανθράκωσης στην μορφή της Εξίσωσης (3.13).

#### *Ανίχνευση παραγόμενων φάσεων CaCO<sub>3</sub>*

Από την έρευνα των Ashraf et al. (2015), σε εικόνα (Εικόνα 3.20) από SEM μετά την δοκιμή ενανθράκωσης διακρίνονται μικρά διακριτά σωματίδια ακανόνιστου σχήματος που πιθανότατα ανήκουν στο CaCO<sub>3</sub>, το οποίο κι αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων. Αυτά βέβαια ξεπροβάλλουν από μεγάλη περιοχή στρωμάτων C-S-H και μεγάλη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub>. [78]

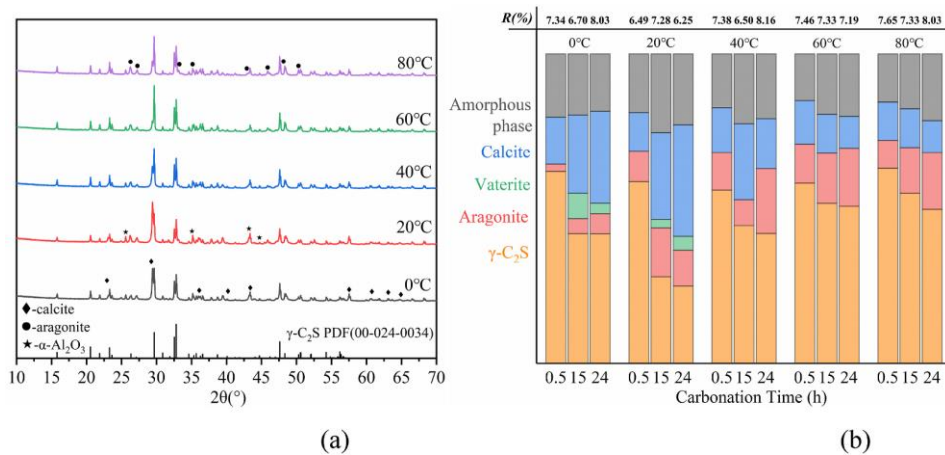


*Εικόνα 3.20: Φωτογραφία SEM του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S μετά την ενανθράκωση. [78]*

Οι αναλύσεις XRD των Fang et al. [66] έγιναν για δείγματα που υπεβλήθησαν σε ενανθράκωση διάρκειας 2 h. Παρατηρήθηκε ότι παρήχθη ασβεστίτης αλλά και βατερίτης. Η εμφάνιση του ασταθούς αυτού δεύτερου πολυμόρφου επεξηγείται από την ομοιότητα που έχει με το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S στην ατομική διάταξη των ιόντων O<sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> και το μήκος δεσμού Ca-O. Οι ομοιότητες αυτές ευνοούν τον σχηματισμό του βατερίτη. Δεν εμφανίστηκε κρυσταλλική πυριτική φάση και συνεπώς είναι όλες τους άμορφες.

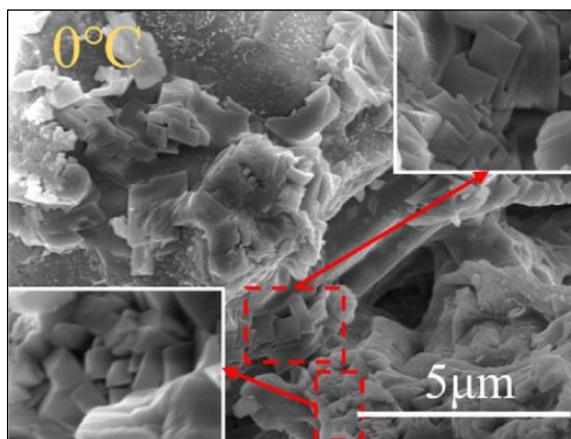
Στην έρευνα των Tan et al. γίνεται αναλυτική μελέτη για τα εμφανιζόμενα πολύμορφα του CaCO<sub>3</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα που αναλύονται στη συνέχεια αφορούν τα διαγράμματα της Εικόνας 3.21. Αρχικά, λοιπόν, η εμφάνιση του βατερίτη γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (0° και 20°C) διεξαγωγής ενανθράκωσης, όπως παρατηρείται στα αποτελέσματα QXRD. Στην θερμοκρασία των 20°C η ποσότητά του βατερίτη είναι πάντα μικρή κι αυξάνεται όσο μεγαλώνει η διάρκεια της διεργασίας. Στους 0°C ο βατερίτης υποκαθίσταται σημαντικά από αραγωνίτη κι ασβεστίτη σε διάρκεια μεταξύ

15 και 20 h. Για θερμοκρασίες από 40°C και πάνω υπάρχει μόνο ασβεστίτης κι αραγωνίτης, με τον δεύτερο να επικρατεί με αυξανόμενο ρυθμό όταν το πείραμα διαρκεί περισσότερο από 15 ώρες κι όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Η άμορφη φάση περιορίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά μειώνεται με την μεγαλύτερη διάρκεια διεργασίας. Από τη θερμοκρασία των 60°C και πάνω παρατηρείται μειωμένη ενανθράκωση καθώς αν κι αυξάνεται η διαλυτότητα του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  ταυτόχρονα μειώνεται η διαλυτότητα του αέριου  $\text{CO}_2$ . [7]

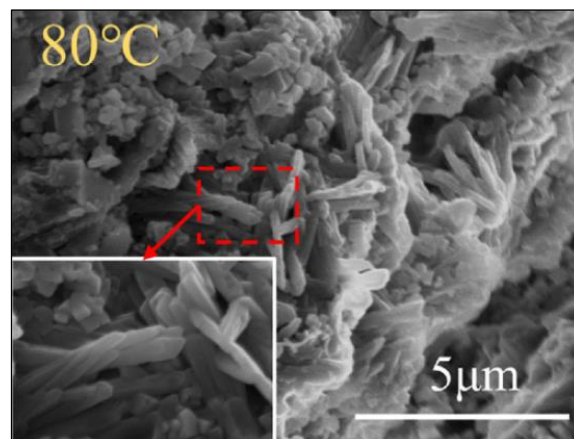


Εικόνα 3.21 : Διαγράμματα XRD ανά θερμοκρασία ενανθράκωσης και ραβδόγραμμα με την κατανομή των προϊόντων της ανά θερμοκρασία και χρονική διάρκεια. [7]

Η μορφολογία των δειγμάτων των Tan et al αναλύεται για κάθε θερμοκρασία και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Σε χαμηλές θερμοκρασίες (0°C και 20°C) οι κόκκοι μοιάζουν περισσότερο σε κυβικού τύπου ασβεστίτη (Εικόνα 3.22), ενώ οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες δημιουργούν πιο ραβδόμορφους κρυστάλλους που αντιστοιχούν σε αραγωνίτη (Εικόνα 3.23).



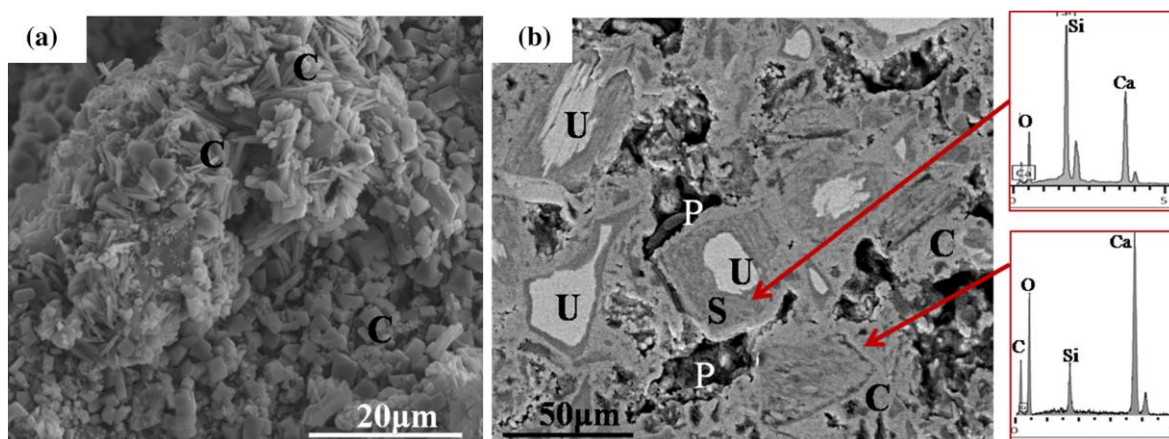
Εικόνα 3.22: Φωτογραφία SEM μετά από ενανθράκωση  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  στους 0°C για 24h, με εμφανείς τους κύβους ασβεστίτη. [7]



Εικόνα 3.23: Φωτογραφία SEM μετά από ενανθράκωση  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  στους 80°C για 24h, με εμφανείς τις βελόνες αραγωνίτη. [7]

Από εικόνες BSE παρατηρούνται μη αντιδράσαντες κόκκοι  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  που περιβάλλονται από προϊόντα της ενανθράκωσης και πόροι. Επιφανειακά (0-2nm) η δομή είναι πιο πυκνή και, όσο αυξάνεται το βάθος διείσδυσης, η πυκνότητα της δομής ελαττώνεται. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις του πορώδους. [7]

Στην έρευνα των Ashraf και Olek (2016), τα ενανθρακωμένα δείγματα αναλύονται πάλι με SEM. Συγκεκριμένα, από εικόνες BSE και SE (Εικόνα 3.24) φαίνονται κρύσταλλοι  $\text{CaCO}_3$  να ξεπροβάλλουν από μέσα από το C-S-H και μετά το Ca-Silica gel. Το  $\text{CaCO}_3$  εμφανίζεται τόσο ως ασβεστίτης όσο κι ως αραγωνίτης σε διασωματιδιακές περιοχές, αλλά κι ανεξάρτητα από περιοχές αδρανούς  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Από εικόνες SE προκύπτει το μέγεθος των κόκκων ασβεστίτη να είναι περίπου 1 $\mu\text{m}$ . [5]

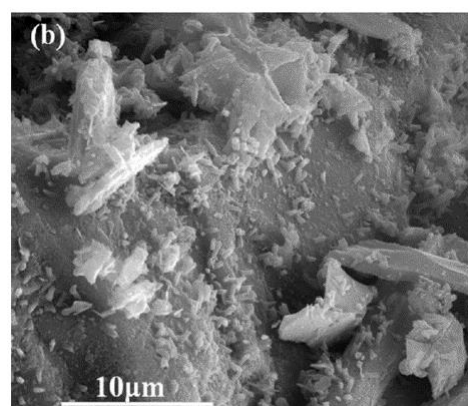


Εικόνα 3.24: Απεικόνιση της δομής  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  μετά από ενανθράκωση με SEM. (a) SE (b) BSE. (P:Πόροι, C:  $\text{CaCO}_3$ , S: Ca-Silica gel, U: Μη αντιδράσαν  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ) [5]

### Επίδραση C-S-H

Οι Ashraf et al. (2015) μελετούν κυρίως τον πολυμερισμό και τον λόγο Ca/Si του C-S-H. Ωστόσο, παρατηρούν με το SEM (Εικόνα 3.20) μεγάλες ποσότητες  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και C-S-H.

[78] Από τις εικόνες SEM (SE και BSE) της μελέτης των Ashraf και Olek (2016) παρατηρείται το C-S-H να συμπεριφέρεται με ίδιο τρόπο σε όλες τις ασβεστοπυριτικές ενώσεις. Ωστόσο, στο  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  υπάρχει μια ειδοποιός διαφορά. Λίγο πριν παραχθεί περίπου το 40% της θεωρητικής ποσότητας  $\text{CaCO}_3$ , το παραγόμενο το C-S-H έχει βελονοειδή μορφή πάνω στους κόκκους μη αντιδράσαντος  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.25. Στη συνέχεια η συμπεριφορά του είναι αντίστοιχη με την

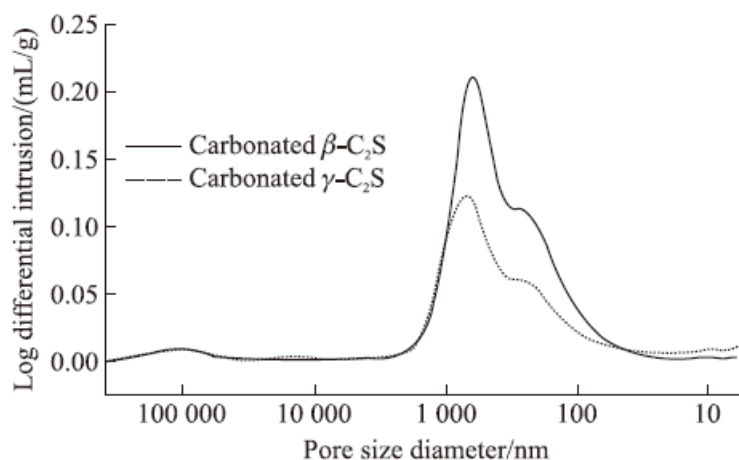


Εικόνα 3.25: Φωτογραφία SEM με τον σχηματισμό βελονοειδούς C-S-H στην επιφάνεια του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  μετά από 24h ενανθράκωσης. [5]

περίπτωση όλων των άλλων ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Δηλαδή, όσο αυξάνεται ο βαθμός ενανθράκωσης το τροποποιημένο Ca-Silica gel αποκτά μορφή επίστρωσης (sheet) ή και στρώσης (lamina), με κρυστάλλους  $\text{CaCO}_3$  να ξεπροβάλλουν μέσα από αυτό. Επίσης, ισχύει όπως στο  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ότι τα στρώματα αυτά περιβάλλουν μη αντιδράσαν  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , σαν δακτύλιος με χαρακτηριστική διάσταση του κόκκου να είναι 1-3 $\mu\text{m}$ . (Εικόνα 3.24) [5]

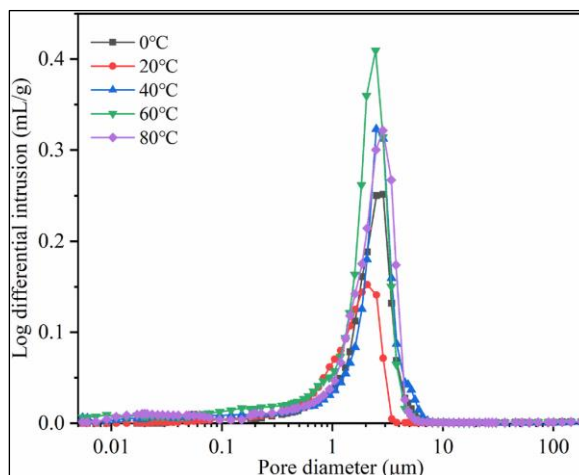
#### Μεταβολές του πορώδους

Στη μελέτη των Fang et al., το πορώδες ελέγχεται με τη μέθοδο ποροσιμετρίας με διείσδυση υδραργύρου MIP. Τα υπό ανάλυση δείγματα έχουν υποστεί ενανθράκωση για διάρκεια 2h με τα αποτελέσματα να συνοψίζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 3.26. Βάσει των αποτελεσμάτων το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  πριν την ενανθράκωση είχε πορώδες 41.8% και μετά από αυτή μειώθηκε αισθητά σε 22.05%. Ακόμα, η μέση διάμετρος πόρου μετά την ενανθράκωση είναι 135.1 nm. Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρότερη από του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  αν ληφθεί υπόψιν κι η μικρότερη πυκνότητα του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Τα προϊόντα της διεργασίας όπως το  $\text{CaCO}_3$  συγκεντρώνονται στους πόρους, μειώνοντας το μέσο μέγεθος πόρων και αυξάνοντας την πυκνότητα των δειγμάτων. Το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  προσλαμβάνει περισσότερο  $\text{CO}_2$  κι αποκτά πιο κλειστό πορώδες [66]



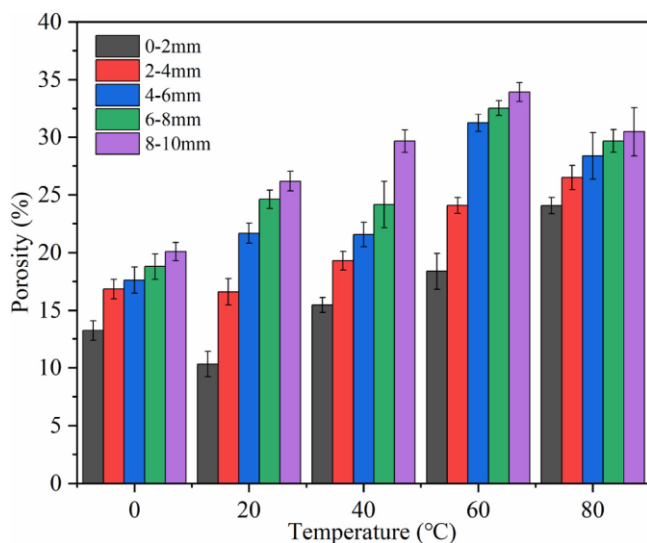
Εικόνα 3.26: Κατανομή μεγέθους πόρων  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  μετά την ενανθράκωση. [66]

Η έρευνα των Tan et al. περιλάμβανε και έλεγχο του πορώδους με MIP. Τα αποτελέσματα για το συνολικό πορώδες απεικονίζονται στον Πίνακα 3.7 ενώ η κατανομή του πορώδους στο διάγραμμα της Εικόνας 3.27. Γενικά, το μικροπορώδες των συμπαγών δειγμάτων στην έρευνα κυμαίνεται από 0.1 έως 10  $\mu\text{m}$ . Συσχετίζοντας το πορώδες με τη θερμοκρασία, πιθανότατα η παραγωγή ασβεστίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $0^\circ$  και  $20^\circ\text{C}$ ) έναντι του αραγωνίτη να ευνοεί το κλείσιμο των πόρων. Ο λόγος για να συμβαίνει αυτό είναι η μικρότερη ειδική πυκνότητα του ασβεστίτη, δηλαδή καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο. [7]



Εικόνα 3.27: Κατανομή πορώδους ανά θερμοκρασία ενανθράκωσης 24 h. [7]

Όσον αφορά στην επίδραση του βαθμού ενανθράκωσης, το πορώδες παραμένει μεγάλο σε μικρές τιμές του βαθμού. Αυτό οφείλεται στα διαθέσιμα κενά μεταξύ των μερικών αντιδράσαντων κόκκων  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  που δεν έχουν καταληφθεί από προϊόντα ενανθράκωσης. Όσο



Εικόνα 3.28: Ραβδόγραμμα πορώδους με το βάθος ενανθράκωσης σε συμπυκνωμένα δείγματα  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες (24 h, 20 nm διάμετρος) [18]

ο βαθμός αυτός αυξάνεται, τόσο μειώνεται το πορώδες. Η μείωση πραγματοποιείται και καθώς το μέτωπο της αντίδρασης διεισδύει περισσότερο στα δείγματα, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Από το ραβδόγραμμα της Εικόνας 3.28 προκύπτει ότι το πορώδες παραμένει σχετικά ομοιογενές στις θερμοκρασίες 0 και  $80^\circ\text{C}$  ενώ στις υπόλοιπες θερμοκρασίες οι αλλαγές ανά βάθος διείσδυσης είναι πιο

αισθητές. Στις ακραίες αυτές θερμοκρασίες υπάρχει αργή εκκίνηση χημικής δράσης, αποτρέποντας τη συμπύκνωση κι επιτρέποντας καλύτερη διάχυση του  $\text{CO}_2$ . [7]

### 3.5. Σύνοψη ενότητας – Συσχετίσεις με το στόχο της εργασίας

Το αντικείμενο της παρούσας ενότητας ήταν η εξέταση των σημαντικότερων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των δύο πολυμόρφων του  $C_2S$  ( $\beta$ - και  $\gamma$ -  $C_2S$ ) που εμφανίζονται στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen. Ο απώτερος στόχος της συγκεκριμένης βιβλιογραφικής έρευνας ήταν η ανάδειξη των ιδιοτήτων εκείνων που διαφοροποιούν τα δύο πολύμορφα και τα οδηγούν, ενδεχομένως, να συμπεριφέρονται διαφορετικά κάτω από τις ίδιες χημικές συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο θα υπήρχαν ενδείξεις ότι τα δύο αυτά πολύμορφα, όταν εμφανίζονται στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατά την εκχύλιση, επιβεβαιώνοντας έμμεσα την υπόθεση που υποκινεί την παρούσα έρευνα.

Η εξέταση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πολυμόρφων ανέδειξε ως την σημαντικότερη ιδιότητα τον αλλοτροπικό μετασχηματισμό  $\beta$ - $C_2S \rightarrow \gamma$ - $C_2S$ . Δύο πεδία της τεχνολογίας που ο μετασχηματισμός αυτός παρουσιάζει ερευνητικό ενδιαφέρον βρέθηκε πως ήταν η τεχνολογία του τσιμέντου και η χαλυβουργία. Και στις δύο αυτές εφαρμογές ο μετασχηματισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος. Στη τεχνολογία τσιμέντου το  $\beta$ - $C_2S$  είναι προτιμότερο από το  $\gamma$ - $C_2S$  εξαιτίας των ανώτερων υδραυλικών ιδιοτήτων του. Μάλιστα, το  $\gamma$ - $C_2S$  θεωρείται ως μια πρακτικά μη-υδραυλική φάση στα τσιμέντα και κρίνεται ως βλαπτική όταν εμφανίζεται. Στην χαλυβουργία, η παρουσία του  $\gamma$ - $C_2S$  είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας του φαινομένου της αυτοκονιοποίησης που συνοδεύει τον προαναφερθέντα μετασχηματισμό. Η κονιοποίηση των σκωριών προξενεί προβλήματα τόσο κατά την απόθεση/αποθήκευση τους, αλλά και καθιστά αδύνατη την αξιοποίηση της σκωρίας σε άλλες εφαρμογές όπως συμπληρωματικό τσιμέντου ή πρώτη ύλη για την παραγωγή ειδικών τσιμέντων.

Για τους παραπάνω λόγους σημαντικές έρευνες έχουν διενεργηθεί με σκοπό τον προσδιορισμό τρόπων σταθεροποίησης του  $\beta$ - πολύμορφου έναντι του  $\gamma$ -, παρότι το δεύτερο είναι η θερμοδυναμική σταθερή φάση του διμερούς συστήματος  $CaO-SiO_2$ . Η σταθεροποίηση του  $\beta$ - $C_2S$  μπορεί να επιτευχθεί με έλεγχο της θερμικής κατεργασίας σχηματισμού του (φυσική σταθεροποίηση), είτε με χρήση χημικών ουσιών, τα ιόντα των οποίων αντικαθιστούν τα  $Ca^{2+}$  ή/και  $O^{2-}$  στο πλέγμα του  $C_2S$  και σταθεροποιούν, λόγω παρεμβολής, τη δομή του έναντι του  $\gamma$ - $C_2S$ . Οι προαναφερθείσες ενώσεις ονομάζονται σταθεροποιητές και οι πιο σημαντικές από αυτές είναι το  $B_2O_3$  και το  $Al_2O_3$ . Συνεπώς, το  $\beta$ - $C_2S$  θα έχει πάντα την τάση να σταθεροποιείται στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε  $Al_2O_3$ .

Ακολούθως μελετήθηκαν εκτενώς οι χημικές ιδιότητες των πολυμόρφων του  $C_2S$  σε διεργασίες ενανθράκωσης, δηλαδή αντίδρασης τους με  $CO_2$  με σκοπό το μετασχηματισμό τους σε ανθρακικές ενώσεις ( $CaCO_3$ ). Η επιλογή των συγκεκριμένων μελετών αιτιολογείται από τη φύση της εκχύλισης στη μέθοδο Pedersen, η οποία γίνεται με διάλυμα  $Na_2CO_3$  και έχει ως κύρια δράση την ενανθράκωση των ασβεστοαργιλικών και ασβεστοπυριτικών ενώσεων και την ταυτόχρονη καυστικοποίηση του διαλύματος. Από αυτές τις έρευνες διαπιστώθηκε ότι και τα δύο πολύμορφα έχουν την ικανότητα να ενανθρακωθούν, αν και σημαντικές διαφορές υπάρχουν στο μηχανισμό της ενανθράκωσης τους. Από τις πιο αξιόλογες παρατηρήσεις που σημειώθηκαν κατά την ανασκόπηση των ερευνών ενανθράκωσης είναι οι ακόλουθες:

- i. Το  $\beta$ - $C_2S$  έχει το μεγαλύτερο δυναμικό για ενανθράκωση από όλες τις ασβεστοπυριτικές ενώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πορώδες του επιφανειακού στρώματος  $CaCO_3$  που σχηματίζεται κατά την ενανθράκωση του είναι μεγάλο και επιτρέπει την περαιτέρω εξέλιξη της ενανθράκωσης στο εσωτερικό των κόκκων.
- ii. Η ενανθράκωση του  $\gamma$ - $C_2S$  καθίσταται δυσχερής από το επιφανειακό στρώμα  $CaCO_3$  που σχηματίζεται, το οποίο έχει πολύ μικρό πορώδες.

**Αν τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιωθούν και στην περίπτωση της εκχύλισης της μεθόδου Pedersen, τότε είναι πράγματι εξαιρετικά πιθανό να παρατηρούνται διαφορετικοί ρυθμοί εκχύλισης  $Si$  από τα δύο πολύμορφα, με το  $\beta$ - να είναι πιο εκχυλίσσιμο από το  $\gamma$ -, λόγω παρόμοιας διαφοράς στην πυκνότητα του επιφανειακού στρώματος  $CaCO_3$  που σχηματίζεται κατά την εκχύλιση.**

Σε αυτό το σημείο ολοκληρώνεται η θεωρητική μελέτη που διενεργήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Στην συνέχεια ακολουθεί το πειραματικό μέρος και η πρωτότυπη ερευνητική δραστηριότητα που εκτελέστηκε για την διερεύνηση των ερευνητικών ερωτημάτων που τέθηκαν.



## Πειραματικό Μέρος

## 4. Πειραματική Μεθοδολογία – Οργανολογία και διατάξεις

### 4.1. Εισαγωγή

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία, χωρίζεται σε δύο επί μέρους στάδια. Σε αυτά αναπτύσσονται και εφαρμόζονται διαφορετικές πειραματικές μεθοδολογίες, αναλόγως τον τομέα μεταλλουργικής εφαρμογής τους, δηλαδή τη πυρομεταλλουργία και την υδρομεταλλουργία. Αυτά τα στάδια είναι:

- 1) Η σύνθεση των πολυμόρφων β- και γ- του  $C_2S$  σε εργαστηριακό κλίβανο.
- 2) Η εκχύλιση ξεχωριστά των πολυμόρφων  $C_2S$  με υδατικό διάλυμα  $Na_2CO_3$  κι η εκχύλιση με  $NaOH$  του γ- $C_2S$  σε συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης.

Ο απώτερος σκοπός είναι η διερεύνηση της εκχυλισιμότητας των πολυμόρφων αυτών και πιο συγκεκριμένα αν υπάρχουν διαφορές ως προς την συνολική διάλυση Si και στην κινητική εκχύλισης αυτού ως προς τα δύο πολύμορφα, συναρτήσει και της θερμοκρασίας.

Στις επόμενες υποενότητες θα αναπτυχθούν οι μεθοδολογίες που εφαρμόστηκαν.

### 4.2. Μεθοδολογία

#### 4.2.1. Μεθοδολογία σύνθεσης πολυμόρφων

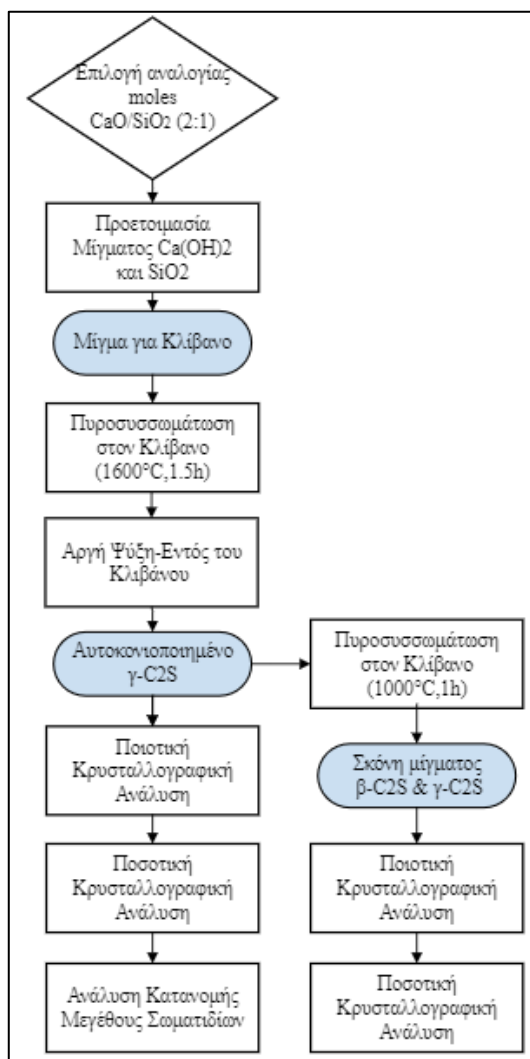
Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3 (ενότητα 3.2.2 και 3.2.3), ακολουθούνται διαφορετικές μεθοδολογίες για τη σύνθεση του γ- και β-  $C_2S$ . Η βασική, όμως, μεταλλουργική διεργασία που διέπει την παραγωγή και των δύο είναι η πυροσυσσωμάτωση. Υπενθυμίζεται ότι το γ- πολύμορφο είναι η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του διμερούς συστήματος και συνεπώς, με επαρκώς χαμηλό ρυθμό ψύξης (προσέγγιση ισορροπίας) θα πρέπει να παράγεται εύκολα από μίγματα κατάλληλης σύστασης.

Οι δοκιμές για τη σύνθεση του γ- βασίζονται σε έναν συνδυασμό θεωρητικής και βιβλιογραφικής, κυρίως, προσέγγισης σε αρχικές δοκιμές ενώ στη συνέχεια εισάγονται και εργαστηριακές παρατηρήσεις. Με απώτερο στόχο τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης και τελικά την καθαρότητα του υλικού οι δοκιμές επαναλαμβάνονται με ελαφρώς διαφοροποιημένες τις παραμέτρους (θερμοκρασία, διάρκεια, ψύξη).

Στη συνέχεια, έχοντας ήδη παράξει το γ- με επαρκή καθαρότητα, χρησιμοποιείται ποσότητα αυτού για τη σύνθεση του β- εντός εργαστηριακού κλιβάνου σε συγκεκριμένες

συνθήκες. Αρχικά είχε επιλεχθεί η προσέγγιση με τη χρήση σταθεροποιητή οξειδίου του Βορίου, αλλά τελικά απορρίφθηκε, καθώς μετά από δοκιμές η καθαρότητα του υλικού σε β- ήταν χαμηλή και σταθεροποιούνταν και πολύμορφα υψηλότερων θερμοκρασιών. Η προσέγγιση για τη σύνθεση του β- είναι αντίστοιχη με του γ- και για αυτόν τον λόγο, οι συνθήκες που επιλέγονταν και για τις δοκιμές σύνθεσης του β- βασίζονταν σε πληροφορίες που συλλέχθηκαν μετά από βιβλιογραφική έρευνα.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τόσο επιγραμματικά υπό τη μορφή τίτλων, όσο και με μια συνοπτική περιγραφή τα στάδια της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για κάθε πολύμορφο. Στην αρχή αναφέρεται η μεθοδολογία του γ- , διότι αυτό παρασκευάστηκε εργαστηριακά πρώτο και επειδή αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή του β- στην παρούσα ερευνητική εργασία. Στην συνέχεια παρουσιάζεται και η μεθοδολογία για τη παραγωγή του β-. Το διάγραμμα ροής για τις συνθέσεις παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικού σταδίου

*Μεθοδολογία σε στάδια για τη σύνθεση  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S*

### **1. Επιλογή αναλογίας % β/β CaO και SiO<sub>2</sub>**

Η επιλογή της κατά βάρος αναλογίας CaO και SiO<sub>2</sub> γινόταν με τέτοιον τρόπο έτσι ώστε να προσεγγιστεί η θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία 2:1 (2CaO·SiO<sub>2</sub>), κατά τη ζύγιση των αντιδραστηρίων, σύμφωνα και με το διφασικό διάγραμμα CaO-SiO<sub>2</sub> της Εικόνας 2.1. Παράλληλα, λαμβάνονταν υπόψιν παράγοντες που αφορούσαν τη κινητική της πυροσυσσωμάτωσης, αλλά και για τον περιορισμό παραγωγής ανεπιθύμητων ασβεστοπυριτικών ενώσεων, όπως το C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Για αυτόν τον λόγο επιδιωκόταν αρχικά μικρή περίσσεια του CaO.

### **2. Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των πρώτων υλών**

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των υλικών σύνθεσης πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε να μπορέσει να προσεγγιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η μοριακή αναλογία 2:1. Οι πιθανές αποκλίσεις των υλικών από τις ονομαστικές τους καθαρότητες πρέπει να συνυπολογίζονται στους υπολογισμούς κατά τη ζύγιση των υλικών για να μειώνονται τα σφάλματα στη στοιχειομετρία της πυροσυσσωμάτωσης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Βάσει των αποτελεσμάτων κρίθηκε σκόπιμη η εκτέλεση δοκιμών πύρωσης, για τη μέτρηση και τον υπολογισμό κρυσταλλικών H<sub>2</sub>O και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> που ανιχνεύτηκαν στο πλέγμα των πρώτων υλών και επηρέαζαν τη καθαρότητά τους.

### **3. Υπολογισμός βαρών για πειράματα σύνθεσης**

Τα βάρη των πρώτων υλών για τη σύνθεση υπολογίστηκαν γνωρίζοντας την κρυσταλλογραφική τους ανάλυση με προϋπόθεση πάντα η θεωρητική μοριακή αναλογία CaO:SiO<sub>2</sub> να προσεγγίζει τον λόγο 2:1. Οι δοκιμές πύρωσης των πρώτων υλών που πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά βοήθησαν στη διόρθωση των μιγμάτων.

### **4. Σχεδιασμός πειραμάτων σύνθεσης σε υψηλή θερμοκρασία**

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων στον κλίβανο προέκυψε με συνδυασμό δύο προσεγγίσεων. Η πρώτη προσέγγιση αφορούσε τη θεωρητική σύνθεση του C<sub>2</sub>S, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική. Αυτή βασίστηκε στο διφασικό διάγραμμα CaO-SiO<sub>2</sub> (Εικόνα 3.1). Σύμφωνα με αυτό προέκυψε η αναλογία βαρών υλικών αλλά και η περιοχή θερμοκρασιών για τις δοκιμές. Η δεύτερη προσέγγιση, η οποία είχε και μεγαλύτερη βαρύτητα, ήταν οι πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν από τα επιστημονικά άρθρα κατά

τη βιβλιογραφική έρευνα. Οι βασικές πληροφορίες που αντλήθηκαν αφορούσαν τη θερμοκρασία του κλίβανου και τον χρόνο παραμονής των υλικών σε αυτή. Ο ρυθμός ψύξης (ψύξη εντός ή εκτός του κλιβάνου) αποτελούσε ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο. Οι δοκιμές που εκτελέστηκαν συνδύαζαν και τις δύο προσεγγίσεις, ενώ γινόταν συνεχώς επαναξιολόγηση των παραμέτρων θερμοκρασίας, χρόνου παραμονής και ρυθμού ψύξης για να βελτιστοποιηθεί το υλικό στις επαναληπτικές δοκιμές. Συνεπώς, οι παράγοντες αυτοί επανεξετάζονταν συνεχώς, μέχρι το παραγόμενο υλικό να αποκτήσει την επιθυμητή σύσταση. Στις δοκιμές που αφορούσαν το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S η ατμόσφαιρα στον κλίβανο ήταν αδρανής (ατμόσφαιρα Ar), για να μην σχηματιστούν ανεπιθύμητες ενώσεις όπως το Ca(OH)<sub>2</sub> ή το CaCO<sub>3</sub> λόγω της περιεχόμενης υγρασίας και του CO<sub>2</sub> στον αέρα.

## **5. Εκτέλεση πειραμάτων**

Η εκτέλεση των πειραμάτων ήταν παρόμοια με εκείνη της προετοιμασίας μίγματος CaO-SiO<sub>2</sub> από τις πρώτες ύλες και την εισαγωγή του στον κλίβανο εντός χωνευτηρίου γραφίτη. Ο κλίβανος θερμαινόταν μέχρι τη καθορισμένη θερμοκρασία, υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (Ar) και παρέμενε σε αυτή για επίσης καθορισμένη χρονική διάρκεια. Η ψύξη του χωνευτηρίου γινόταν εντός του κλιβάνου παράλληλα με τη δική του.

## **6. Ποιοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση**

Μετά από κάθε δοκιμή, η ποιοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση αποτελεί τον πρώτο βασικό δείκτη για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της. Βάσει της ανάλυσης και των σχηματιζόμενων ορυκτολογικών φάσεων γίνεται διόρθωση στο υλικό με προσθήκη CaO ή SiO<sub>2</sub> και επανεισάγεται στον κλίβανο σε επόμενη δοκιμή ή φτιάχνεται καινούριο μίγμα. Επιπλέον, επανεξετάζονται κι οι υπόλοιπες συνθήκες της έψησης.

## **7. Ποσοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση (εκτίμηση βαθμού καθαρότητας)**

Η ποσοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση πραγματοποιούταν όποτε κρινόταν ότι τα αποτελέσματα μιας δοκιμής μπορεί να είναι κρίσιμα για τις επόμενες. Για παράδειγμα με τη δοκιμή νέων συνθηκών χρόνου ή θερμοκρασίας το παραγόμενο υλικό μπορεί να σχημάτιζε φάσεις πολύ ευνοϊκότερες για τη μεταγενέστερη σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Εκτός αυτού, το υλικό μπορεί να προσέγγιζε σημαντικά ως προς τη σύσταση το επιθυμητό προϊόν. Η ανάλυση αυτή γινόταν με QXRD.

## **8. Ανάλυση κατανομής μεγέθους σωματιδίων**

Αυτό το βήμα ακολουθήθηκε μόνο στο τελικό δείγμα που είχε την επιθυμητή σύσταση. Η ανάλυση αυτή είναι σημαντική για το στάδιο της εκχύλισης λόγω φαινομένων χημικής κινητικής, φυσικοχημείας του συστήματος που επηρεάζουν τις ρυθμίσεις μηχανικής ανάδευσης.

## **9. Επαναξιολόγηση και Επανάληψη**

Αποτελεί την επαναλαμβανόμενη προσέγγιση που ακολουθείται σε κάθε βήμα με στόχο την βελτιστοποίηση του υλικού. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση των πρώτων υλών επαναλαμβάνονταν μόνο όταν δοκιμαζόταν κάποιο καινούριο υλικό για τη σύνθεση. Αντίστοιχα, επαναλαμβάνονταν και τα βήματα 7 και 8.

### *Μεθοδολογία σε στάδια για τη σύνθεση $\beta$ -C<sub>2</sub>S*

Η μόνη διαφοροποίηση για τη σύνθεση του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S είναι ότι καταργούνται τα τρία πρώτα βήματα αφού ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το καθαρό  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S του οποίου η σύσταση έχει ήδη καθοριστεί. Πιο συγκεκριμένα, η μεθοδολογία για τη παρασκευή του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S είναι η εξής:

#### **1. Σχεδιασμός πειραμάτων σύνθεσης σε υψηλή θερμοκρασία**

Η προσέγγιση είναι η ίδια με τη σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, αλλά επιλέγονται χαμηλότερες θερμοκρασίες για τις δοκιμές, με γνώμονα πάλι πληροφορίες από τη βιβλιογραφία και διαφορετικός κλίβανος. Για τη σύνθεση του  $\beta$ -, το περιβάλλον εντός του φούρνου ήταν με ατμοσφαιρικό αέρα κι όχι αδρανές αέριο καθώς παρατηρήθηκε μεγαλύτερος βαθμός μετατροπής του  $\gamma$ - προς  $\beta$ -.

#### **2. Εκτέλεση πειραμάτων**

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με αντίστοιχο τρόπο με της σύνθεσης του  $\gamma$ -, με τη μόνη διαφορά την κανονική ατμόσφαιρα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ο λόγος για τον οποίο οι δοκιμές για το  $\beta$ - πραγματοποιήθηκαν με παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, ήταν διότι οδηγούσαν σε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις αντίστοιχες με Ar.

#### **3. Ποιοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση**

Αποτελεί και τη βασική πηγή πληροφοριών για την αξιολόγηση των δοκιμών.

#### **4. Ποσοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση (εκτίμηση βαθμού καθαρότητας)**

Λόγω του χρονικού περιορισμού για την ολοκλήρωση των πειραμάτων της διπλωματικής εργασίας, η ανάλυση αυτή εφαρμόστηκε και στις δύο πειραματικές δοκιμές που έλαβαν χώρα. Αυτές οι δοκιμές ήταν αρκετές για τη παρασκευή  $\beta$ - $C_2S$ , με αποδεκτή καθαρότητα για τα πειράματα εκχύλισης.

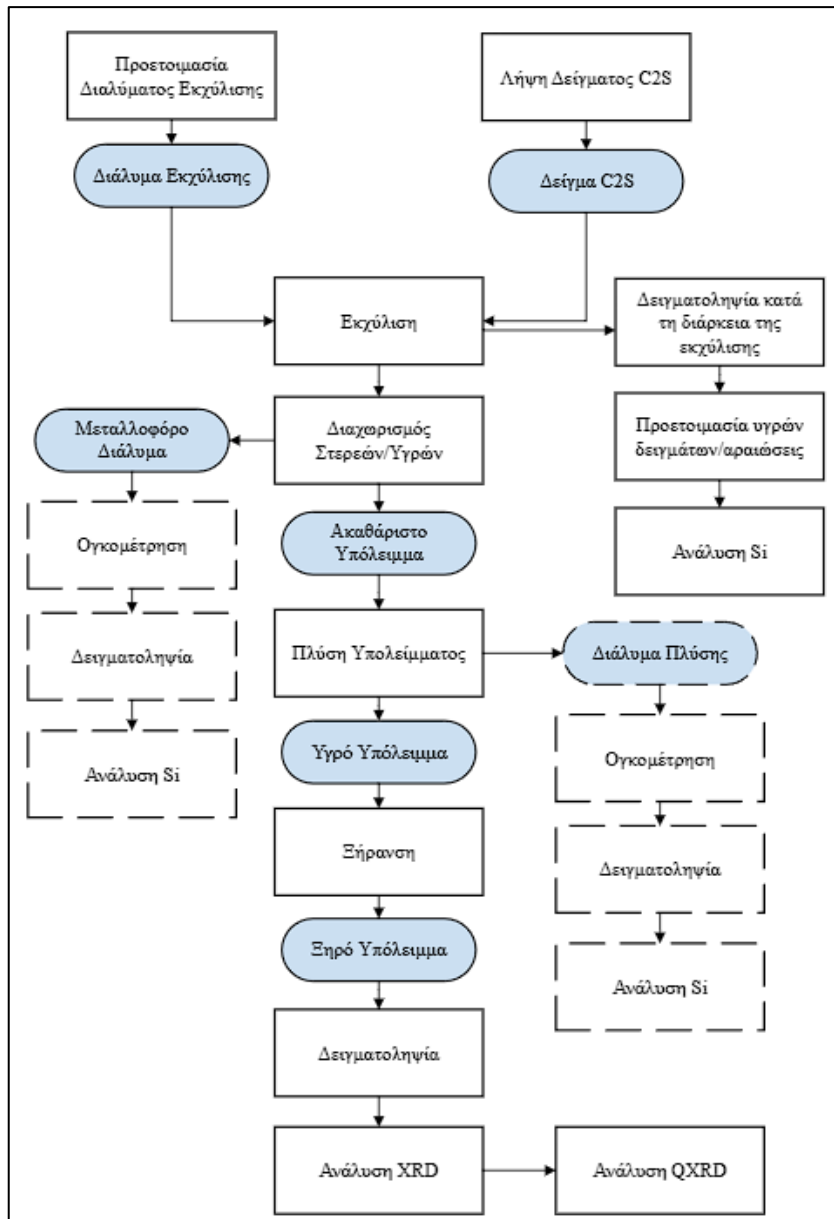
## 5. Επαναξιολόγηση και Επανάληψη

Ο χρονικός περιορισμός μείωσε κατά πολύ τη συχνότητα εφαρμογής τους.

Συνολικά για τον σχεδιασμό των πειραμάτων σύνθεσης, προκύπτει ότι οι βασικότεροι παράγοντες που χρήζουν προσοχής είναι η αναλογία  $CaO/SiO_2$ , η θερμοκρασία του κλίβανου, ο χρόνος παραμονής σε αυτή και ο ρυθμός ψύξης. Ο ρυθμός ψύξης θεωρείται αργός εντός του κλίβανου και γρήγορος εκτός αυτού. Ο παράγοντας, βέβαια, που τελικά είχε καθοριστικό ρόλο για τη σύνθεση του  $\beta$ - πολυμόρφου ήταν η ατμόσφαιρα εντός του κλίβανου. Η αδρανής ατμόσφαιρα ευνοούσε την σύνθεση του  $\gamma$ -  $C_2S$  ενώ η κανονική του  $\beta$ -  $C_2S$ .

### 4.2.2. Μεθοδολογία Εκχύλισης σε αλκαλικά διαλύματα

Τα πειράματα της εκχύλισης πραγματοποιούνται σύμφωνα με τη πρότυπη διαδικασία και συνθήκες που έχουν αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Συνεπώς, δεν χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί νέα ανάλυση και αξιολόγηση για τις συνθήκες των πειραμάτων εκχύλισης (θερμοκρασία, πίεση, ανάδευση, πυκνότητα πολφού, φύση κι ισχύς διαλύτη, διάρκεια πειραμάτων). Η μεθοδολογία είναι αντίστοιχη και για τις τρεις ομάδες δοκιμών που εκτελέστηκαν- εκχύλιση  $\gamma$ - $C_2S$  με 8%  $Na_2CO_3$ , εκχύλιση  $\gamma$ - $C_2S$  με 8%  $NaOH$ , εκχύλιση μίγματος  $\gamma$ -/ $\beta$ - $C_2S$  με 8%  $Na_2CO_3$  και η κύρια παράμετρος που μελετάται είναι η θερμοκρασία, στις τιμές των 40°C, 60°C, 95°C. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι τιμές αυτές επιλέγονται με βάση προηγούμενες έρευνες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Πρέπει να επισημανθεί ότι τις βασικές πηγές πληροφοριών αποτελούν η ανάλυση των δειγμάτων που λαμβάνονται από το διάλυμα σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κι ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων στερεών καταλοίπων. Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.2 παρέχεται ένα διάγραμμα ροής για την διεξαγωγή των πειραμάτων εκχύλισης.



Εικόνα 4.2: Διάγραμμα ροής για τα πειράματα εκχύλισης. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν ενέργειες που θεωρήθηκαν προαιρετικές και δεν πραγματοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία.

## Μεθοδολογία εκχυλίσεων σε στάδια

### 1. Παρασκευή διαλυμάτων εκχύλισης

Τα διαλύματα εκχύλισης παρασκευάζονταν εντός του εργαστηρίου με αφιονισμένο νερό και με σκόνη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή παστίλιες  $\text{NaOH}$ , για τα ανθρακικά και τα καυστικά διαλύματα αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά, σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως (beaker) γνωστού όγκου που βρισκόταν πάνω σε ζυγό εισαγόταν ποσότητα αφιονισμένου νερού, η οποία και ζυγιζόταν. Στην συνέχεια το beaker με το νερό κι ένα μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετούνταν πάνω σε εστία για ανάδευση. Στο υπό ανάδευση νερό εισαγόταν σταδιακά η ζυγισμένη ποσότητα του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή του  $\text{NaOH}$ , έτσι ώστε το τελικό διάλυμα



να είναι περιεκτικότητας 8% w/w. Το διάλυμα διατηρούταν καλυμμένο, για αποφυγή απώλειας υδρατμών ή επιμόλυνσης, στην εστία υπό ανάδευση μέχρις ότου να είναι διαυγές. Το διάλυμα στην συνέχεια μεταφερόταν σε πλαστικά μπουκάλια για αποθήκευση και χρήση στα πειράματα των επόμενων ημερών.

## **2. Ξήρανση δείγματος προ ζύγισης**

Τα προς εκχύλιση υλικά αποθηκεύονται σε πυραντήριο θερμοκρασίας  $\sim 110^{\circ}\text{C}$  για τουλάχιστον 24h, έτσι ώστε να μην συγκρατείται μηχανικά υγρασία και να αποφεύγονται φαινόμενα χημικής εξαλλοίωσης του υλικού από αυτή. Πριν τη ζύγιση, δείγμα από τα υλικά μεταφέρεται σε ξηραντήρα για να ψυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου, δίχως έκθεση σε υγρασία.

## **3. Ζύγιση δείγματος προ εκχύλισης**

Καταρχάς, το δείγμα αφαιρείται από τον ξηραντήρα. Έπειτα ζυγίζεται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο επιθυμητός λόγος στερεών-υγρών (S/L) στο διάλυμα και για να μπορούν να ποσοτικοποιηθούν τα αποτελέσματα. Το δείγμα πρέπει να είναι ξηρό, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, καθώς η πρόσθετη υγρασία επηρεάζει τη δραστηριότητα του διαλύματος κι υπάρχει απόκλιση και στη ποσότητα του υλικού που τελικά εισάγεται στον αντιδραστήρα.

## **4. Προετοιμασία αντιδραστήρα**

Η προετοιμασία του αντιδραστήρα προϋποθέτει αυτός και τα εξαρτήματά του να είναι καθαρά. Σε αυτόν εισάγεται το ογκομετρημένο διάλυμα με τον αναδευτήρα και σφραγίζεται. Στην συνέχεια τοποθετείται στη βάση στήριξης, συνδέονται θερμοστοιχείο, αναδευτήρας με τον κινητήρα κι ο συμπυκνωτής ατμών. Με τη συνδεσμολογία έτοιμη, ο αντιδραστήρας καλύπτεται με θερμομανδύα για τη θέρμανση του διαλύματος στην προκαθορισμένη θερμοκρασία της δοκιμής και ενεργοποιείται η ανάδευση.

## **5. Εκτέλεση πειράματος**

Έχοντας προετοιμάσει τον αντιδραστήρα κι έχοντας θερμάνει το διάλυμα εντός αυτού στην προκαθορισμένη θερμοκρασία απενεργοποιείται η ανάδευση και εξάγεται μικρή ποσότητα διαλύματος με σιφόνιο σε πλαστικό μπουκαλάκι. Στην συνέχεια εισάγεται το προς εκχύλιση υλικό από ειδική οπή τροφοδοσίας, με τη βοήθεια χωνιού τροφοδοσίας στερεών. Το διάλυμα από το πλαστικό μπουκαλάκι χρησιμοποιείται για να εκπλυθεί το

χωνί και να εξασφαλιστούν οι μικρότερες το δυνατόν απώλειες στερεού μεταξύ της ζύγισης και της εισαγωγής στον αντιδραστήρα. Κλείνεται η οπή τροφοδοσίας και ξεκινά η ανάδευση. Η εισαγωγή του στερεού αποτελεί και το χρονικό σημείο έναρξης των πειραμάτων εκχύλισης.

#### **6. Λήψη δειγμάτων για ανάλυση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων**

Σε προκαθορισμένες στιγμές κατά την διενέργεια των πειραμάτων σταματά η ανάδευση του διαλύματος και λαμβάνονται δείγματα με σιφόνιο από την οπή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα. Τα δείγματα αυτά διηθούνται και αποθηκεύονται σε πλαστικά μπουκαλάκια μέχρι να προετοιμαστούν μέσω αραιώσεων και όξυνσης για στοιχειακή ανάλυση.

#### **7. Ζύγιση φίλτρων και υάλων**

Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται στη τελική διήθηση και η ύαλος που τοποθετούνται ζυγίζονται έτσι ώστε να μπορούν να υπολογιστούν με καλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας του πειράματος.

#### **8. Λήξη πειράματος**

Ακολουθείται συγκεκριμένη μεθοδολογία για την αποσυναρμολόγηση της διάταξης του αντιδραστήρα, με προσοχή και με τη βοήθεια πυρίμαχων γαντιών καθώς είναι θερμός.

#### **9. Διήθηση πολφού και Ογκομέτρηση διαλύματος**

Το τελικό διάλυμα εκχύλισης (πολφός) επιδέχεται διήθηση με το τελικό διάλυμα να αποθηκεύεται σε πλαστική φιάλη, συνήθως αραιωμένο και ογκομετρημένο σε πλαστικό μπουκάλι. Η διάταξη διήθησης είναι προετοιμασμένη επαρκή ώρα πριν τη λήξη του πειράματος

#### **10. Πλύση αντιδραστήρα και συλλογή υπολείμματος**

Ο αντιδραστήρας εκπλένεται με αφιονισμένο νερό έτσι ώστε να συλλεχθεί όλο το στερεό υπόλειμμα στα φίλτρα διήθησης. Το διάλυμα έκπλυσης στην παρούσα εργαστηριακή δουλειά απορρίπτεται.

#### **11. Ζύγιση υγρών φίλτρων και υάλου με το προ ξήρανσης υπόλειμμα**

Η ζύγιση αυτή πραγματοποιείται για να προσεγγιστεί η υγρασία που παραμένει στο υλικό.

## **12. Ξήρανση υγρού δείγματος**

Το υγρό υπόλειμμα με τα φίλτρα εισάγεται με ύαλο στο πυραντήριο για να ξηραθεί. Ξηρό είναι διαχειρίσιμο για αναλύσεις (XRD) και για να συμπληρωθούν τα ισοζύγια μάζας της χημικής διεργασίας που διέπει το πείραμα.

## **13. Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση**

Η προετοιμασία στου στερεού υπολείμματος για ανάλυση, κυρίως κρυσταλλογραφική, αφορά συνήθως τη μείωση της κοκκομετρίας του με λειοτρίβηση για εξασφάλιση παράλληλα και ομοιογένειας υλικού. Τα υγρά δείγματα επιδέχονται αραιώσεις με αραιό διάλυμα (1%)  $\text{HNO}_3$ , και αποστέλλονται στο εργαστήριο χημικών αναλύσεων. Οι αραιώσεις καθορίζονται σε συνεννόηση με τους αναλυτές έτσι ώστε να μπορεί να είναι ανιχνεύσιμη η επιθυμητή ουσία, στην προκειμένη περίπτωση το Si. Η όξυνση των δειγμάτων πραγματοποιείται διότι το όργανο ανάλυσης δεν δέχεται αλκαλικά διαλύματα γιατί υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης και βλάβης.

## **14. Ανάλυση δείγματος τελικού διαλύματος για Si**

Το βήμα αυτό μπορεί να είναι προαιρετικό, αναλόγως τις στιγμές δειγματοληψίας. Στη προκειμένη εργασία αποτελούσε το τελικό δείγμα της δειγματοληψίας και προετοιμαζόταν βάσει του βήματος 13. Άλλοι παράμετροι όπως το pH μπορούν να μετρηθούν από το τελικό διάλυμα.

## **15. XRD δείγματος υπολείμματος για εκτίμηση βαθμού ενανθράκωσης/κατανάλωσης ανθρακικών**

Η ποιοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση δίνει τη πρώτη εικόνα για τις φάσεις που έχουν σχηματιστεί ή δεν έχουν αντιδράσει στον χρόνο διεξαγωγής των πειραμάτων. Λαμβάνοντας δεδομένα από δοκιμή πύρωσης μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση του υπολείμματος και να γίνει μια εκτίμηση για τον βαθμό ενανθράκωσης και τις ποσότητες των σχηματιζόμενων φάσεων.

## **16. Εκτίμηση αποτελεσμάτων**

Τα αποτελέσματα συλλέγονται, αξιολογούνται και εξάγονται τα ανάλογα συμπεράσματα. Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν αναλύονται στο πειραματικό μέρος της εργασίας

Η πολυπλοκότητα στη μεθοδολογία ενέχει κίνδυνο για συστηματικά και τυχαία σφάλματα. Αποκλίσεις στις τιμές των παραμέτρων από τις προκαθορισμένες των πειραμάτων μπορεί να δημιουργήσουν συστηματικά σφάλματα. Η εμπλοκή του ανθρώπινου παράγοντα-ερευνητή στα πειράματα ενέχει πάντα τον κίνδυνο σφαλμάτων. Ο περιορισμός αυτών επιτυγχάνεται με την επαναληψιμότητα των δοκιμών η οποία ήταν τουλάχιστον δύο φορές για τη μελετώμενη συνθήκη, τη θερμοκρασία.

### **4.3. Οργανολογία**

Σε αυτή την ενότητα γίνεται αναφορά στον εξοπλισμό και στα αναλυτικά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για να αναλυθούν τα δείγματα των πειραμάτων και να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, γίνεται διάκριση στις διατάξεις των δύο πειραματικών εργασιών, της σύνθεσης και της εκχύλισης και στα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

#### **4.3.1. Διατάξεις πειραμάτων σύνθεσης**

Οι δοκιμές σύνθεσης για το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S έλαβαν χώρα σε κλίβανο αντιστάσεων υψηλής θερμοκρασίας (max 1750°C), ισχύος 11.5 kW και τάσης λειτουργίας 400V της εταιρείας Thermawatt που προσφέρει την επιλογή εφαρμογής ειδικού αερίου εντός του θαλάμου θέρμανσης. Όλα τα πειράματα έγιναν με χρήση χωνευτηριών γραφίτη και το αδρανές αέριο που χρησιμοποιήθηκε εντός του φούρνο ήταν Ar (>99.999% καθαρότητα). Η σύνθεση του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό κλίβανο ηλεκτρικής θέρμανσης της εταιρίας Nabertherm, τύπου L 15/13, 3.5kW, με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 1300°C.

#### **4.3.2. Διάταξη πειραμάτων εκχύλισης**

Οι δοκιμές εκχύλισης εκτελέστηκαν σε ειδικής κατασκευής διάταξη αντιδραστήρα. Το κύριο μέρος του αντιδραστήρα (θερμομανδύας, μονάδα ανάδευσης και δοχείο) παρασκευάστηκε από στοιχεία ενός αντιδραστήρα μοντέλου Parr™ 4563. Το δοχείο είναι φτιαγμένο από το κράμα Inconel και έχει μέγιστη χωρητικότητα 0.6L. Το καπάκι του αντιδραστήρα αντικαταστάθηκε με ένα προσαρμοσμένων χαρακτηριστικών από PTFE, κατάλληλο για δοκιμές εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το καπάκι έχει κατασκευαστεί με κατάλληλες οπές που επιτρέπουν: (α) την τοποθέτηση συμπυκνωτή ατμών, (β) την εμβύθιση θερμοστοιχείου και μηχανικού αναδευτήρα, (γ) την εισαγωγή στερεού υλικού, (δ) την άντληση δειγμάτων πολφού κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και την εμβύθιση γυάλινου

ηλεκτροδίου για τη μέτρηση του pH. Χρησιμοποιήθηκε εξωτερική μονάδα PLC για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας και της ανάδευσης εντός του αντιδραστήρα.

#### **4.3.3. Οργανολογία αναλύσεων και χαρακτηρισμών**

##### *Χημική ανάλυση υγρών δειγμάτων*

Η στοιχειακή χημική ανάλυση των δειγμάτων υδατικού διαλύματος πραγματοποιήθηκε με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης PerkinElmer™ PinAAcle 900 T και Φασματοφωτόμετρο Οπτικής Εκπομπής PerkinElmer™ Optima 800.

##### *Κρυσταλλογραφική ανάλυση στερεών δειγμάτων*

Για την κρυσταλλογραφική ανάλυση των στερεών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Miniflex600 Rigaku, με λυχνία ακτινοβολίας CuK $\alpha$  (V=40KV και I=15mA). Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των φάσεων ήταν το Bruker™ Diffrac EVA με τις βάσεις δεδομένων περιθλασιμετρίας PDF-4<sup>+</sup> 2023 και PDF-4 Minerals 2023 των ICDD™ Diffraction databases.

##### *Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)*

Για τη μικροσκοπική ανάλυση των στερεών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL 6380LV, με δυνατότητα επιφανειακής χημικής ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X (SEM-EDX).

##### *Ανάλυση κοκκομετρίας υλικών*

Η ανάλυση μεγέθους κόκκων εκτελέστηκε από αναλυτή κατανομής μεγέθους σωματιδίων με λέιζερ σκέδασης (Laser Diffraction Particle Size Analysis), Partica LA-960V2 της εταιρίας Horiba.

#### **4.4. Σύνοψη**

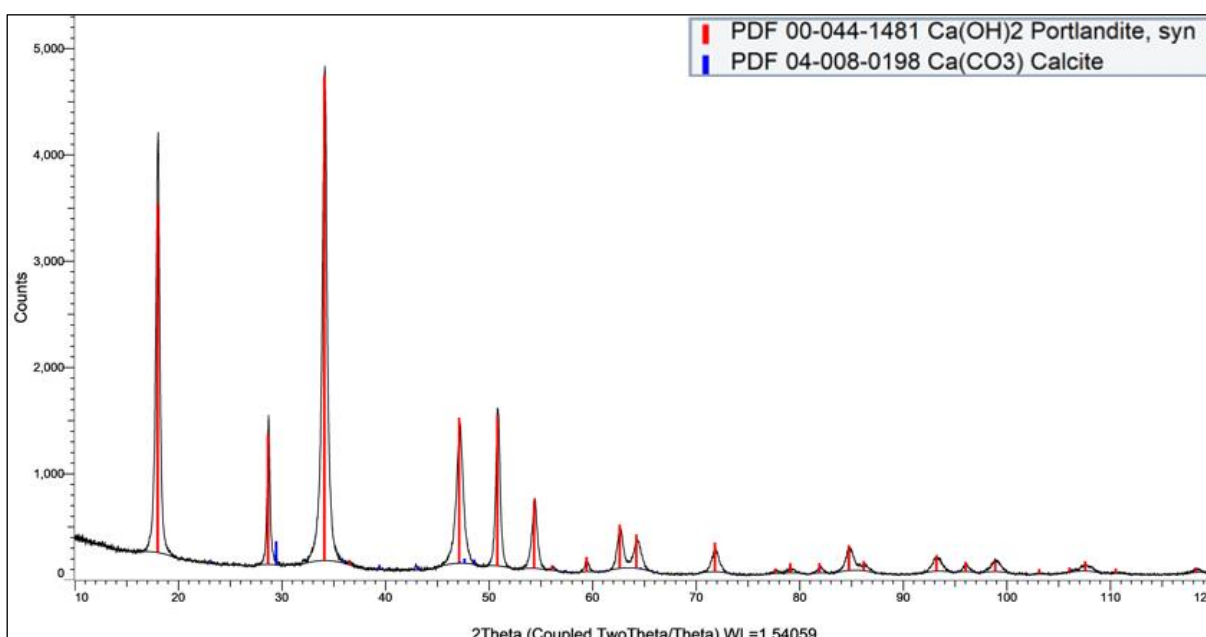
Στην ενότητα αυτή παρουσιάστηκε αρχικά η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της παρούσας έρευνας. Η μεθοδολογία διαιρέθηκε σε δύο μέρη, κατ' αναλογία με τα στάδια της πειραματικής εργασίας. Το πρώτο μέρος αφορούσε την πυρομεταλλουργική σύνθεση των δύο πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S ή μιγμάτων αυτών. Το δεύτερο την υδρομεταλλουργική κατεργασία των πολυμόρφων. Τέλος, παρουσιάστηκαν τα όργανα και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων. Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζονται τα πειράματα πυρομεταλλουργικής σύνθεσης και τα αποτελέσματα αυτών.

## 5. Σύνθεση και χαρακτηρισμός $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ και $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

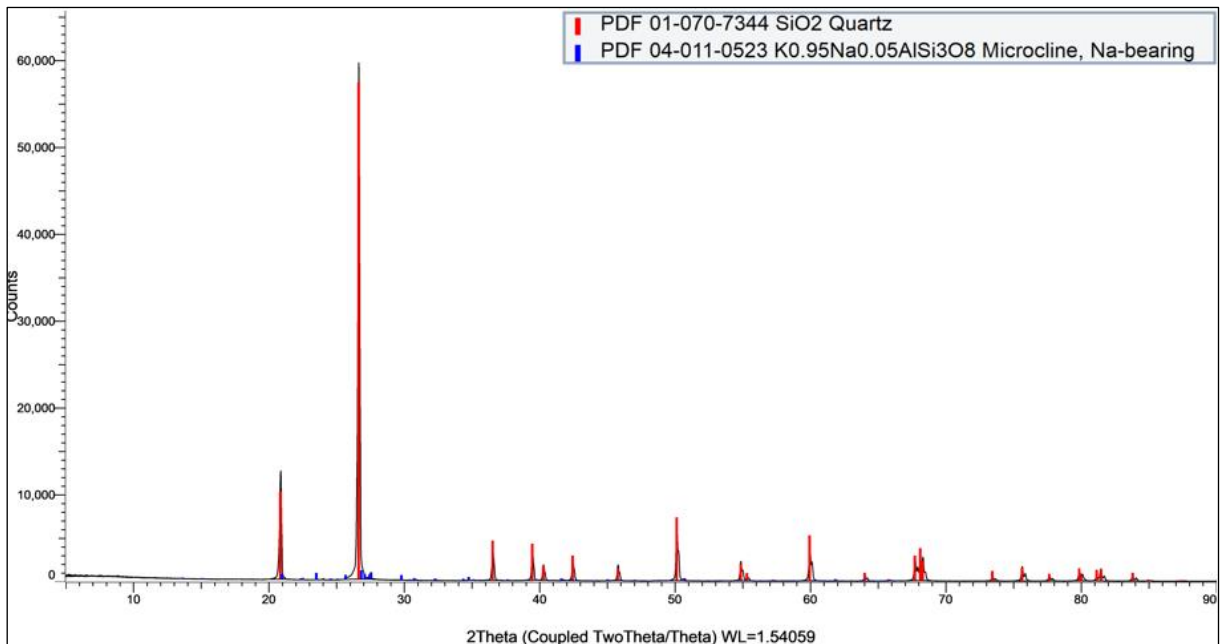
### 5.1. Εισαγωγή

Οι διαδικασίες σύνθεσης υπάγονται στο πυρομεταλλουργικό στάδιο της πειραματικής μεθοδολογίας. Η σύνθεση και των δύο πολυμόρφων χαρακτηρίζεται από κοινά στοιχεία που αφορούν την μοριακή αναλογία στα βασικά υλικά σύνθεσης, ( $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:1$ ). Η μοριακή αναλογία αυτή, σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 3.1 εξασφαλίζεται όταν το  $\text{SiO}_2$  βρίσκεται σε ποσοστό ~36% w/w επί του συνολικού στερεού μίγματος. Για να εξασφαλιστεί με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια το ποσοστό αυτό και τελικά η μεγαλύτερη δυνατή καθαρότητα των συνθετικών  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  και  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ , θεωρήθηκε σκόπιμη η ανάλυση των πηγών των πρόδρομων ενώσεων  $\text{CaO}$  και  $\text{SiO}_2$ .

Πιο συγκεκριμένα, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακής καθαρότητας  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CAS No.1305-78-8) και  $\text{SiO}_2$  (Sea Sand-CAS-No. 14808-60-7). Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πύρωσης (LOI). Τα ποσοστά % LOI ήταν 8.3% και 0.1% αντιστοίχως. Τα ποσοστά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς των μαζών των υλικών για τη σύνθεση των  $\text{C}_2\text{S}$ . Η κρυσταλλογραφική ανάλυση φαίνεται στα διαγράμματα των Εικόνων 5.1 και 5.2 για το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και το  $\text{SiO}_2$  αντιστοίχως .



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα XRD του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Εικόνα 5.2: Διάγραμμα XRD Sea Sand.

Με βάση τη μεθοδολογία που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, η σύνθεση στο εργαστήριο του καθαρού  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  λαμβάνει χώρα πρώτη και από αυτό παρασκευάζεται στη συνέχεια το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , ακολουθώντας όμως διαφορετική θερμική κατεργασία. Σε αυτό, λοιπόν, το κεφάλαιο αναφέρεται η διαδικασία για τη σύνθεση των δύο πολυμόρφων, η καθαρότητα και οι ιδιαιτερότητες που αφορούν το καθένα.

## 5.2. Σύνθεση $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη σύνθεση του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  αποτελεί ένα σχετικά πολύπλοκο πυρομεταλλουργικό πρόβλημα σύνθεσης υλικού. Η πολυπλοκότητα οφείλεται στον σχετικά μεγάλο αριθμό πολυμόρφων που μοιράζονται τον χημικό τύπο  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  και συνεπώς τον αντίστοιχο αριθμό συνθηκών παραγωγής για το καθένα. Το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερή φάση του  $\text{C}_2\text{S}$  σε συνθήκες περιβάλλοντος, επομένως, η διαδικασία για τη σύνθεσή του αποτελεί, θεωρητικά, την ευκολότερη μεταξύ των πολυμόρφων. Τα άρθρα τα οποία συλλέχθηκαν κατά τη βιβλιογραφική έρευνα αποτέλεσαν τον οδηγό για τη σύνθεση ενώ οι παρατηρήσεις κατά τις εργαστηριακές δοκιμές συνεισέφεραν στη συνεχή βελτίωση των παραγόμενων δειγμάτων.

### 5.2.1. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης

Η σύνθεση του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  ξεκινά με την καλή ανάμιξη του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και του  $\text{SiO}_2$  έτσι ώστε η μοριακή αναλογία  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  να είναι 2:1 και να υπάρχει ομοιογένεια σε όλη την έκταση του μίγματος. Οι ποσότητες των πρώτων υλών μετρούνται με ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας

δύο δεκαδικών ψηφίων. Το αναμειγμένο υλικό τοποθετείται σε χωνευτήριο γραφίτη με καπάκι κι εισάγεται στον κλίβανο. Το χωνευτήριο βρίσκεται στον κλίβανο από την αρχή της θέρμανσής του, παρουσία αδρανούς αερίου. Ο χρόνος παραμονής στην τελική θερμοκρασία (1.5h, 1600 °C) αποτελεί τη βασική παράμετρο για πλήρη αντίδραση των υλικών, καθώς πρέπει να είναι επαρκής έτσι ώστε να υπάρχει θερμοκρασιακή ομοιογένεια από τα τοιχώματα του χωνευτηρίου μέχρι το κέντρο του. Ο χρόνος που χρειάζεται ο κλίβανος για να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία είναι 3h.

Ένα βασικό βήμα για την σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S είναι η αργή ψύξη. Για αυτόν τον λόγο, το χωνευτήριο παραμένει στον κλίβανο να ψυχθεί όλη τη νύχτα παράλληλα με τον κλίβανο, χωρίς καμία υποβοήθηση. Το υλικό που προκύπτει μετά τη ψύξη είναι κονιοποιημένο. Το παραγόμενο υλικό εξάγεται από το χωνευτήριο προς πλαστικό σακουλάκι που τοποθετείται σε αφυγραντήρα για αποθήκευση. Στα βήματα αυτά ακολουθούνται κατάλληλα μέτρα για να μην επιμολυνθεί το εκάστοτε υλικό. Δείγμα του υλικού αποστέλλεται για ποιοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση (XRD) ενώ για ποσοτική (QXRD) μόνο όταν κρίνεται απαραίτητο.

### 5.2.2. Αποτελέσματα σύνθεσης και χαρακτηρισμός στερεών

Μετά από αρκετές δοκιμές, το πρώτο υλικό που παρήχθη και θεωρήθηκε επιτυχημένο περιείχε 97.22%  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S βάσει ανάλυσης QXRD. Με τη βοήθεια κόσκινου διαμέτρου -200 $\mu$ m διαχωρίστηκε το επιθυμητό  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις, όπως ο ασβέστης (CaO) και προέκυψε το τελικό υλικό καθαρότητας 99.09%. Οι αναλύσεις XRD και QXRD του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S παρουσιάζονται στις Εικόνας 5.3 και 5.4. Βασικά στοιχεία της ανάλυσης Κατανομής Μεγέθους Κόκκων του τελικού υλικού παρέχονται στην Εικόνα 5.5.

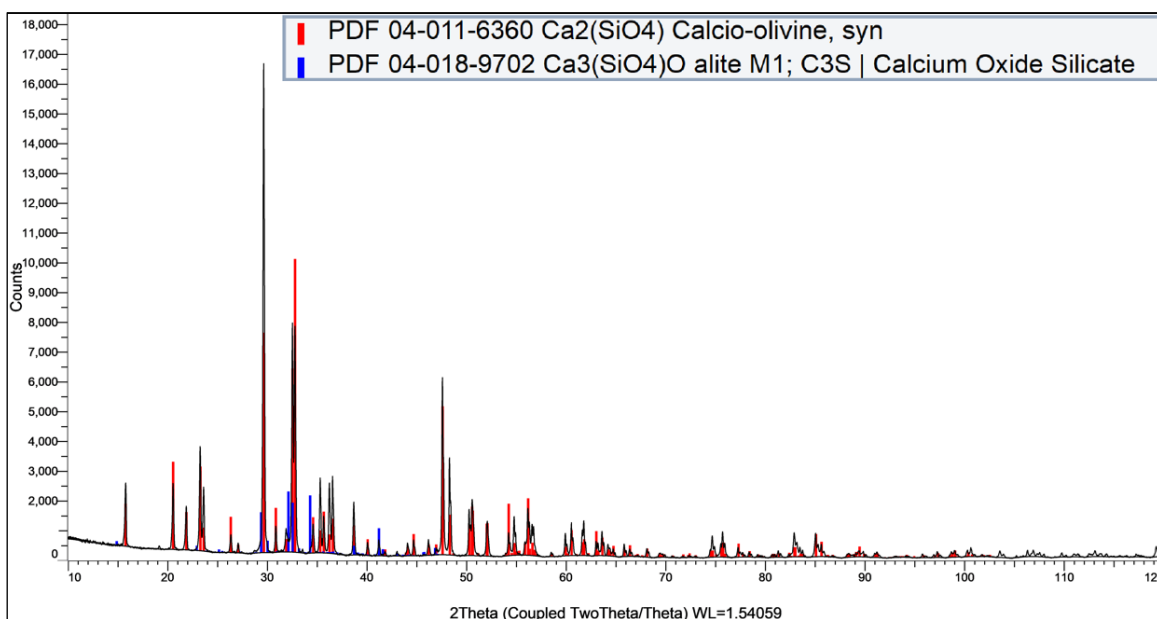
Δύο σημεία χρήζουν περαιτέρω αναφοράς σε σχέση με τη σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S:

- 1) Η παρουσία του αλίτη (C<sub>3</sub>S) αποτελεί ένδειξη των δυσκολιών σύνθεσης του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Όπως, διαφαίνεται και από το διμερές διάγραμμα CaO-SiO<sub>2</sub> (Εικόνα 3.1) είναι πρακτικά αδύνατη η επίτευξη παραγωγής 100% καθαρότητας  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Ακόμη και μικρά σφάλματα μέτρησης κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσουν σε μικρή περίσσεια CaO ή SiO<sub>2</sub> και να παραχθούν εν τέλει μίγματα CaO/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S και C<sub>3</sub>S/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S αντίστοιχα. Στην περίπτωση της σύνθεσης που έγινε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ο υπολειπόμενος αλίτης είναι ένδειξη ότι στο μίγμα CaO-SiO<sub>2</sub> υπήρξε μικρή περίσσεια CaO. Η μη-πλήρης μετατροπή του αλίτη σε μίγμα CaO/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S πιθανόν οφείλεται σε τοπικά μη

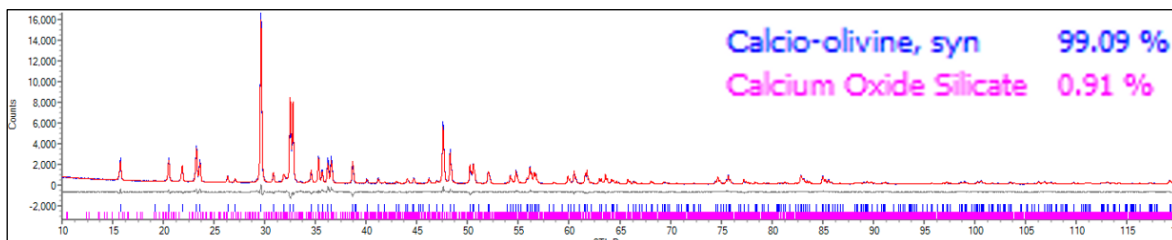


ομοιομορφες συνθήκες απόψυξης (τοπικά ταχεία απόψυξη) που ευνοήσαν τη σταθεροποίηση του συγκεκριμένου πολυμόρφου.

- 2) Είναι χαρακτηριστικό το εξαιρετικά μικρό μέσο μέγεθος κόκκου του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S που προέρχεται από την αυτοκονιοποίηση του στερεού, με  $d(0.5) \approx 20\mu\text{m}$ . Συνεπώς, το υλικό αυτό θα έχει ιδιαίτερα μεγάλη ειδική επιφάνεια που θα επιταχύνει τις αντιδράσεις που θα λάβουν χώρα κατά την υδρομεταλλουργική κατεργασία του.



Εικόνα 5.3: Διάγραμμα XRD τελικού δείγματος  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.



Εικόνα 5.4: Διάγραμμα QXRD τελικού  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.

Laser Particle Size Analysis ( $\mu\text{m}$ )		
D10 AVG	D50 AVG	D90 AVG
7.67	19.66	56.29

Εικόνα 5.5: Μέση τιμή για τρεις αναλύσεις κοκκομετρίας του παραγόμενου  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.

### 5.2.3. Σύνοψη

Σε αυτήν ενότητα παρουσιάστηκε η πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S με τη βοήθεια εργαστηριακού κλιβάνου και ο κρυσταλλογραφικός του χαρακτηρισμός. Η

διαδικασία αυτή έχει ως βασικές παραμέτρους την επίτευξη μοριακής στοιχειομετρικής αναλογίας  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  στο υλικό εντός του χωνευτηρίου, τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής και τον ρυθμό ψύξης. Το υλικό το οποίο παρήχθη είχε πολύ υψηλή καθαρότητα σε  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  και επομένως είναι ιδανικό για τα πειράματα εκχύλισης των επόμενων πειραματικών σταδίων (εκχυλίσεις) αφού η διαλυμένη ποσότητα  $\text{Si}$  που θα ανιχνεύεται στα υγρά δείγματα θα οφείλεται σχεδόν εξ ολοκλήρου σε αυτό.

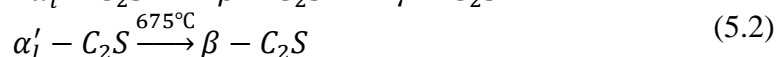
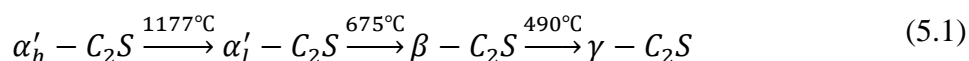
### 5.3. Σύνθεση $\beta\text{-C}_2\text{S}$

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, η προσέγγιση που είχε επιλεγεί αρχικά για τη σύνθεση του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ήταν αντίστοιχη με του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  με επιπλέον χαρακτηριστικό τη προσθήκη σταθεροποιητή με B ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Ενώ αρχικά μελετήθηκε επανειλημμένως η παρασκευή με αυτόν τον τρόπο, δεν κατέστη εφικτή η παραγωγή  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  σε αποδεκτά επίπεδα καθαρότητας. Τελικά επιλέχθηκε διαφορετική μέθοδος, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν για τη σταθεροποίηση του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (§3.2.3)

Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο ότι εκτός της χημικής σταθεροποίησης, το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  δύναται να σταθεροποιηθεί και με φυσικό τρόπο. Η φυσική σταθεροποίηση του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  επιτυγχάνεται, όπως προαναφέρθηκε:

- i. Με έλεγχο του ρυθμού απόψυξης, στην περίπτωση που γίνεται κρυστάλλωση του από τήγμα ή σύνθεση σε θερμοκρασία υψηλότερη από τους  $1200^\circ\text{C}$  (περιοχή σταθερότητας του  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ) αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης
- ii. Με έλεγχο της μέγιστης θερμοκρασίας σύνθεσης, όταν γίνεται σύνθεση σε στερεά κατάσταση (θερμοκρασία χαμηλότερη των  $1200^\circ\text{C}$ )

Από τους δύο προαναφερθέντες, ο πιο επιτυχής στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν ο δεύτερος. Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι όταν η θερμοκρασία σύνθεσης του  $\text{C}_2\text{S}$  σε στερεά κατάσταση (high-temperature solid state synthesis) δεν ξεπερνά τη θερμοκρασία μετασχηματισμού του  $\alpha'_1\text{-C}_2\text{S}$  σε  $\alpha'_h\text{-C}_2\text{S}$ , τότε το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  σταθεροποιείται κατά προτίμηση σε σχέση με το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Αντίθετα αν η θερμοκρασία σύνθεσης ξεπερνά την θερμοκρασία σχηματισμού του  $\alpha'_h\text{-C}_2\text{S}$ , τότε ο μετασχηματισμός όλου του υλικού σε  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  είναι αναπόφευκτος. Οι διαδρομές κρυστάλλωσης που προαναφέρθηκαν παρουσιάζονται στις σχέσεις (5.1) και (5.2) αντίστοιχα.



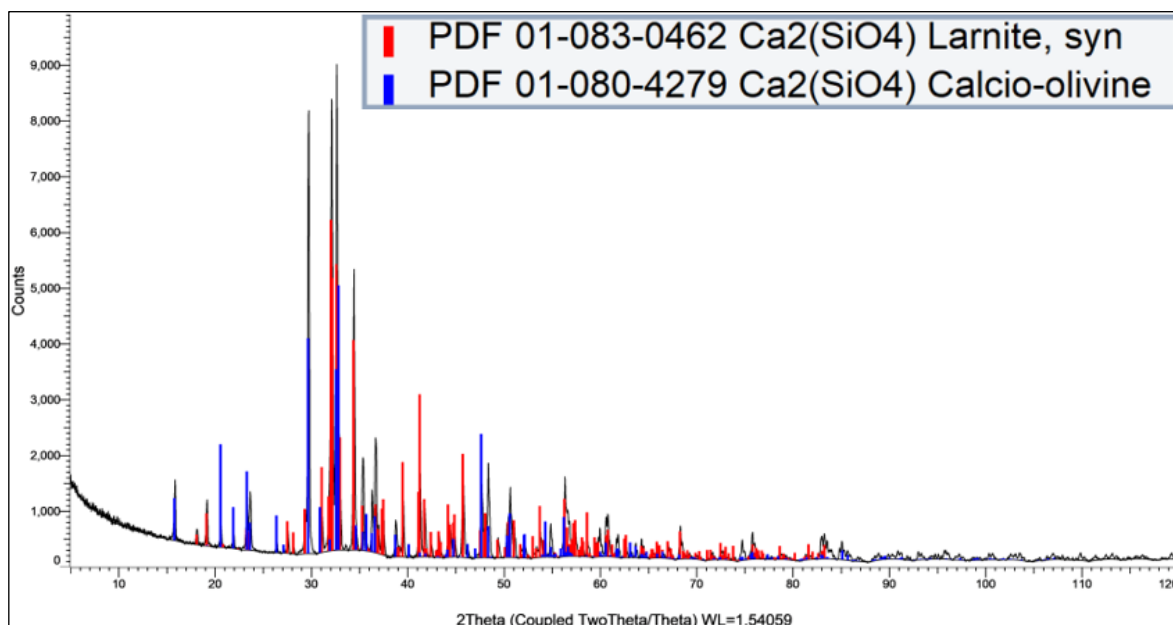
Με άλλα λόγια, για μίγματα καθαρών  $\text{CaO-SiO}_2$ , απαραίτητη συνθήκη για τον πλήρη μετασχηματισμό του  $\text{C}_2\text{S}$  σε  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  είναι η θερμοκρασία σύνθεσης να είναι μεγαλύτερη από  $1177^\circ\text{C}$ . Αν η θερμοκρασία σύνθεσης είναι χαμηλότερη από αυτή, αλλά υψηλότερη από τους  $675^\circ\text{C}$ , τότε η σταθεροποίηση του  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  είναι εφικτή.

Συνεπώς, στα πλαίσια της παρούσας έρευνας, ως πρόδρομη ουσία χρησιμοποιήθηκε δείγμα από το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , επειδή διέθετε υψηλή καθαρότητα. Αναθερμάνθηκε σε κλίβανο, με κατάλληλη θερμοκρασία σύνθεσης σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, στον οποίο όμως δεν επικρατούσε αδρανής ατμόσφαιρα. Η διαδικασία και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

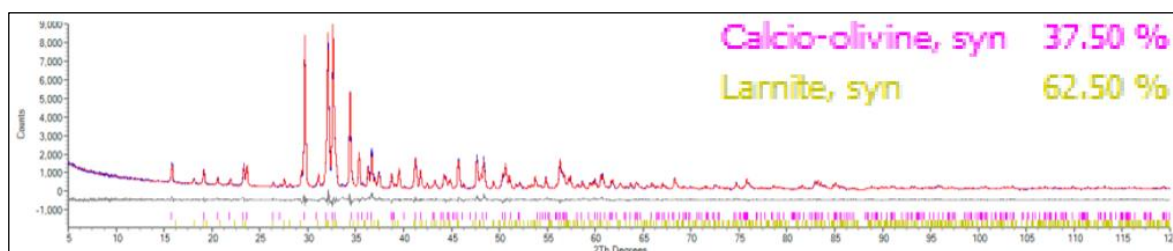
### **5.3.1. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης**

Ποσότητα από  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  που παρασκευάστηκε στα προηγούμενα πειράματα σύνθεσης εισάγεται σε χωνευτήριο αλουμίνας με καπάκι και τοποθετείται στον κλίβανο. Το χωνευτήριο βρίσκεται στον κλίβανο από την αρχή της θέρμανσής του, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Επιλέχθηκε θερμοκρασία έψησης  $1000^\circ\text{C}$  και ο χρόνος παραμονής σε αυτή τη μέγιστη θερμοκρασία ήταν 1h. Το δείγμα θερμάνθηκε από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στη μέγιστη θερμοκρασία σε διάστημα 3h. Η ψύξη γίνεται αργά εντός του κλίβανου. Το υλικό παραμένει σε μορφή λεπτής σκόνης όπως και το αρχικό. Στα βήματα αυτά ακολουθούνται κατάλληλα μέτρα για να μην επιμολυνθεί το εκάστοτε υλικό. Η αποθήκευση της παραγόμενης σκόνης πλέον γίνεται σε πλαστικό σακουλάκι που τοποθετείται σε ξηραντήρα. Το υλικό που προέκυψε αποτελούταν από 62.5 %  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  και 37.5%  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ποσοτικής κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Ο χρονικός περιορισμός που υπήρχε δεν επέτρεψε την παραγωγή μεγαλύτερης καθαρότητας  $\beta\text{-}$ , η οποία εικάζεται ότι είναι πιθανή με επανάψηση του υλικού.

### 5.3.2. Αποτελέσματα σύνθεσης και χαρακτηρισμός στερεών



Εικόνα 5.6: Διάγραμμα XRD τελικού δείγματος μίγματος β- και γ-C<sub>2</sub>S.



Εικόνα 5.7: Διάγραμμα QXRD τελικού δείγματος μίγματος β- και γ-C<sub>2</sub>S.

### 5.3.3. Σύνοψη

Η διαδικασία για τη σύνθεση του β-C<sub>2</sub>S δεν ήταν η ίδια σε όλες τις δοκιμές. Αρχικά, επιλέχθηκε η παραγωγή με χρήση κρυσταλλικού σταθεροποιητή B, με τις ίδιες συνθήκες με τη διαδικασία παραγωγής του γ-, με εξαίρεση των ρυθμό ψύξης που ήταν γρήγορος. Ωστόσο, τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά και η πειραματική προσέγγιση διαφοροποιήθηκε. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε το παραχθέν, υψηλής καθαρότητας γ-C<sub>2</sub>S από το προηγούμενο στάδιο ως πρόδρομη ουσία, ενώ στον κλίβανο δεν εισήχθη αδρανές αέριο. Το β-C<sub>2</sub>S που παρήχθη είχε καθαρότητα 62,5% ενώ μελλοντικά υπάρχει δυνατότητα για αύξησή της.

## 5.4. Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο έγινε περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S και του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Η σύνθεση και για τα δύο επιτεύχθηκε μετά από επαναλαμβανόμενες δοκιμές, με τους παράγοντες της τελικής θερμοκρασίας, του χρόνου παραμονής, τη ψύξη και την ατμόσφαιρα εντός του κλιβάνου να ρυθμίζονται ανά δοκιμή μέχρι τη βελτιστοποίηση του υλικού. Η υψηλή καθαρότητα του συνθετικού  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S συνέβαλε στην επιλογή του ως πρώτη ύλη και για τη παραγωγή του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Πιο συγκεκριμένα, καθαρότητα του  $\gamma$ - είναι πολύ υψηλή (99.09%) ενώ του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S κρίνεται επαρκής για να εξαχθούν συμπεράσματα κατά την υδρομεταλλουργική κατεργασία του και μπορεί να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων εκχύλισης των δύο πολυμόρφων.

## 6. Εκχύλιση πολυμόρφων του $C_2S$ σε υδατικά διαλύματα $Na_2CO_3$

### 6.1. Εισαγωγή

Το αντικείμενο της παρούσας ενότητας είναι η μελέτη της εκχύλισης των πολυμόρφων του  $C_2S$  που παρήχθησαν στο προηγούμενο στάδιο (Κεφάλαιο 5) σε διαλύματα  $Na_2CO_3$ . Ο σχεδιασμός των πειραμάτων βασίστηκε στην πρόσφατα δημοσιευμένη έρευνα για την ανανεωμένη μέθοδο Pedersen του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ [28]. Οι στόχοι της παρούσας μελέτης έχουν αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος της εργασίας και συνοπτικά επαναλαμβάνονται ακολούθως:

- 1) Πρωτίστως, να εξεταστεί αν η εκχύλιση Si από το  $\beta-C_2S$  και το  $\gamma-C_2S$  παρουσιάζει διαφοροποιήσεις, ως προς το μηχανισμό ή/και την απόδοση της
- 2) Δευτερευόντως, να εξεταστεί αν η αλκαλική ενανθράκωση των  $\beta-C_2S$  και  $\gamma-C_2S$ , αυστηρά και μόνο εντός του εύρους των συνθηκών εκχύλισης που εφαρμόζονται, έχει παρόμοια απόδοση και αν τα προϊόντα της αντίδρασης για κάθε πολύμορφο είναι παρόμοια με τα προϊόντα της ενανθράκωσης του με αέριο  $CO_2$ .

Η κύρια παράμετρος που μελετήθηκε στα πειράματα εκχύλισης είναι η θερμοκρασία σε τρία επίπεδα, ενώ οι υπόλοιπες συνθήκες παρέμεναν σταθερές (ρυθμός ανάδευσης, διάρκεια και λόγος στερεών προς υγρό). Το  $\gamma-C_2S$  είναι το πολύμορφο που εξετάστηκε πιο ενδελεχώς. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν δοκιμές εκχύλισης με  $Na_2CO_3$  αλλά και  $NaOH$ . Στα πειράματα με  $Na_2CO_3$ , η κάθε δοκιμή αναπαρήχθη 3 φορές, ώστε να εξασφαλίζεται η απαραίτητη επαναληψιμότητα για αυξημένη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Τα πειράματα με  $NaOH$  επαναλήφθηκαν από δύο φορές λόγω πίεσης χρόνου για την ολοκλήρωση της εργασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα με  $NaOH$ , έλαβαν χώρα ώστε να εξεταστεί συμπεριφορά του  $\gamma-C_2S$  σε συνθήκες που παρομοιάζουν την εκχύλιση στη μέθοδο Pedersen μετά την κατανάλωση των ανθρακικών ιόντων, δηλαδή σε συνθήκες που η καυστικοποίηση του διαλύματος έχει ολοκληρωθεί.

Στα πειράματα με το μίγμα  $\beta-C_2S/\gamma-C_2S$ , το μόνο εκχυλιστικό μέσο που δοκιμάστηκε ήταν το  $Na_2CO_3$  και οι δοκιμές επαναλήφθηκαν επίσης 2 φορές λόγω χρονικών περιορισμών.

Ο τρόπος δειγματοληψίας υγρών δειγμάτων γίνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και είναι κοινός για όλα τα πειράματα. Από τα στερεά κατάλοιπα που συγκεντρώνονται για

κρυσταλλογραφική ανάλυση στέλνονται τρία ανά σειρά, ένα για κάθε θερμοκρασία. Οι συνθήκες για τα πειράματα με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  παρατίθενται στον Πίνακα 6.1 ενώ με  $\text{NaOH}$  στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.1: Συνθήκες πειραμάτων εκχύλισης  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  και μίγματος  $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	V	RPM	S/L	Διάρκεια	Θερμοκρασία
8% w/w	300 mL	500	2.5% w/v	360 min	40°C
					60°C
					95°C

Πίνακας 6.2: Συνθήκες πειραμάτων εκχύλισης  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  με  $\text{NaOH}$ .

$C_{\text{NaOH}}$	V	RPM	S/L	Διάρκεια	Θερμοκρασία
8% w/w	300 mL	500	2.5% w/v	360 min	40°C
					60°C
					95°C

## 6.2. Πειράματα εκχύλισης $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

Η διάλυση του Si από το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  μελετήθηκε τόσο σε διαλύματα 8% w/w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και σε διαλύματα 8% w/w  $\text{NaOH}$ . Η περιεκτικότητα 8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  έχει επιλεγεί από προηγούμενες έρευνες του εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τη χρονική σειρά που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

### 6.2.1. Εκχύλιση με 8% w/w $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Τα πειράματα αυτά αποτελούν το βασικό αντικείμενο έρευνας στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η συμπεριφορά της διάλυσης του Si από την εκχύλιση του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  μπορεί να αναδείξει ένα επιπλέον όφελος στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen, πέραν της αυτοκονιοποίησης, αυτό της μειωμένης συνδιάλυσης του Si.

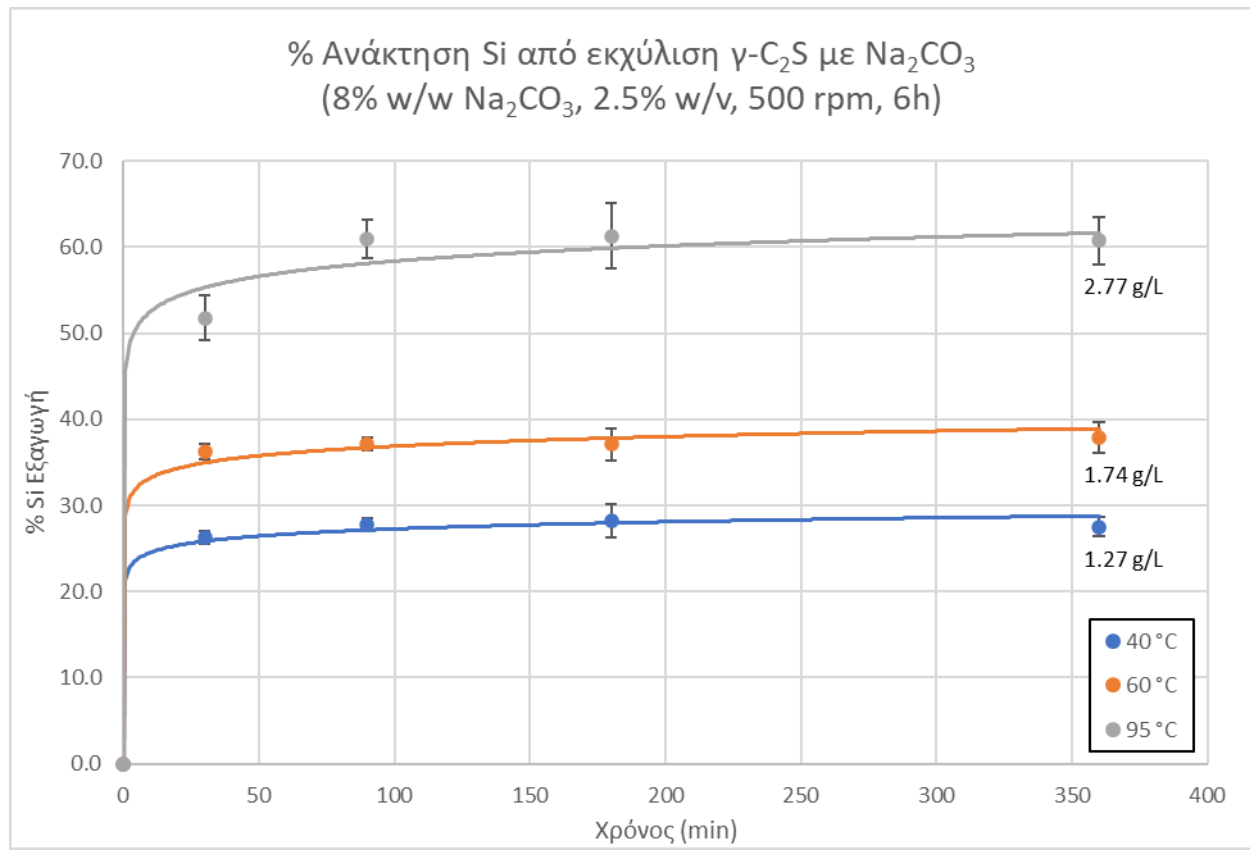
#### Αποτελέσματα Διάλυσης Si

Η λήψη δειγμάτων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιούταν στα 30 min, 90 min, 180 min και 360 min. Ποσότητα 5ml από τα δείγματα αυτά λαμβανόταν με πιπέτα στην αρχή κάθε σειράς αραιώσεων και επιδεχόταν αραιώσεις μέχρι 1:100 για τα πειράματα των 40°C και 60°C, ενώ για των 95°C μέχρι 1:250, λόγω υψηλότερης περιεκτικότητας σε Si. Η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκε με ICP-OES. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον Πίνακα 6.3 και προβάλλονται στο διάγραμμα της Εικόνας 6.1.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Πείραμα Διάρκεια (min)	% Ανάκτηση Si											
	40°C				60°C				95°C			
	A	B	C	Μέσος Όρος	A	B	C	Μέσος Όρος	A	B	C	Μέσος Όρος
0	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
30	25.5%	26.3%	27.0%	26.2% ± 0.8%	35.3%	36.8%	36.8%	36.3% ± 0.9%	52.5%	48.8%	54.0%	51.8% ± 2.7%
90	27.0%	28.0%	28.5%	27.8% ± 0.8%	36.5%	37.2%	37.9%	37.2% ± 0.7%	62.7%	58.4%	61.7%	60.9% ± 2.3%
180	26.1%	28.9%	29.8%	28.2% ± 1.9%	35.2%	37.3%	38.9%	37.1% ± 1.9%	62.8%	57.0%	64.1%	61.3% ± 3.8%
360	27.3%	28.7%	26.5%	27.5% ± 1.1%	36.2%	38.0%	39.7%	37.9% ± 1.8%	62.8%	57.6%	61.8%	60.7% ± 2.7%





Εικόνα 6.1: Κινητικές καμπύλες % ανάκτησης Si από την εκχύλιση  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S με διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Όπως φαίνεται από τις κινητικές καμπύλες της Εικόνας 6.1, η εκχύλιση του Si από το  $\gamma$ - $C_2S$  σε διαλύματα  $Na_2CO_3$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η λιγότερη διάλυσή του πραγματοποιείται στους  $40^\circ C$ , η οποία αποφαίνεται ως η βέλτιστη θερμοκρασία. Επίσης, όσο Si επρόκειτο να εκχυλιστεί έχει ήδη εκχυλιστεί στα πρώτα 90 min διεργασίας, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Συνεπώς, ο χρόνος διεργασίας μεγαλύτερος από 90 min δεν επηρεάζει άλλο την διάλυση του Si, κι η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή στο διάλυμα. Προφανώς η παραπάνω χρονική διάρκεια της κατεργασίας σχετίζεται άμεσα και με το μέσο μέγεθος κόκκου του  $\gamma$ - $C_2S$ . Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (στην ενότητα §5.2), από την ανάλυση κατανομής σωματιδίων που προέκυψε από την ελεύθερη αυτοκονιοποίηση του  $\gamma$ - $C_2S$ , το D(0.5) του υλικού είναι  $\approx 20\mu m$ , δηλαδή αρκετά μικρό. Όμως, παρόμοια μεγέθη κόκκου  $C_2S$  πρέπει να αναμένονταν και στην βιομηχανική μέθοδο Pedersen, καθώς η αυτοκονιοποίηση των ασβεστοαργιλικών σκωριών οφείλεται στον ίδιο φυσικοχημικό μηχανισμό. Κατά συνέπεια, μπορεί εύκολα να υποθέσει κανείς ότι και κατά την βιομηχανική μέθοδο Pedersen, η εκχύλιση του Si λαμβάνει χώρα στα πρώτα στάδια της κατεργασίας.

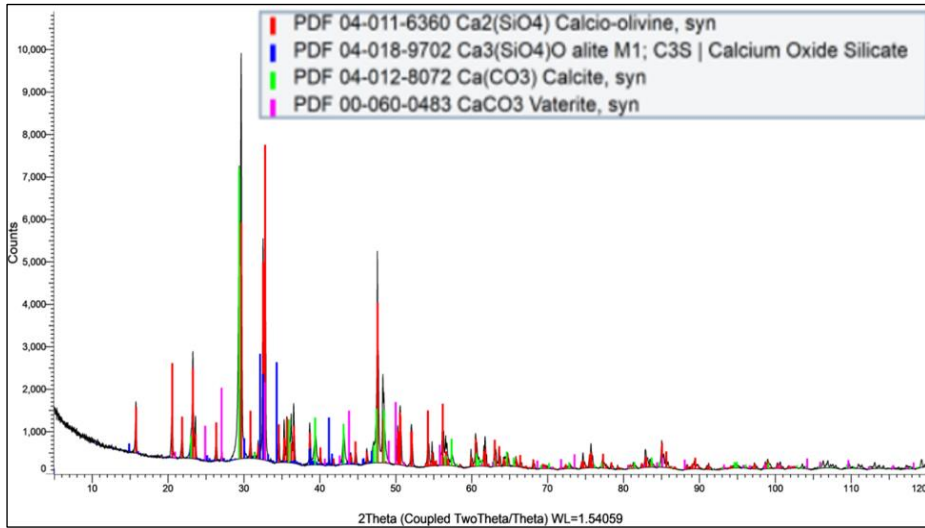
#### Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων (LOI, XRD, SEM)

**Ανάλυση LOI:** Τα υπολείμματα που προέκυψαν μετά το πέρας των εκχυλίσεων δοκιμάστηκαν για δοκιμή LOI (Loss On Ignition = απώλεια πύρωσης). Από τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι LOI ανά θερμοκρασία και συγκεντρώθηκαν στον Πίνακα 6.4. Το LOI αντιπροσωπεύει πρακτικά εξ ολοκλήρου τα ιόντα  $CO_3^{2-}$  που δεσμεύθηκαν από το στερεό προς σχηματισμό  $CaCO_3$  και εκλύθηκαν ως αέριο  $CO_2$  κατά τη δοκιμή πύρωσης.

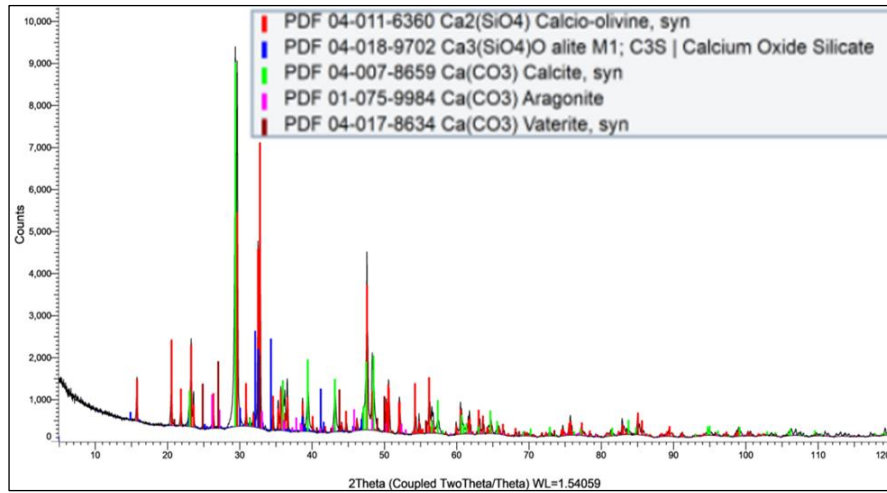
Πίνακας 6.4: Πίνακας με τα αποτελέσματα δοκιμής πύρωσης για τα κατάλοιπα των πειραμάτων εκχύλισης  $\gamma$ - $C_2S$  με  $Na_2CO_3$ .

Θερμοκρασία ( $^\circ C$ )	LOI (%)
40	16%
60	21%
95	32%

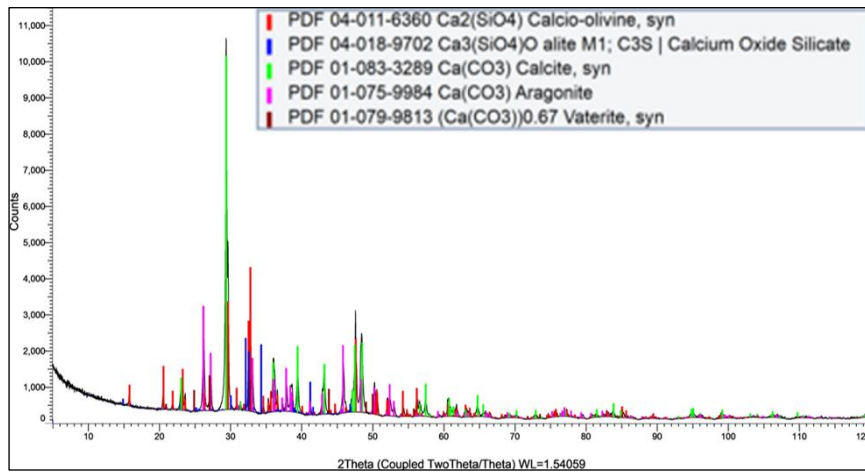
**Κρυσταλλογραφική Ανάλυση:** Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD -QXRD) για τα κατάλοιπα για κάθε θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της ποιοτικής κρυσταλλογραφικής ανάλυσης παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.2 -6.4. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής κρυσταλλογραφικής ανάλυσης σε συνδυασμό με την εκτίμηση του βαθμού ενανθράκωσης που επιτεύχθηκε σε κάθε θερμοκρασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.



Εικόνα 6.2: Διάγραμμα XRD υπολείμματος πειράματος 40°C.



Εικόνα 6.3: Διάγραμμα XRD υπολείμματος πειράματος 60°C.



Εικόνα 6.4: Διάγραμμα XRD υπολείμματος πειράματος 95°C.

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα αναλύσεων QXRD των υπολειμμάτων εκχύλισης.

Φάση	Πρώτη ύλη	Υπόλειμμα εκχύλισης 40°C	Υπόλειμμα εκχύλισης 60°C	Υπόλειμμα εκχύλισης 95°C
Calcio-Olivine ( $\gamma$ -C <sub>2</sub> S)	99.09%	64.83%	54.76%	26.39%
Alite (C <sub>3</sub> S)	0.91%	0.41%	0.40%	0.21%
Calcite	0.00%	34.50%	42.66%	42.80%
Aragonite	0.00%	0.00%	1.88%	30.23%
Vaterite	0.00%	0.26%	0.30%	0.37%
Σύνολο	100.00%	100.00%	100.00	100.00%
Βαθμός Ενανθράκωσης*	0.00%	32.1%	43.3%	70.1%

\*Σύμφωνα με την εξίσωση (3.13) με την οποία έγινε και η αξιολόγηση των ερευνών ενανθράκωσης στο θεωρητικό μέρος της εργασίας.

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στις εικόνες 6.2 έως 6.4 και στον πίνακα 6.5, όπως αναμενόταν, και ο βαθμός ενανθράκωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όπως ακριβώς και η εκχύλιση του Si. Συνεπώς, οι μηχανισμοί εκχύλισης Si και ενανθράκωσης του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S πράγματι συνδέονται, όπως ακριβώς είχε υποθεθεί. Παρόλα αυτά, από τις ορυκτολογικές αναλύσεις γίνεται φανερό ότι το Si στο  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S δεν εκχυλίζεται πλήρως σε καμία θερμοκρασία.

Παράλληλα, σε σχέση με τα πολύμορφα του CaCO<sub>3</sub> που σχηματίζονται, μπορούν να παρατηρηθούν τα ακόλουθα: (i) σε όλες τις θερμοκρασίες κατεργασίας ο ασβεστίτης και ο βατερίτης σχηματίζονται, (ii) ο σχηματισμός του αραγωνίτη είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενος και μάλιστα, δεν εμφανίζεται καθόλου στη χαμηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας (40°C), ενώ η περιεκτικότητά του αυξάνεται δραματικά στην υψηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας (95°C), (iii) η περιεκτικότητά του ασβεστίτη φαίνεται να σταθεροποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος 60-95°C και η περαιτέρω συνεισφορά στην ενανθράκωση γίνεται από την παρουσία του αραγωνίτη.

Συνεπώς, παρατηρείται γενικά αύξηση στη ποσότητα του CaCO<sub>3</sub> με την αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης, ενώ είναι πιθανό η αυξημένη θερμοκρασία να οδηγεί στην γρηγορότερη ανάπτυξη μεγάλων κρυστάλλων χαμηλής μηχανικής συγκράτησης και όχι μικρότερων με αργό ρυθμό, που καλύπτουν κενά, με αποτέλεσμα να μένει εκτεθειμένη μεγαλύτερη επιφάνεια  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S στα πρώτα 90 λεπτά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι παρατηρήσεις για τα σχηματιζόμενα πολύμορφα του CaCO<sub>3</sub> τείνουν να είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, σε μελέτες ενανθράκωσης που έχουν πραγματοποιηθεί για τα C<sub>2</sub>S [7].

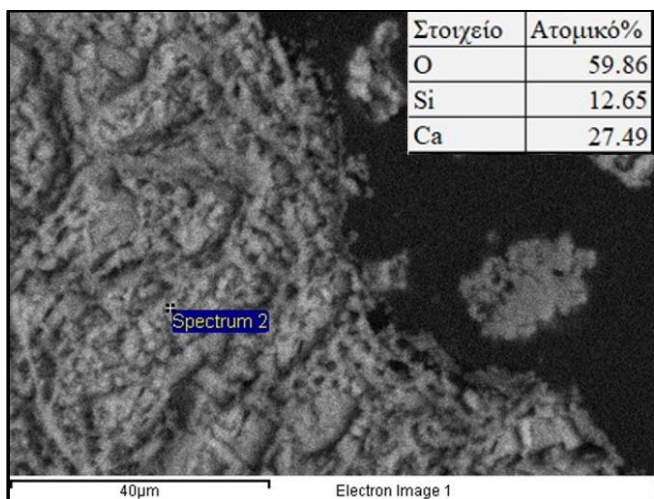
**Μικροσκοπική ανάλυση υπολειμμάτων με SEM:** Δείγματα από τα κατάλοιπα των εκχυλίσεων προετοιμάστηκαν για ανάλυση SEM. Η προετοιμασία τους περιελάμβανε την κάλυψή τους με ρητίνη και μετά τη στερεοποίηση αυτής και τη λείανσή της στην προς

ανάλυση από το όργανο επιφάνεια. Στην συνέχεια παρέχονται φωτογραφίες (Εικόνες 6.5-6.11) από την ανάλυση για κόκκους που δεν έχουν αντιδράσει, έχουν αντιδράσει μερικώς ή έχουν αντιδράσει πλήρως, ανά θερμοκρασία πειράματος.

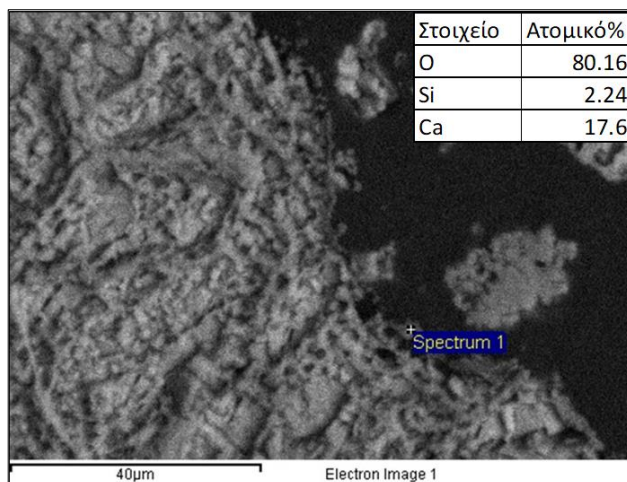
Από την μικροσκοπική ανάλυση (Εικόνες 6.5-11) μπορεί να φανεί ποιοτικά ο βαθμός εξαλλοίωσης των κόκκων ανά θερμοκρασία εκχύλισης, καθώς επίσης και ο τρόπος ανάπτυξης των κρυστάλλων των πολυμόρφων του  $\text{CaCO}_3$ . Σημειώνεται για λόγους διευκόλυνσης της παρακολούθησης των εικόνων, ότι το  $\text{C}_2\text{S}$  φαίνεται πιο φωτεινό (λευκό χρώμα) και βρίσκεται σε υψηλότερο επίπεδο προβολής σε σχέση με τα προϊόντα της αντίδρασης που είναι πιο σκοτεινά και σε κατώτερο επίπεδο. Η παραβολή των εικόνων γίνεται από τα υπολείμματα που προέρχονται από χαμηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας προς αυτά που προέρχονται από την υψηλότερη.

Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας από τα υπολείμματα των  $40^\circ\text{C}$ , στην Εικόνα 6.5 φαίνεται η ανάλυση σημείου κόκκου σύμφωνα με την οποία το υλικό εκεί είναι στοιχειομετρικά σχεδόν ταυτόσημο με το  $\text{C}_2\text{S}$ . Αυτό σημαίνει ότι σε εκείνη τη περιοχή δεν υπήρξε αντίδραση ή το στρώμα  $\text{CaCO}_3$  που είχε σχηματιστεί ήταν λεπτό και τρίφτηκε κατά τη λείανση του δοκιμίου. Στα όρια του κόκκου, όμως, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.6, παρατηρείται μειωμένη ποσότητα  $\text{Si}$  και εμφανίζονται γωνιώδεις κρύσταλλοι που προσομοιάζουν κύβους ασβεστίτη. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα για τους κόκκους των  $60^\circ\text{C}$  (Εικόνες 6.7, 6.8) με την διαφορά ότι οι κόκκοι φαίνονται ελαφρώς πιο κατακερματισμένοι και οι κρύσταλλοι ασβεστίτη είναι καλύτερα μορφοποιημένοι.

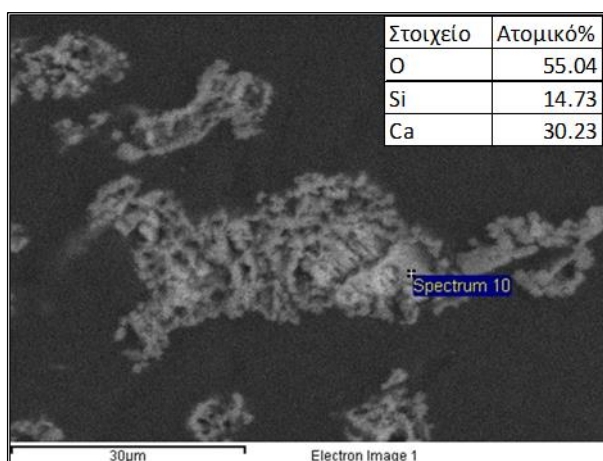
Από την Εικόνα 6.9 η οποία αφορά κατάλοιπο από εκχύλιση στους  $95^\circ\text{C}$  είναι εμφανής η αδυναμία εύρεσης κόκκων που να μην καλύπτονται κατά σημαντικό βαθμό από  $\text{CaCO}_3$ , με βάση και την ατομική ανάλυση που αναδεικνύει την απόκλιση από τον λόγο  $\text{Ca}:\text{Si}=2:1$ . Τόσο σε υψηλά όσο και σε χαμηλότερα επίπεδα φαίνεται η ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων αραγωνίτη με μικρά ίχνη  $\text{Si}$  (Εικόνα 6.10). Η ύπαρξη κρυστάλλων ασβεστίτη δεν μπορεί να γίνει αντιληπτή από τις Εικόνες 6.19 και 6.10. Πιθανότατα να σχηματίζονται και να καταβυθίζονται πρώτοι οι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην επιφάνεια των κόκκων ενώ ο αραγωνίτης να σχηματίζεται και να αναπτύσσεται εις βάρος του ασβεστίτη στην επιφάνειά και στα όρια των κρυστάλλων του. Μάλιστα, στην Εικόνα 6.11 διακρίνεται μια πλήρως κατακερματισμένη περιοχή με βελονοειδείς κρυστάλλους να αναπτύσσονται παντού αλλά σε ένα επίπεδο, υποδηλώνοντας τη πλήρη αντίδραση του υλικού στη περιοχή και την επιπέδωσή της.



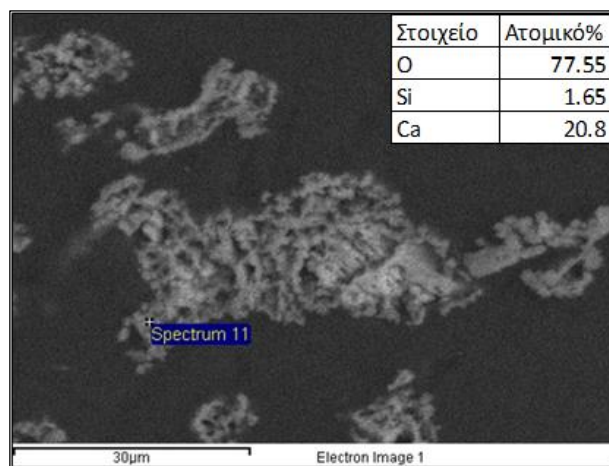
Εικόνα 6.5: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 40°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίδραση και φαίνεται στα ανώτερα επίπεδα.



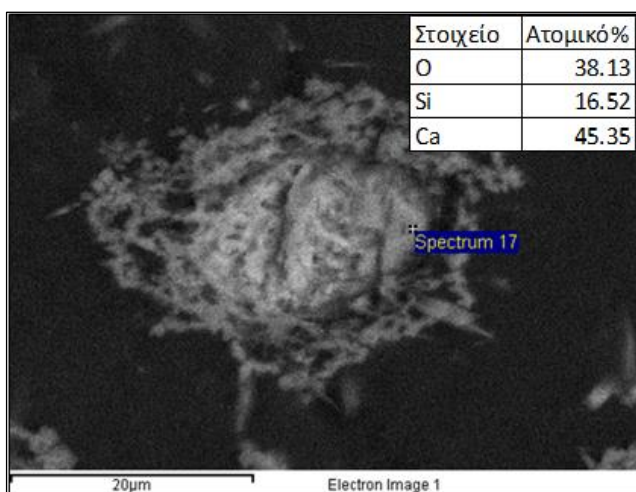
Εικόνα 6.6: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 40°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που έχει πραγματοποιηθεί σχεδόν πλήρης αντίδραση. Οι περιοχές που έχουν αντιδράσει βρίσκονται στα κατώτερα επίπεδα, στα όρια των κόκκων.



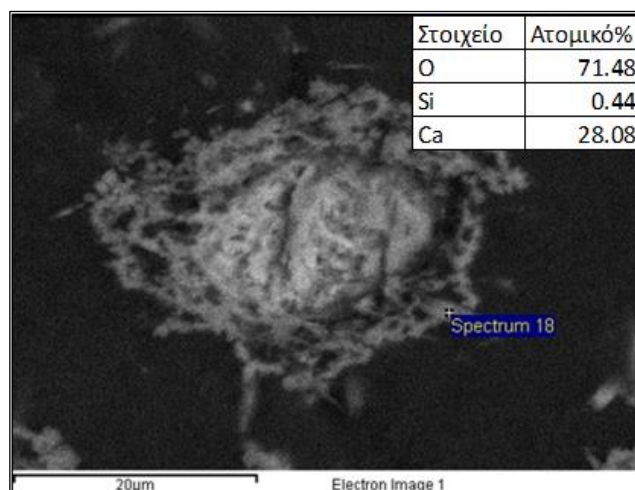
Εικόνα 6.7: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 60°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίδραση και φαίνεται στα ανώτερα επίπεδα.



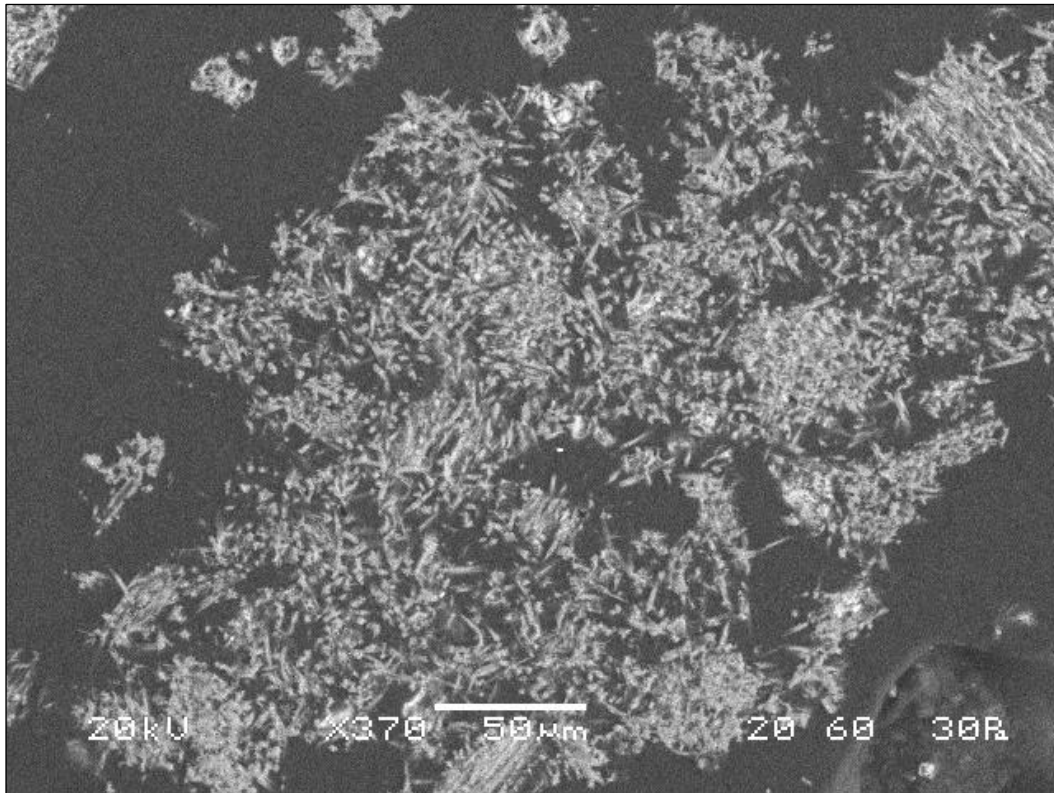
Εικόνα 6.8: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 60°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που έχει πραγματοποιηθεί σχεδόν πλήρης αντίδραση. Οι περιοχές που έχουν αντιδράσει βρίσκονται στα κατώτερα επίπεδα, στα όρια των κόκκων.



Εικόνα 6.9: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 95°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που δεν έχει πραγματοποιηθεί πλήρης αντίδραση και φαίνεται στα ανώτερα επίπεδα.



Εικόνα 6.10: Φωτογραφία Ανάλυσης SEM καταλοίπου εκχύλισης 95°C. Απεικονίζεται περιοχή κόκκου που έχει πραγματοποιηθεί πλήρης αντίδραση. Οι περιοχές που έχουν αντιδράσει βρίσκονται στα κατώτερα επίπεδα, στα όρια των κόκκων.



Εικόνα 6.11: Φωτογραφία ενός πλήρως εξαλλοιωμένου κόκκου μετά από εκχύλιση στους 95°C. Είναι εμφανής η ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων αραγωνίτη.

#### Συμπεράσματα

- 1) Έχοντας λάβει υπόψιν όλες τις αναλύσεις και κάνοντας κατάλληλους υπολογισμούς μπορούμε να αναδείξουμε τον μηχανισμό της εκχύλισης. Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση ενανθράκωσης του περιεχόμενου ασβεστίου στο  $C_2S$  που πραγματοποιείται λόγω της εκχύλισης με  $Na_2CO_3$ , πραγματοποιείται ταυτόχρονα και η καυστικοποίηση του διαλύματος. Συγκεκριμένα, για κάθε mole  $CO_3^{2-}$  που καταναλώνεται από το στερεό και αφαιρείται από το διάλυμα παράγονται 2 moles  $OH^-$  (σύμφωνα με την εξίσωση 2.14). Με βάση τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν σε αυτή την ενότητα μπορεί να εκτιμηθεί θεωρητικά και η σύσταση του PLS που προκύπτει μετά από κάθε εκχύλιση στα κύρια συστατικά, δηλαδή  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$  και διαλυμένο Si. Επειδή η ολική συγκέντρωση  $Na^+$  παραμένει σταθερή, αυτό που αλλάζει είναι η κατανομή των νατριούχων χημικών ειδών. Η διεργασία ξεκινά με ένα διάλυμα ανθρακικού νατρίου ( $Na_2CO_3$ ) και μετασχηματίζεται σε ένα διάλυμα ανθρακικού, καυστικού και πυριτικού νατρίου ( $Na_2CO_3/NaOH/Na_2SiO_3$ ). Η σύσταση του PLS, εκφρασμένη σε πραγματική συγκέντρωση  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$  και διαλυμένου Si, όσο και ως συγκέντρωση σε ισοδύναμο ανθρακικό, καυστικό και πυριτικό νάτριο παρατίθενται στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6: Εκτιμώμενη σύσταση PLS, εκφρασμένη ως συγκέντρωση χημικών ειδών και ισοδύναμων νατριούχων ενώσεων..

	Εκτιμώμενες συγκεντρώσεις (g/L) PLS					
	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[Si]	[Na] as Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[Na] as NaOH	[Na] as Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
40°C	36.37	3.16	1.27	27.86	4.28	2.07
60°C	34.42	4.27	1.74	26.37	5.77	2.85
95°C	29.75	6.91	2.77	22.80	9.35	4.54

- 2) Την πιο αναλυτική έρευνα για τα παραγόμενα πολύμορφα του CaCO<sub>3</sub> τη διεξήγαγαν οι Tan et al. (2022) [7] Με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της έρευνάς τους για την ενανθράκωση σε πάστες γ-C<sub>2</sub>S με CO<sub>2(g)</sub>, με την εκχύλιση με υδατικό διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (υγρή έμμεση ενανθράκωση) μπορούν να γίνουν αρκετές αντιστοιχίες, αλλά πρώτα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι περιορισμοί της σύγκρισης. Ξεκινώντας από τους περιορισμούς, η διαφορά στον συνολικό μηχανισμό μετάδοσης των ανθρακικών ιόντων προς το γ-C<sub>2</sub>S είναι μια σημαντική παράμετρος. Στην έρευνα χρησιμοποιείται αέριο CO<sub>2</sub> το οποίο διαλύεται στην υγρασία που έχουν οι πάστες του γ-C<sub>2</sub>S σχηματίζοντας HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και τελικά αντιδρά με το διαλυμένο Ca<sup>2+</sup> για τον σχηματισμό-καταβύθιση CaCO<sub>3</sub>. Μάλιστα, με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 60°C ελέγχον στάδιο της αντίδρασης γίνεται η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>, η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αντί της διάλυσης του γ-C<sub>2</sub>S. Στους 80°C εμφανίζεται και το πρόβλημα της εξάτμισης της υγρασίας, δυσχεραίνοντας την ποσότητα αερίου που μπορεί να διαλυθεί και την διάχυση των ιόντων HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> προς την επιφάνεια του στερεού. Συνεπώς μειώνεται η δραστηριότητα του συστήματος και τα αποτελέσματα σε αυτές τις θερμοκρασίες θα περιέχουν μια μικρή δόση δυσπιστίας κατά την συσχέτιση με τα πειράματα της διπλωματικής εργασίας.

Το περιβάλλον αντίδρασης στα πειράματα εκχύλισης που διεξάγονται για τη διπλωματική εργασία είναι υγρό σε βαθμό που, για τα δεδομένα των Tan et al. (2022) [7], αν χρησιμοποιούταν CO<sub>2</sub> αντί για Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> θα υπήρχε παρεμπόδιση διάχυσής του από τα μόρια νερού στην επιφάνεια του στερεού. Έτσι, η ενανθράκωση πραγματοποιείται ευκολότερα με το Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (και τελικά με τα CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) και ας μην είναι αυτοσκοπός για τη μελέτη της παρούσας έρευνας. Ο μηχανισμός της αντίδρασης έχει ήδη εξηγηθεί προηγουμένως σε συνδυασμό με την καυστικοποίηση του διαλύματος. Αξίζει να αναφερθεί ότι στον αντιδραστήρα της εκχύλισης πραγματοποιείται συνεχής ανάδευση, διευκολύνοντας τους μηχανισμούς διάχυσης και σπάζοντας ένα μέρος από το στρώμα αδρανοποίησης του CaCO<sub>3</sub> που μπορεί να σχηματίζεται στους κόκκους του γ-C<sub>2</sub>S.



Εστιάζοντας στα πολύμορφα του  $\text{CaCO}_3$ , στην έρευνα για την ενανθράκωση των Tan et al. [7] ο αραγωνίτης εμφανίζεται σε μεγάλο βαθμό στις θερμοκρασίες 40, 60, 80°C και στις δύο τελευταίες να αποτελεί ουσιαστικά το κυρίαρχο πολύμορφο. Ωστόσο, σε ακόμα μεγαλύτερη ποσότητα βρίσκεται η άμορφη φάση, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Ο βατερίτης σχηματίζεται σε όλες αυτές τις θερμοκρασίες.

Όσον αφορά στα πειράματα εκχύλισης, ο βατερίτης εμφανίζεται σε σταθερά αλλά ισχνά ποσοστά στους 40,60 και 95°C. Ο αραγωνίτης δεν συναντάται στους 40°C, σχηματίζεται σε μικρό ποσοστό στους 60°C, και σε ακόμα μεγαλύτερο στους 95°C. Σε όλες τις θερμοκρασίες το βασικό πολύμορφο  $\text{CaCO}_3$  είναι ο ασβεστίτης, με το ποσοστό του να παραμένει σταθερό μεταξύ 60 και 95°C. Ο αραγωνίτης στους 95°C προκύπτει από την περαιτέρω αντίδραση του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  κι όχι από τον μετασχηματισμό του ασβεστίτη. Σύμφωνα, βέβαια, με τα αποτελέσματα του SEM φαίνεται ο αραγωνίτης να σχηματίζεται εις βάρος του ασβεστίτη, εμποδίζοντας την ανάπτυξή του και να καλύπτει όλες τις επιφάνειες ενώ τα σχήματα ανάπτυξης των κρυστάλλων (βελόνες και κύβοι) φαίνεται να επιβεβαιώνονται (Εικόνα 3.5 [4]).

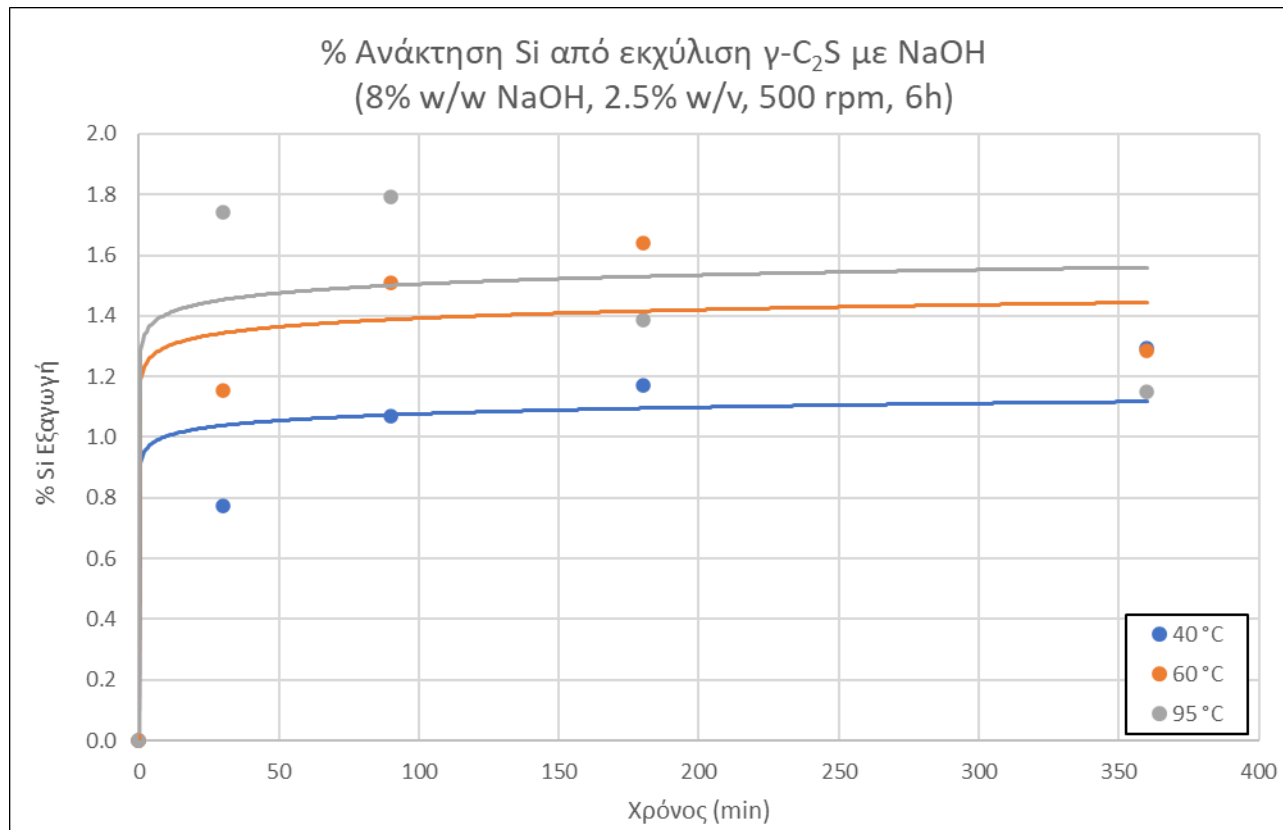
- 3) Η αρχική μέθοδος Pedersen που προήγαγε τον σχηματισμό του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , εκτελούσε την εκχύλιση στους 40°C. Η επιλογή αυτή δικαιώνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Σε χαμηλή θερμοκρασία έγινε φανερό ότι επιτυγχάνεται η ελάχιστη εκχύλιση του Si. Επιπλέον, η εκχύλιση του Si συμβαίνει σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, συνεπώς η συνδιάλυση του Si στη μέθοδο Pedersen είναι αναπόφευκτη. Στην αρχική μας υπόθεση κατά την οποία η χαμηλή υδραυλικότητα του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  περιορίζει την συνδιάλυση Si δεν φαίνεται να επιβεβαιώνεται πλήρως. Φυσικά θα πρέπει να γίνει η σύγκριση με τη συνδιάλυση Si από  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  στις ίδιες συνθήκες για να έχουμε τη πλήρη ή μη επιβεβαίωση.

### 6.2.2. Εκχύλιση με 8% NaOH

Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν μετά από επιπλέον ενδιαφέρον για τη συμπεριφορά του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  και συγκεκριμένα τη διάλυση του Si σε συνθήκες περίσσειας καυστικού νατρίου που εμφανίζονται κατά την εκχύλιση Pedersen μετά την ολοκλήρωση της καυστικοποίησης (μετά από 2h εκχύλισης). Επιλέχθηκε να διατηρηθεί η 8% κ.β περιεκτικότητα του διαλύτη για να φανούν τα αποτελέσματα με ένα αρκετά πυκνό αλκαλικό διάλυμα και να θεωρείται η συγκέντρωση του εκχυλιστικού μέσου σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της κατεργασίας.

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S με NaOH.

Πείραμα	% Ανάκτηση Si								
	40°C			60°C			95°C		
	A	B	Μέσος Όρος	A	B	Μέσος Όρος	A	B	Μέσος Όρος
0	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
30	1.3%	0.3%	0.8% ± 0.7%	1.6%	0.7%	1.2% ± 0.6%	2.2%	1.3%	1.7% ± 0.7%
90	1.5%	0.6%	1.1% ± 0.6%	1.9%	1.1%	1.5% ± 0.6%	2.4%	1.2%	1.8% ± 0.8%
180	1.6%	0.8%	1.2% ± 0.6%	2.0%	1.2%	1.6% ± 0.6%	1.8%	1.0%	1.4% ± 0.6%
360	1.7%	0.9%	1.3% ± 0.5%	1.8%	0.8%	1.3% ± 0.7%	1.6%	0.7%	1.1% ± 0.6%



Εικόνα 6.12: Τα εικονογραφημένα αποτελέσματα (μέσος όρος τιμών δύο σειρών) πειραμάτων με NaOH για κάθε θερμοκρασία και στιγμή δειγματοληψίας.

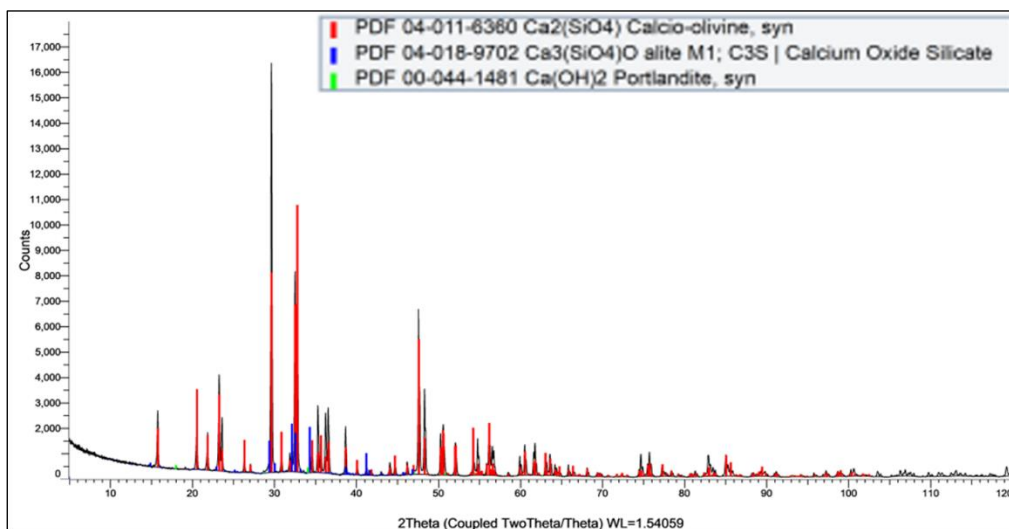
### Αποτελέσματα διάλυσης Si

Η λήψη δειγμάτων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιούνταν στα 30 min, 90 min, 180 min και 360 min. Ποσότητα 5ml από τα δείγματα αυτά λαμβανόταν με πιπέτα στην αρχή κάθε σειράς αραιώσεων και επιδεχόταν αραιώσεις μέχρι 1:100 για όλα τα πειράματα των 40°C, 60°C και 95°C. Η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκε με ICP-OES. Τα αποτελέσματα είναι συγκεντρωμένα στον Πίνακα 6.6.

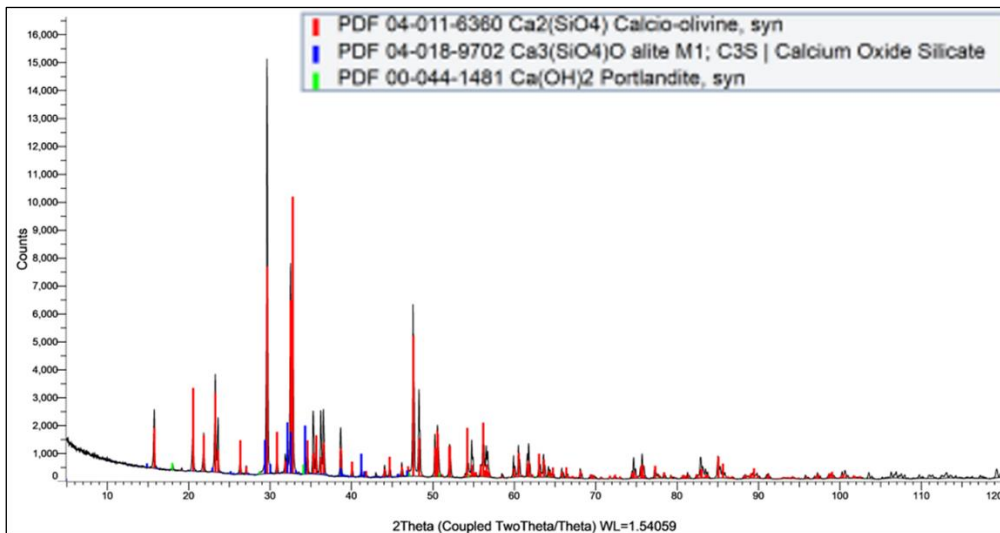
Εστιάζοντας στο διάγραμμα είναι φανερό ότι η εκχυλισιμότητα του Si είναι ελάχιστη σε κάθε θερμοκρασία και δεν ξεπερνά το 2%. Αυτό σημαίνει ότι το NaOH έχει ελάχιστη επίδραση στην εκχύλιση του Si από το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S παρότι η διαλυτότητα του Si είναι υψηλή σε αλκαλικά διαλύματα NaOH. Συνεπώς, η εκχύλιση του Si είναι αποτέλεσμα αποκλειστικά των αντιδράσεων ενανθράκωσης που λαμβάνουν χώρα και το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S πρέπει να θεωρείται σταθερό και πρακτικά αδιάλυτο σε αυτό το διαλύτη..

### Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων (XRD)

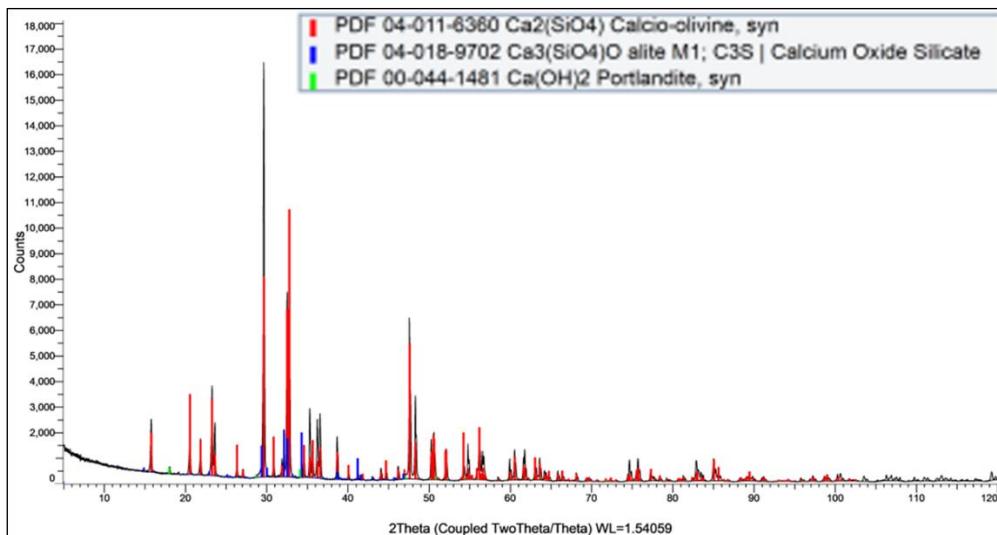
1) Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) για τα υπολείμματα για κάθε θερμοκρασία.



Εικόνα 6.13: Διάγραμμα XRD κατάλοιπου εκχύλισης 40°C με NaOH.



Εικόνα 6.14: Διάγραμμα XRD κατάλοιπου εκχύλισης 60°C με NaOH.



Εικόνα 6.15: Διάγραμμα XRD κατάλοιπου εκχύλισης 95°C με NaOH.

Παρατηρώντας τις κρυσταλλογραφικές αναλύσεις των καταλοίπων των εκχυλίσεων με NaOH (Εικόνες 6.13-6.15) και στις τρεις θερμοκρασίες είναι φανερά ίδιες ποιοτικά μεταξύτες, βάσει των φάσεων που περιλαμβάνουν, αλλά και με το αρχικό υλικό πριν την εκχύλιση με εξαίρεση τον σχηματισμό μικρής ποσότητας πορτλανδίτη. Γίνεται, λοιπόν, εμφανές ότι η εκχύλιση πραγματοποιείται σε τόσο μικρό βαθμό, σχεδόν μηδενικό, που δεν μπορεί να παρατηρηθεί στην ανάλυση XRD.

#### Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των καταλοίπων μπορούν να συνδυαστούν με τις χημικές αναλύσεις των υγρών δειγμάτων που λαμβάνονταν κατά τη διάρκεια των

πειραμάτων, στις οποίες φαίνεται η πολύ χαμηλή εκχυλισιμότητα του Si σε όλες τις θερμοκρασίες. Ουσιαστικά, το χημικό σύστημα  $\gamma\text{-C}_2\text{S}/\text{NaOH}$  είναι πρακτικά αδρανές σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, αφού το αλκαλικό pH δεν φαίνεται να αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα που χρειάζεται για τη διάλυση του Si.

### 6.2.3. Σύνοψη παρατηρήσεων πειραμάτων εκχύλισης $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

Τα πειράματα εκχύλισης του  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  φαίνεται να επιβεβαιώσαν σε σημαντικό βαθμό τις θεωρήσεις που διατυπώθηκαν αρχικά. Πιο συγκεκριμένα, η συσχέτιση μεταξύ των ερευνών ενανθράκωσης και της εκχύλισης-καυστικοποίησης επιβεβαιώθηκε ότι περιορίζεται μόνο στην συμπεριφορά των σχηματιζόμενων πολυμόρφων του  $\text{CaCO}_3$ , σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τον χρόνο διεργασίας. Δηλαδή, ο ασβεστίτης αποτελεί πάντα το κυρίαρχο σε ποσότητα πολύμορφο, μένει πρακτικά σταθερός σε ποσότητα ανεξαρτήτως συνθηκών, ενώ ο αραγωνίτης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω αντίδρασης μεγαλύτερης ποσότητας  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  κι όχι λόγω μετασχηματισμού του ασβεστίτη. Επίσης, τα πολύμορφα του  $\text{CaCO}_3$  ταυτοποιήθηκαν με χρήση SEM, σύμφωνα με αντίστοιχες απεικονιστικές ταυτοποιήσεις που εντοπίστηκαν κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Όσον αφορά στη μέθοδο Pedersen, αποδείχτηκε ότι η επιλογή της θερμοκρασίας των  $40^\circ\text{C}$  οδηγεί στη μικρότερη δυνατή συνδιάλυση του Si αλλά δεν την αποτρέπει εξ ολοκλήρου. Μάλιστα, σε όλες τις θερμοκρασίες υπήρξε συνδιάλυση του Si, το οποίο έρχεται σε αντίφαση με τη γνωστή για το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  χαμηλή υδραυλικότητα, που θεωρητικά θα έπρεπε να μειώνει τη δραστηριότητά του στα υδατικά διαλύματα και τελικά τη συνδιάλυση του Si. Από τις εκχυλίσεις με NaOH προκύπτει ότι η διάλυση του Si είναι ελάχιστη, σε ποσοστά μικρότερα του 2%, γεγονός που αναδεικνύει ότι το αλκαλικό pH δεν επαρκεί σαν μοναδικός παράγοντας για να πραγματοποιηθεί η διάλυση του Si από το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Συνεπώς, η εκχύλιση του Si από το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων ενανθράκωσης και όχι της διαλυτότητας του Si σε αλκαλικά διαλύματα.

### 6.3. Πειράματα εκχύλισης μίγματος $\beta$ - $C_2S/\gamma$ - $C_2S$ με 8% w/w $Na_2CO_3$

Τα πειράματα αυτά αποτελούν το δεύτερο βασικό σκέλος έρευνας στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη υποενότητα, η περιεκτικότητα 8% w/w  $Na_2CO_3$  έχει επιλεγεί από προηγούμενες έρευνες του εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Η συμπεριφορά της διάλυσης του Si από την εκχύλιση του  $\beta$ - $C_2S$  θα αναδείξει σε συγκριτική μελέτη με την εκχύλιση του  $\gamma$ - $C_2S$ , το όφελος που μπορεί να υπάρχει στον σχηματισμό του ενός ή του άλλου πολυμόρφου στις σκωρίες της μεθόδου Pedersen. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παρούσα έρευνα το υλικό που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση είναι μείγμα περιεκτικότητας 62.5%  $\beta$ - $C_2S$  και 37.5%  $\gamma$ - $C_2S$ , αλλά η υπέρσχυση του  $\beta$ - $C_2S$  σε κατά βάρος περιεκτικότητα κρίνεται επαρκής για την πραγματοποίηση της συγκριτική μελέτης.

#### 6.3.1. Αποτελέσματα διάλυσης Si

Η λήψη δειγμάτων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιούνταν στα 30 min, 90 min, 180 min και 360 min. Ποσότητα 5ml από τα δείγματα αυτά λαμβανόταν με πιπέτα στην αρχή κάθε σειράς αραιώσεων και επιδεχόταν αραιώσεις μέχρι 1:250, σε όλες τις θερμοκρασίες. Η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκε με AAS με τα αποτελέσματα να είναι συγκεντρωμένα στον Πίνακα 6.8 και να απεικονίζονται και στο διάγραμμα της Εικόνας 6.16.

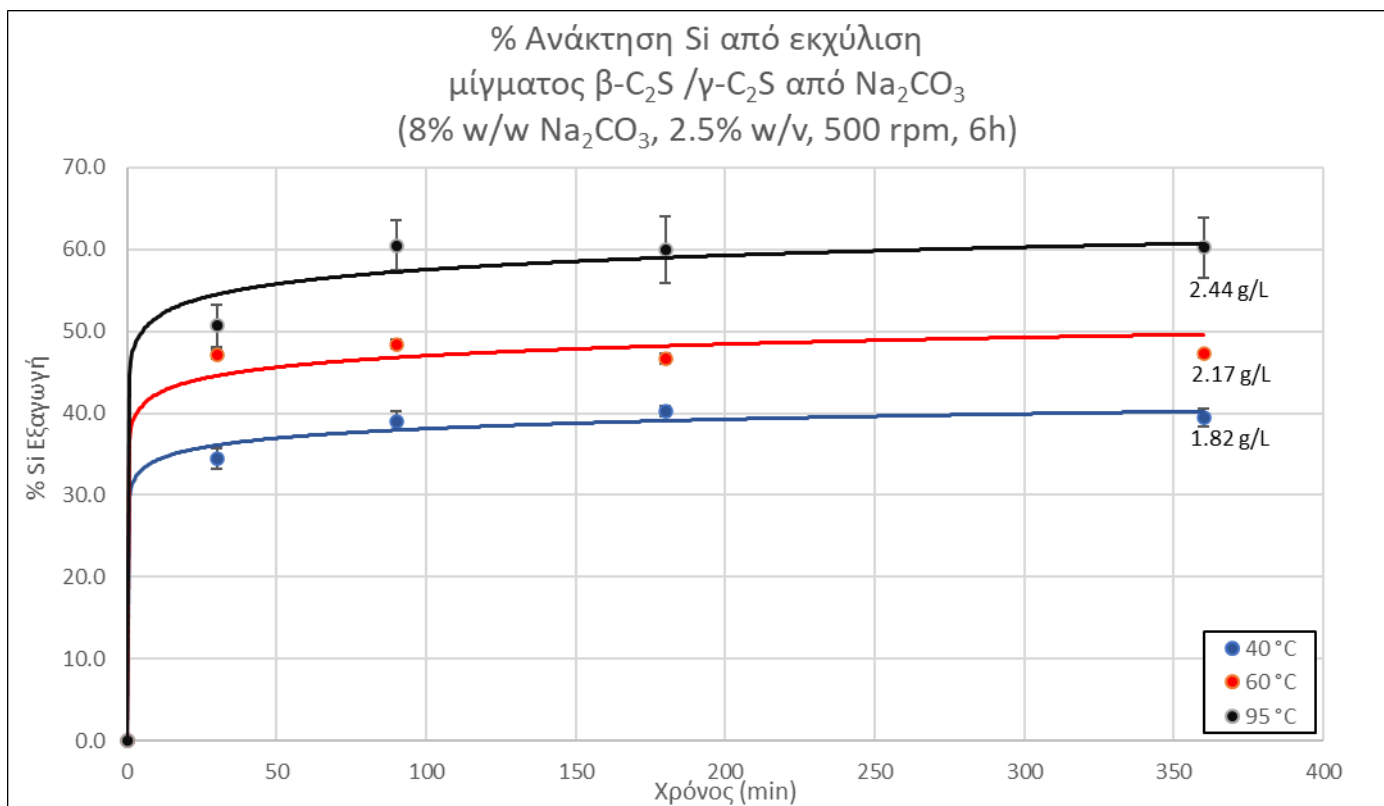
Εστιάζοντας στο διάγραμμα της Εικόνας 6.16, είναι σε αυτή τη περίπτωση φανερό ότι η εκχυλισσιμότητα του Si αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η λιγότερη διάλυσή του πραγματοποιείται στους 40°C, η οποία αποφαίνεται ως η βέλτιστη θερμοκρασία. Επίσης, όσο Si επρόκειτο να εκχυλιστεί έχει ήδη εκχυλιστεί στα πρώτα 90 min διεργασίας, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Συνεπώς, ο χρόνος διεργασίας μεγαλύτερος από 90 min δεν επηρεάζει άλλο την διάλυση του Si, κι η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή στο διάλυμα.

Έχοντας πραγματοποιήσει εκχυλίσεις τόσο για καθαρό  $\gamma$ - $C_2S$  όσο και για μίγμα  $\beta$ - (62.5%κ.β) και  $\gamma$ -(37.5%κ.β.) μπορεί να γίνει σύγκριση για την εκχυλισσιμότητα του Si με βάση τη κρυσταλλική μορφή του κάθε πολυμόρφου. Η συγκριτική ανάλυση πραγματοποιείται σκόπιμα ανά θερμοκρασία για να αναδειχθεί κατά πόσο επηρεάζει ο συνδυασμός της με τη κρυσταλλική δομή του κάθε πολυμόρφου. Τα συγκριτικά ζεύγη των δύο πολυμόρφων ανά θερμοκρασία βρίσκονται στις Εικόνες 6.17 με 6.19. Τα διαγράμματα αυτά αξιοποιούνται για να γίνει πιο εμφανής η διαφοροποίηση της διάλυσης του Si ανά πολύμορφο.

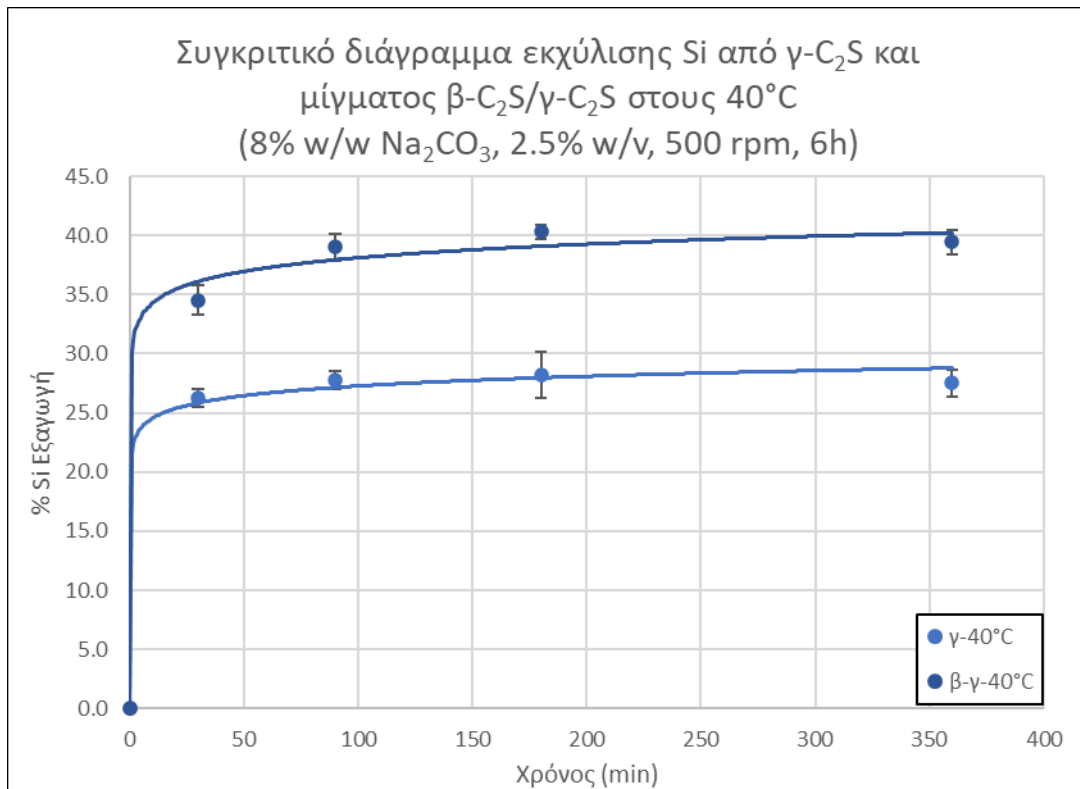
Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης μίγματος β-C<sub>2</sub>S/γ-C<sub>2</sub>S με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Πείραμα	% Ανάκτηση Si								
	40°C			60°C			95°C		
Διάρκεια (min)	A	B	Μέσος Όρος	A	B	Μέσος Όρος	A	B	Μέσος Όρος
0	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
30	33.6%	35.4%	34.5% ± 1.2%	46.8%	47.5%	47.2% ± 0.5%	52.5%	48.8%	50.7% ± 2.6%
90	39.8%	38.2%	39.0% ± 1.1%	48.1%	48.8%	48.5% ± 0.5%	62.7%	58.4%	60.5% ± 3.0%
180	40.8%	39.9%	40.3% ± 0.6%	46.2%	47.1%	46.7% ± 0.6%	62.8%	57.0%	59.9% ± 4.1%
360	40.2%	38.7%	39.4% ± 1.1%	47.4%	47.0%	47.2% ± 0.3%	62.8%	57.6%	60.2% ± 3.6%

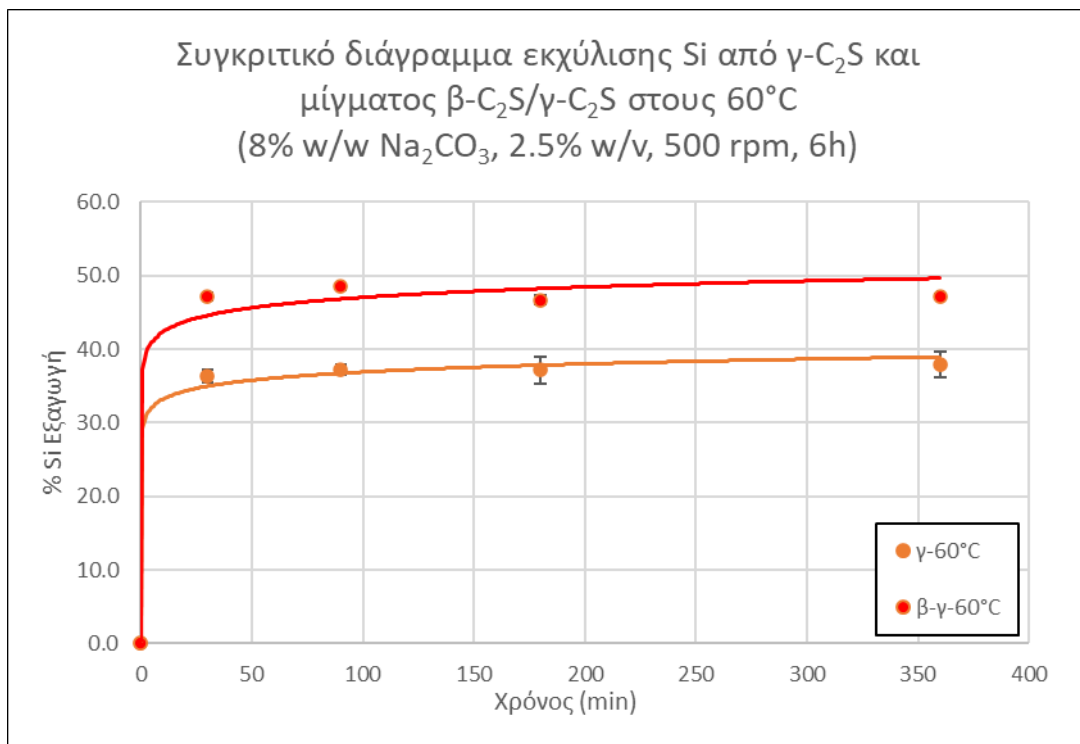




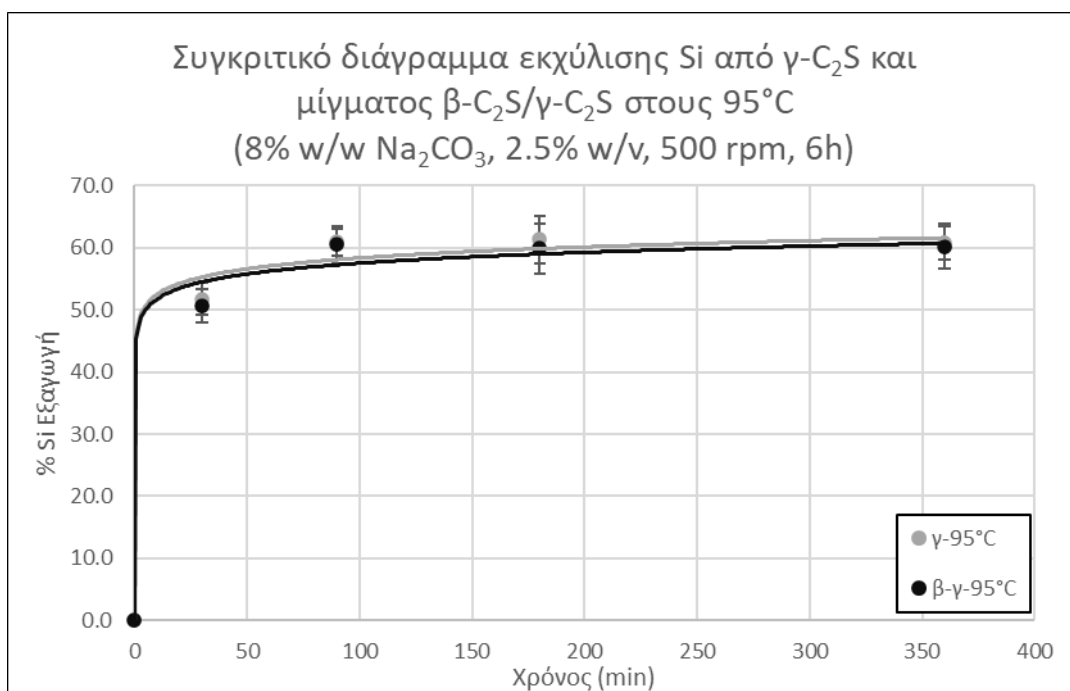
Εικόνα 6.16: Διάγραμμα με τα αποτελέσματα εκχύλισης του μίγματος β-γ-C<sub>2</sub>S με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Τα σημεία έχουν τη μέση τιμή των αποτελεσμάτων εξαγωγής από δύο επαναλήψεις πειραμάτων.



Εικόνα 6.17: Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης στους  $40^\circ C$  για το  $\gamma$ - $C_2S$  με το μίγμα 62.5%  $\beta$ -32.5% $\gamma$ -.



Εικόνα 6.18: Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης στους  $60^\circ C$  για το  $\gamma$ - $C_2S$  με το 62.5%  $\beta$ -32.5% $\gamma$ -.



Εικόνα 6.19: Συγκριτικό διάγραμμα εκχύλισης στους  $95^\circ C$  για το  $\gamma$ - $C_2S$  με το 62.5%  $\beta$ -32.5% $\gamma$ -.

Αναλυτικότερα, εστιάζοντας αρχικά στη θερμοκρασία των  $40^\circ C$  παρατηρήθηκε και για τα δύο πολύμορφα ότι αποτελεί τη βέλτιστη θερμοκρασία καθώς πραγματοποιείται η μικρότερη διάλυση του Si. Ο παράγοντας ο οποίος επιδρά στη μικρότερη διάλυση πιθανότατα να είναι το σχηματιζόμενο στρώμα ασβεστίτη που σε αυτή τη χαμηλή θερμοκρασία και σε διάρκεια 6h (ήδη από τη πρώτη 1.5h) θα είναι λογικά πιο μικροκρυσταλλικό και θα καλύπτει μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας των κόκκων των  $C_2S$ . Για το  $\beta$ - $C_2S$  αυτό μπορεί να συσχετιστεί και με το διάγραμμα της Εικόνας 3.10 που αφορά την ενανθράκωση, αλλά αντίστοιχη συμπεριφορά αναμένεται από το  $\gamma$ - $C_2S$ . Επίσης, στους  $40^\circ C$  (Εικόνα 6.17) φαίνεται ότι το Si που εξάγεται κατά την εκχύλιση από το  $\gamma$ - $C_2S$  είναι κατά περίπου 12 ποσοστιαίες μονάδες λιγότερο από ότι του μίγματος  $\beta$ - $C_2S$  / $\gamma$ -  $C_2S$  ενώ στους  $60^\circ C$  (Εικόνα 6.18) κατά περίπου 10 ποσοστιαίες μονάδες. Το πλεονέκτημα του  $\gamma$ - $C_2S$  έναντι του  $\beta$ - $C_2S$  για τη μικρότερη συνδιάλυση Si στις μέτριες και χαμηλές θερμοκρασίες εκχύλισης είναι αναντίρρητο. Εκτιμάται ότι με την αύξηση της ποσότητας του  $\beta$ - $C_2S$  στο μείγμα οι διαφορές αυτές θα αυξηθούν και θα μεγιστοποιούνται στην περίπτωση εκχύλισης υψηλής καθαρότητας  $\beta$ - $C_2S$ . Ωστόσο, στους  $95^\circ C$  (Εικόνα 6.19) δεν υπάρχει καμία ουσιαστική διαφορά μεταξύ των δύο υλικών σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας και η τιμή εξαγωγής του Si ξεπερνά το ποσοστό του 60%.

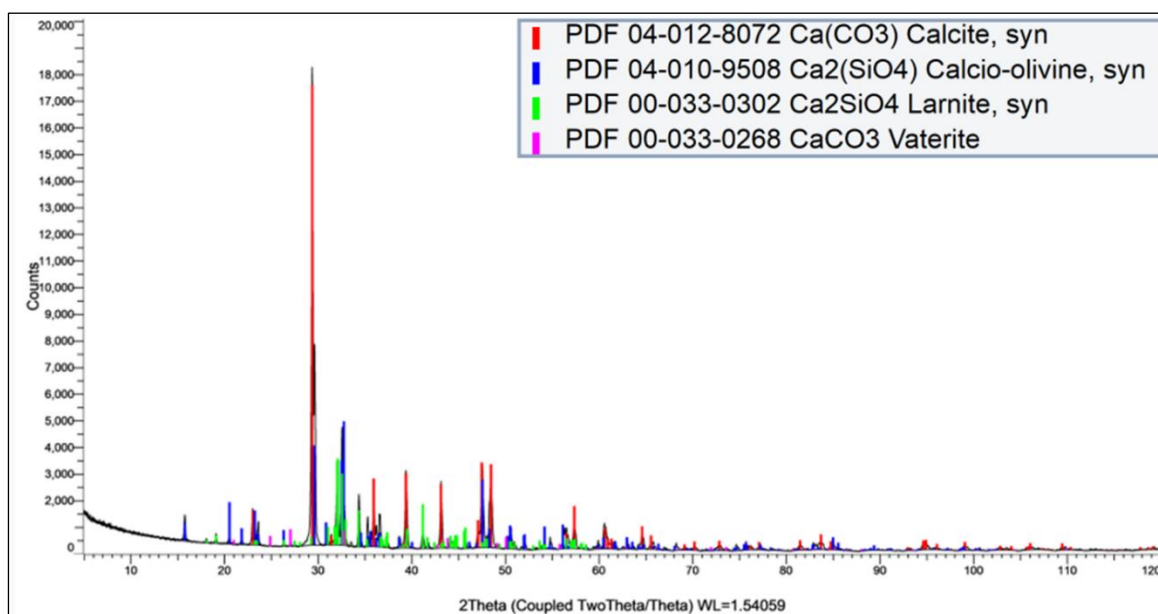
### 6.3.2. Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων (LOI, XRD)

**Ανάλυση LOI:** Τα υπολείμματα που προέκυψαν μετά το πέρας των εκχυλίσεων δοκιμάστηκαν για δοκιμή LOI (Loss On Ignition = απώλεια πύρωσης). Από τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι LOI ανά θερμοκρασία και συγκεντρώθηκαν στον Πίνακα 6.9. Το LOI αντιπροσωπεύει πρακτικά εξ ολοκλήρου τα ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  που δεσμεύθηκαν από το στερεό προς σχηματισμό  $\text{CaCO}_3$  και εκλύθηκαν ως αέριο  $\text{CO}_2$  κατά τη δοκιμή πύρωσης.

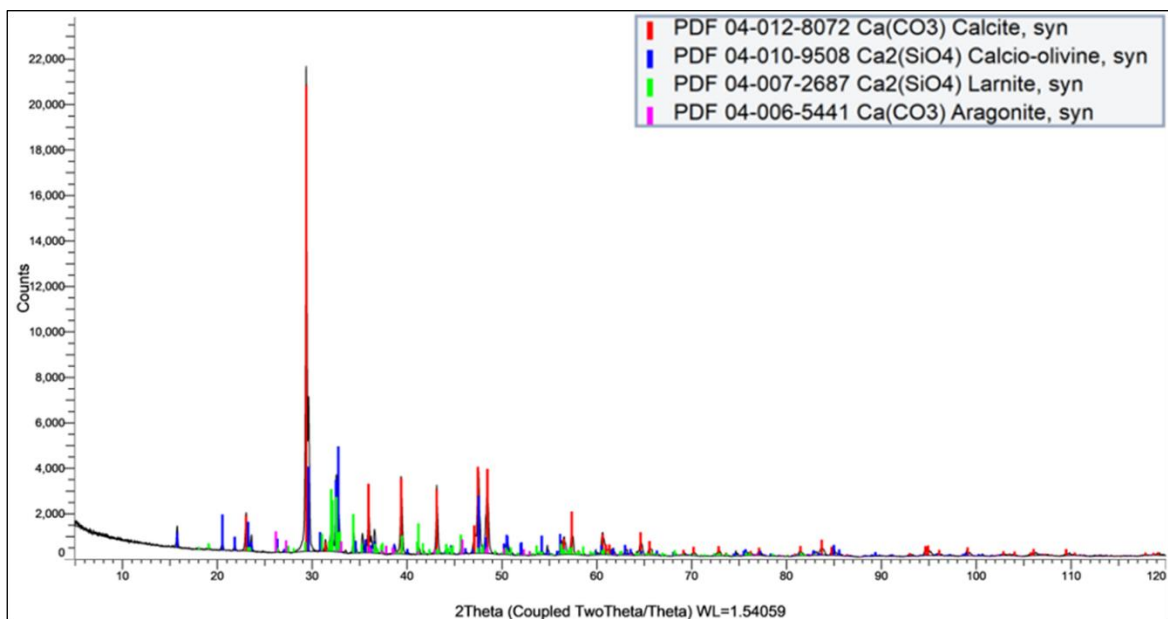
Πίνακας 6.9: Πίνακας με τα αποτελέσματα δοκιμής πύρωσης για τα κατάλοιπα των πειραμάτων εκχύλισης μίγματος  $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$  με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Θερμοκρασία (°C)	LOI (%)
40	22.28
60	26.57
95	33.36

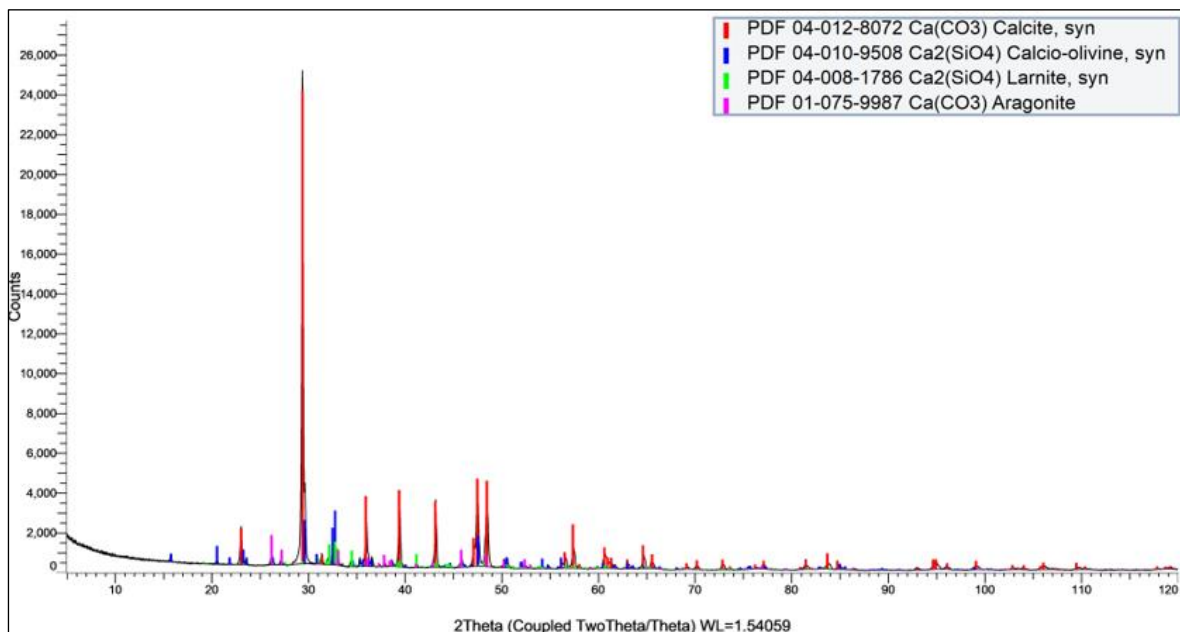
Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD -QXRD) για τα κατάλοιπα για κάθε θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της ποιοτικής κρυσταλλογραφικής ανάλυσης παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.20 -6.22. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής κρυσταλλογραφικής ανάλυσης σε συνδυασμό με την εκτίμηση του βαθμού ενανθράκωσης που επιτεύχθηκε σε κάθε θερμοκρασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10.



Εικόνα 6.20: Διάγραμμα XRD υπολείμματος εκχύλισης του μίγματος  $\beta\text{-}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$  μετά από εκχύλιση με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στους  $40^\circ\text{C}$ .



Εικόνα 6.21: Διάγραμμα XRD υπολείμματος εκχύλισης του β-/γ-C<sub>2</sub>S μετά από εκχύλιση με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 60°C.



Εικόνα 6.22: Διάγραμμα XRD υπολείμματος εκχύλισης του β-/γ-C<sub>2</sub>S μετά από εκχύλιση με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 95°C.

Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα αναλύσεων QXRD των υπολειμμάτων εκχύλισης.

Φάση	Πρώτη ύλη	Υπόλειμμα εκχύλισης 40°C	Υπόλειμμα εκχύλισης 60°C	Υπόλειμμα εκχύλισης 95°C
Calcio-Olivine ( $\gamma$ -C <sub>2</sub> S)	37.50%	26.39%	25.77%	14.10%
Larnite ( $\beta$ -C <sub>2</sub> S)	62.50%	22.38%	13.98%	3.45%
Calcite	0.00%	51.13%	60.08%	73.92%
Aragonite	0.00%	0.00%	0.18%	8.53%
Vaterite	0.00%	0.10%	0.00%	0.00%
Σύνολο	100.00%	100.00%	100.01%	100.00%
Βαθμός Ενανθράκωσης*	0.00%	46.4%	57.5%	76.4%

\*Σύμφωνα με την εξίσωση (3.13) με την οποία έγινε και η αξιολόγηση των ερευνητών ενανθράκωσης στο θεωρητικό μέρος της εργασίας.

Από τα διαγράμματα των ποιοτικών αναλύσεων XRD στις Εικόνες 6.20-6.22 φαίνεται ότι μετά την εκχύλιση υπάρχουν και τα δύο πολύμορφα του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, κανένα τους δεν έχει εκχυλιστεί πλήρως. Παρόλα αυτά οι κορυφές περιθλασης που αφορούν το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (larnite) γίνονται πιο ασθενείς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εκχύλισης σε μεγαλύτερο βαθμό από τις αντίστοιχες του  $\gamma$ -(calcio-olivine).

Οι αλλαγές που προκύπτουν από την άνοδο της θερμοκρασίας αναδεικνύονται από τα αποτελέσματα του QXRD (Πίνακας 6.10). Με την αύξηση της θερμοκρασίας και τα δύο πολύμορφα στο μίγμα εκχυλίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό, παράγοντας παράλληλα και μεγαλύτερη ποσότητα CaCO<sub>3</sub>, εντούτοις όμως το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S φαίνεται να καταναλώνεται με πολύ γρηγορότερο ρυθμό. Μάλιστα, το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ακόμα και στους 40°C έχει μικρότερο ποσοστό συμμετοχής στο αντίστοιχο υπόλειμμα σε σχέση με το αρχικό υλικό κατά 40.12 ποσοστιαίες μονάδες κατά βάρος ενώ η διαφορά αυτή φτάνει τη τιμή 59.05% κ.β. συγκρίνοντας με 95°C.

Ο βαθμός ενανθράκωσης που καταγράφεται στον Πίνακα 6.10 και στη περίπτωση του μίγματος  $\beta$ -C<sub>2</sub>S/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι τιμές του είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Πίνακα 6.5 για το καθαρό  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S σε όλες τις θερμοκρασίες με τη μικρότερη διαφορά να παρατηρείται στους 95°C.

Όσον αφορά στα πολύμορφα του CaCO<sub>3</sub>, αυτό που σχηματίζεται στη μεγαλύτερη ποσότητα σε όλες τις θερμοκρασίες είναι ο ασβεστίτης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στο υπόλειμμα των 95°C το CaCO<sub>3</sub> καταλαμβάνει το 82.5% της συνολικής του μάζας, ως ασβεστίτης και αραγωνίτης. Στην θερμοκρασία των 40°C εμφανίζονται επιπλέον του ασβεστίτη μόνο ίχνη βατερίτη, στους 60°C μόνο ίχνη αραγωνίτη και στους 95°C ελαφρώς μεγαλύτερη ποσότητα αραγωνίτη σε σχέση με τους 60°C. Η πολύ μικρή ποσότητα εμφάνισης βατερίτη και αραγωνίτη αποτελεί ένα κοινό στοιχείο με τις έρευνες ενανθράκωσης για το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 3.4.2.

### 6.3.3. Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της εκχύλισης του μίγματος 62.5% β-37.5% γ-C<sub>2</sub>S προκύπτει ότι ακόμα και με την ύπαρξη σημαντικής ποσότητας γ- στο υλικό μπορούν να παρατηρηθούν σημαντικές διαφορές για τη διάλυση του Si σε σχέση με το καθαρό γ- αλλά και ομοιότητες. Αρχικά, οι κύριες διαφορές έγκεινται στη μειωμένη διάλυση του Si στις εκχυλίσεις του καθαρού γ- της τάξης του 10% στις θερμοκρασίες των 40°C και 60°C και στα πολύμορφα του CaCO<sub>3</sub> που σχηματίζονται στα κατάλοιπα της εκχύλισης ανάλογα με τη θερμοκρασία. Σημαντική όμως παρατήρηση αναδεικνύεται κι η διαφορά στη γρηγορότερη κινητική διάλυση του Si από το β-C<sub>2</sub>S στο μίγμα β-C<sub>2</sub>S/γ-C<sub>2</sub>S σε σχέση με το γ-C<sub>2</sub>S. Το κοινό χαρακτηριστικό σε όλα τα κατάλοιπα ανεξαρτήτως θερμοκρασίας είναι η ποσοτική επικράτεια του ασβεστίτη έναντι των άλλων δύο πολυμόρφων του CaCO<sub>3</sub>. Το γ-C<sub>2</sub>S και το μίγμα β-C<sub>2</sub>S/γ-C<sub>2</sub>S εμφανίζουν αντίστοιχη συμπεριφορά εκχύλισης στους 95°C γεγονός που δηλώνει ότι μετά από κάποια θερμοκρασία η κρυσταλλική δομή διαδραματίζει δευτερεύοντα ρόλο στην εκχύλιση με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ωστόσο, η επίδραση της δομής δεν είναι αμελητέα αφού ο βαθμός ενανθράκωσης του υπολείμματος του μίγματος στους 95°C είναι και πάλι μεγαλύτερος από του καθαρού γ-C<sub>2</sub>S ( κατά 6.3%), παρόλο που η διαφορά αυτή είναι μικρότερη σε σχέση με των άλλων δύο θερμοκρασιών.

Επίσης, παρατηρείται το φαινόμενο καυστικοποίησης του διαλύματος, όπως και με την εκχύλιση του καθαρού γ-C<sub>2</sub>S, με τις συγκεντρώσεις των όρων που την αφορούν να βρίσκονται στον Πίνακα 6.11.

Πίνακας 6.11: Εκτιμώμενη σύσταση PLS, εκφρασμένη ως συγκέντρωση χημικών ειδών και ισοδύναμων νατριούχων ενώσεων.

	Εκτιμώμενες συγκεντρώσεις (g/L) PLS					
	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[Si]	[Na] as Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[Na] as NaOH	[Na] as Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
40°C	33.87	4.58	1.82	25.96	6.19	2.98
60°C	31.94	5.67	2.17	24.47	7.67	3.55
95°C	28.65	7.54	2.44	21.95	10.19	3.99

Συγκρίνοντας τις τιμές του Πίνακα 6.11 με του Πίνακα 6.6 γίνεται φανερό ότι το PLS του μίγματος β-C<sub>2</sub>S/γ-C<sub>2</sub>S έχει καυστικοποιηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας NaOH σε όλες τις θερμοκρασίες. Παράλληλα, φαίνεται να έχει διαλυθεί μεγαλύτερη ποσότητα Si ως Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> και η μικρότερη συγκέντρωση δεσμευμένου Na ως Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> δηλώνει τον μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης του στερεού. Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται ακόμα μια φορά η αυξημένη δραστηριότητα του β-C<sub>2</sub>S σε σχέση με το

$\gamma$ -C<sub>2</sub>S σε υδατικό διάλυμα σόδας ενώ αναδεικνύεται και η μεγαλύτερη επίδραση που έχει στην καυστικοποίηση του διαλύματος.

#### **6.4. Συνολική αποτίμηση αποτελεσμάτων εκχύλισης (προτάσεις για την βελτιστοποίηση της Pedersen)**

Η κατανόηση του πιθανού λόγου για τον οποίο ο Pedersen προτιμούσε τη σύνθεση του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S έναντι του  $\beta$ -C<sub>2</sub>S στην σκωρία που παρασκεύαζε αποτέλεσε την αφορμή για να διεξαχθούν τα πειράματα αυτής της εργασίας. Αν και το φαινόμενο της αυτοκονιοποίησης αποτελεί έναν πρακτικό λόγο, εξ αιτίας της μείωσης του κόστους λειοτρίβησης της σκωρίας, τελικά φαίνεται ότι ο σημαντικότερος λόγος για αυτή την προτίμηση υπήρξε μεταλλουργικός και ήταν μεγαλύτερης βαρύτητας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, στο στάδιο της εκχύλισης, το περιεχόμενο στη σκωρία Si θα πρέπει να εκχυλίζεται σε μικρότερο βαθμό (τουλάχιστον 10% κατά βάρος) όταν περιέχεται στο  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S σε σχέση με το  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Βέβαια, βασική προϋπόθεση για να συμβαίνει αυτό και για να εξασφαλίζεται η ελάχιστη δυνατή συνδιάλυση Si είναι η θερμοκρασία εκχύλισης να είναι χαμηλή, όπως αυτή που είχε επιλεγεί στη βιομηχανική Μέθοδο Pedersen, δηλαδή 40°C. Μάλιστα, η θερμοκρασία αυτή έχει αποδειχθεί κατάλληλη και για την εκχύλιση της αλουμίνας από τις ασβεστοαργλικές σκωρίες σε προηγούμενες μελέτες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ.

Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει καμία απολύτως διαφορά στην εκχύλιση του Si στους 95°C είτε γίνεται με  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S είτε με το μίγμα  $\beta$ -C<sub>2</sub>S/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Και στις δύο περιπτώσεις η διάλυση ήταν υψηλή (~60% w/w). Συμπληρώνοντας, μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι κι ο χρόνος που χρειάζεται να διαλυθεί η ποσότητα του Si που τελικά εκχυλίζεται και για τα δύο πολύμορφα, ο οποίος είναι τα πρώτα 30-90min διεργασίας. Όπως σημειώθηκε και στη ροή του κείμενου, σε αυτό το μικρό χρονικό διάστημα σαφώς παίζει ρόλο και η μεγάλη ειδική επιφάνεια των πρώτων υλών, εξαιτίας του μικρού μεγέθους κόκκου που προκύπτει από την αυτοκονιοποίηση.

Όσον αφορά στα πειράματα εκχύλισης του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S με NaOH η διάλυση του πυριτίου ήταν μικρότερη του 2% γεγονός που αποδεικνύει ότι το αλκαλικό περιβάλλον δεν αποτελεί από μόνο του παράγοντα επαρκή για την εκχύλιση του Si από το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S ακόμα και στην θερμοκρασία των 95°C. Αυτή η πολύ σημαντική παρατήρηση έρχεται να επιβεβαιώσει ότι ο μηχανισμός της εκχύλισης του Si εξαρτάται αποκλειστικά από το μηχανισμό της



ενανθράκωσης και δεν αποδίδεται στην υψηλή διαλυτότητα του Si σε αλκαλικά διαλύματα NaOH.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι και στα δύο συστήματα που εξετάστηκαν ο βαθμός ενανθράκωσης αυξάνει με τη θερμοκρασία και επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά ενανθράκωσης και για τα δύο πολύμορφα του C<sub>2</sub>S σε υψηλές θερμοκρασίες, σημαντικά υψηλότερα από τις μεθόδους ενανθράκωσης με αέριο CO<sub>2(g)</sub>. Αυτό αποδεικνύει ότι ένα δρόμος αλκαλικής ενανθράκωσης των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> είναι εφικτός, ιδιαίτερα για το β-C<sub>2</sub>S.

Ανακεφαλαιώνοντας, από την έρευνα που διεξήχθη αποδεικνύεται ότι η παρουσία του γ-C<sub>2</sub>S στις ασβεστοαργλικές σκωρίες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο Pedersen έχει διπλό όφελος καθώς με το φαινόμενο της αυτοκοκιοποίησης μειώνει τα κόστη λειοτριβήσης της σκωρίας πριν το στάδιο της εκχύλισης και παράλληλα συνεισφέρει στην μείωση της συνδιάλυσης του Si ως ένα όριο. Συνεπώς, προτείνεται να διερευνηθεί τρόπος που θα αποτρέπει την σταθεροποίηση του β-C<sub>2</sub>S εντός της σκωρίας, είτε λόγω της χημικής σταθεροποίησης από την Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είτε της φυσικής λόγω ταχεία ψύξης. Δυστυχώς, όμως, με αυτόν τον τρόπο ο μηχανισμός της συνδιάλυσης του Si και πάλι δεν μπορεί να ανασταλεί πλήρως αλλά μπορεί να περιοριστεί σε σημαντικό βαθμό, επηρεάζοντας και τις συνθήκες ενός πιθανού σταδίου αποπυριτίωσης στην παραγωγική αλυσίδα.

Η επιπλέον πληροφορία που προκύπτει από την έρευνα είναι ότι η θερμοκρασία των 40°C είναι η προτεινόμενη θερμοκρασία για εφαρμογή μεθόδων ανάλογων της Pedersen αφού οδηγεί στην ελάχιστη συνδιάλυση του Si ενώ παράλληλα εκχυλίζεται σχεδόν η μέγιστη ποσότητα Al. Ολοκληρώνοντας, συμπεραίνεται ότι αυτές οι πληροφορίες μπορούν να οδηγήσουν σε νέες έρευνες με πιο πολύπλοκα χημικά συστήματα (εκχύλιση συνθετικών σκωριών παρουσία β ή γ-C<sub>2</sub>S και σύγκριση) σχετικά με την δημιουργία μιας καινούριας μεθόδου βασισμένη σε βελτιστοποιημένες αρχές της μεθόδου Pedersen.

## 7. Συμπεράσματα και Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

### 7.1. Εισαγωγή

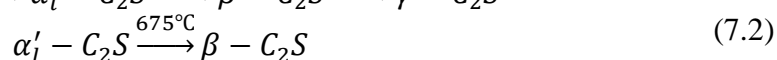
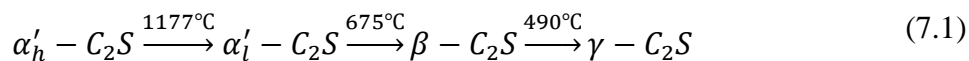
Με την ολοκλήρωση της παρουσίασης της έρευνας που διεξήχθη για αυτή την εργασία μπορούν πλέον να επισημανθούν τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν καθώς επίσης και να προταθούν ερευνητικά θέματα για την αξιοποίησή τους.

### 7.2. Συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από τη παρούσα έρευνα μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες, σύμφωνα και με τη δομή της παρούσας ερευνητικής εργασίας: συμπεράσματα σχετικά με τη σύνθεση των πολυμόρφων του  $C_2S$  και σχετικά με τη εκχύλιση Si από αυτά σε διαλύματα  $Na_2CO_3$ .

#### Συμπεράσματα από πειράματα σύνθεσης πολυμόρφων $C_2S$

1. Η σύνθεση υψηλής καθαρότητας  $C_2S$  καθίσταται δύσκολη λόγω της μικρής περιοχής θερμοδυναμικής του σταθερότητας με βάση τη σύσταση. Συνεπώς πάντα θα πρέπει να αναμένεται παραγωγή μίγματος  $CaO/C_2S$  ή  $C_3S_2/C_2S$ . Στην πρώτη περίπτωση, εξαιτίας της αυτοκονιοποίησης του  $C_2S$ , ο διαχωρισμός με κοσκίνιση αποδείχτηκε ότι είναι εφικτός.
2. Η θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης των πρώτων υλών και ο ρυθμός ψύξης επηρεάζουν τη σταθεροποίηση του  $\beta-C_2S$  ή του  $\gamma-C_2S$  σε συνθήκες περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα επιβεβαιώθηκε ότι, αν η πυροσυσσώματωση λάβει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από  $1177^\circ C$ , τότε η διαδρομή κρυστάλλωσης οδηγεί πάντα στο σχηματισμό  $\gamma-C_2S$  και απαιτούνται χημικοί σταθεροποιητές για να αποφευχθεί ο σχηματισμός (Εξίσωση 7.1). Αν η κατεργασία γίνει σε θερμοκρασία χαμηλότερη από την προαναφερθείσα, τότε καθίσταται δυνατή η σταθεροποίηση του  $\beta-C_2S$  χωρίς τη χρήση χημικών σταθεροποιητών (Εξίσωση 7.2).



### Συμπεράσματα από εκχύλιση των πολυμόρφων του C<sub>2</sub>S σε διαλύματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

1. Το Si διαλύεται από τα β-C<sub>2</sub>S και γ-C<sub>2</sub>S στα πειράματα της παρούσας εργασίας μόνο σε διαλύματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε όλες τις θερμοκρασίες αλλά όχι σε διαλύματα NaOH. Συνεπώς η εκχύλιση του σχετίζεται άμεσα με τη διεργασία της ενανθράκωσης και όχι με τη διαλυτότητα του Si σε αλκαλικά διαλύματα NaOH.
2. Η διάλυση του Si από τα πολύμορφα του C<sub>2</sub>S με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> είναι εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και αυξάνεται με την αύξηση της. Στις συνθήκες που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε μέγιστη διάλυση Si ≈60% w/w στους 95°C και από τα δύο πολύμορφα.
3. Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπέρασμα (1 και 2), η συνδιάλυση του Si μπορεί να περιοριστεί στη μέθοδο Pedersen αλλά δεν μπορεί να αποτραπεί πλήρως.
4. Η βέλτιστη θερμοκρασία για τη μικρότερη διάλυση του Si αναδείχθηκε η τιμή 40°C, η οποία προτιμάται και στη βιομηχανική μέθοδο Pedersen βάσει βιβλιογραφικής έρευνας.
5. Η εκχύλιση του γ-C<sub>2</sub>S με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> οδηγεί σε μικρότερη διάλυση Si έναντι του β-C<sub>2</sub>S σε όλες τις θερμοκρασίες.
6. Τα πολύμορφα του C<sub>2</sub>S κι ιδιαίτερα το β-C<sub>2</sub>S έχουν αυξημένο δυναμικό ενανθράκωσης στους 95°C σε αλκαλικά περιβάλλοντα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, γεγονός που μπορεί να αξιοποιηθεί και να αναδειχθεί μια νέα μέθοδος αποθήκευσης αερίου CO<sub>2</sub>.

### **7.3. Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας**

Τα συμπεράσματα της έρευνας αυτής αναδεικνύουν νέα θέματα τα οποία μπορούν να ερευνηθούν και σε αυτή την ενότητα προτείνονται μερικά από αυτά. Πιο αναλυτικά:

1. Μέτρηση του pH των διαλυμάτων εκχύλισης αυτής της μελέτης με σκοπό την ανάλυση του μηχανισμού καυστικοποίησης το χημικού συστήματος C<sub>2</sub>S-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
2. Μέτρηση του πορώδους των υπολειμμάτων της εκχύλισης για να επιβεβαιωθεί ότι το παραγόμενο από το β-C<sub>2</sub>S ανθρακικό ασβέστιο έχει μεγαλύτερο πορώδες από το αντίστοιχο που παράγεται από το γ-C<sub>2</sub>S, όπως αναφέρετε και στη βιβλιογραφία της ενανθράκωσης με αέριο CO<sub>2</sub>.
3. Σύνθεση μεγαλύτερης καθαρότητας β-C<sub>2</sub>S και επανάληψη των πειραμάτων εκχύλισης με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στις ίδιες συνθήκες.
4. Μελέτη της εκχύλισης σκωριών αντίστοιχες της μεθόδου Pedersen στη θερμοκρασία των 40°C, στις συνθήκες που έχουν αναδείξει οι μελέτες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.
5. Μελέτη για τη σύνθεση σκωρίας με σκοπό την αποτροπή σταθεροποίησης του β-C<sub>2</sub>S.

## 8. Βιβλιογραφία

- [1] "Calcio-olivine." Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-9574.html> (accessed 10.05.2023).
- [2] Y. J. Kim, I. Nettleship, and W. M. Kriven, "Phase Transformations in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 9, pp. 2407-2419, 1992, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05593.x>.
- [3] Ε. Γεωργαλά, "ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΑΣΒΕΣΤΟΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΣΚΩΡΙΩΝ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ," Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2021.
- [4] O. A. Jimoh, K. S. Ariffin, H. B. Hussin, and A. E. Temitope, "Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review," *Carbonates and Evaporites*, vol. 33, no. 2, pp. 331-346, 2018/06/01 2018, doi: 10.1007/s13146-017-0341-x.
- [5] W. Ashraf and J. Olek, "Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials," *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 13, pp. 6173-6191, 2016/07/01 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9909-4.
- [6] S. Liu, J. Wang, H. Zhang, X. Guan, M. Qiu, and Z. Dou, "Microstructure of  $\beta$ -Dicalcium Silicate after Accelerated Carbonation," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 34, no. 1, pp. 122-126, 2019/02/01 2019, doi: 10.1007/s11595-019-2024-z.
- [7] Y. Tan, Z. Liu, and F. Wang, "Effect of temperature on the carbonation behavior of  $\gamma$ -C2S compacts," *Cement and Concrete Composites*, vol. 133, p. 104652, 2022/10/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104652>.
- [8] D. Wang, Y. Fang, Y. Zhang, and J. Chang, "Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of  $\beta$ -C2S," *Journal of CO2 Utilization*, vol. 34, pp. 149-162, 2019/12/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.005>.
- [9] H. U. Sverdrup, K. V. Ragnarsdottir, and D. Koca, "Aluminium for the future: Modelling the global production, market supply, demand, price and long term development of the global reserves," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 103, pp. 139-154, 2015/10/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.06.008>.
- [10] IEA. "Aluminium." <https://www.iea.org/energy-system/industry/aluminium#tracking> (accessed 27/12/2023).
- [11] D. Brough and H. Jouhara, "The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery," *International Journal of Thermofluids*, vol. 1-2, p. 100007, 2020/02/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2019.100007>.
- [12] F. M. Meyer, "Availability of Bauxite Reserves," *Natural Resources Research*, vol. 13, no. 3, pp. 161-172, 2004/09/01 2004, doi: 10.1023/B:NARR.0000046918.50121.2e.
- [13] C. European, I. E. Directorate-General for Internal Market, Smes, M. Grohol, and C. Veeh, *Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report*. Publications Office of the European Union, 2023.
- [14] N. T. Nassar and S. M. Fortier, "Methodology and technical input for the 2021 review and revision of the U.S. Critical Minerals List," in "Open-File Report," Reston, VA, Report 2021-1045, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.usgs.gov/publication/ofr20211045>

- [15] Canada. Natural Resources Canada, issuing body. (2022). ISBN 978-0-660-46339-1, *The Canadian critical minerals strategy, from exploration to recycling : powering the green and digital economy for Canada and the world*. [Online] Available: <https://www.canada.ca/content/dam/nrcan-rncan/site/critical-minerals/Critical-minerals-strategyDec09.pdf>
- [16] G. Liu, C. E. Bangs, and D. B. Müller, "Stock dynamics and emission pathways of the global aluminium cycle," *Nature Climate Change*, vol. 3, no. 4, pp. 338-342, 2013/04/01 2013, doi: 10.1038/nclimate1698.
- [17] H. Pöllmann, "Calcium Aluminate Cements – Raw Materials, Differences, Hydration and Properties," *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 74, no. 1, pp. 1-82, 2012, doi: 10.2138/rmg.2012.74.1.
- [18] B. Hallstedl, "Assessment of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 1, pp. 15-23, 1990, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05083.x>.
- [19] D. A. Jerebtsov and G. G. Mikhailov, "Phase diagram of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system," *Ceramics International*, vol. 27, no. 1, pp. 25-28, 2001/01/01/ 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7).
- [20] M. Vafeias, A. Bempelou, E. Georgala, P. Davris, E. Balomenos, and D. Panias, "Leaching of Ca-Rich Slags Produced from Reductive Smelting of Bauxite Residue with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Solutions for Alumina Extraction: Lab and Pilot Scale Experiments," *Minerals*, vol. 11, no. 8, p. 896, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/8/896>.
- [21] K. S. Chou and G. Burnet, "Formation of calcium aluminates in the lime-sinter process part II. Kinetic study," *Cement and Concrete Research*, vol. 11, no. 2, pp. 167-174, 1981/03/01/ 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90056-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90056-9).
- [22] T. P. Hignett, "PILOT PLANTS: Production of Alumina from Clay by a Modified Pedersen Process," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 39, no. 8, pp. 1052-1060, 1947/08/01 1947, doi: 10.1021/ie50452a028.
- [23] H. Pedersen, ""Improved Process for the Production of Iron from Ores", Patent GB232930A Patent Appl. GB692125A," United Kingdom, 1926. [Online]. Available: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/019904929/publication/GB232930A?q=pn%3DGB232930A>
- [24] H. Pedersen, ""Process for the Manufacture of Aluminium Oxide," United Kingdom Patent GB252399A Patent Appl. GB1308626A," United Kingdom, 1927.
- [25] J. Miller and A. Irgens, "Alumina Production by the Pedersen Process — History and Future," in *Essential Readings in Light Metals: Volume 1 Alumina and Bauxite*, D. Donaldson and B. E. Raahauge Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 977-982.
- [26] K. Nielsen, "The Pedersen Process - A old process in a new light," *Erzmetall*, vol. 31, no. 11, pp. 523-525, 1978.
- [27] L. F. K. Barr, "Alumina production from andalusite by the Pedersen process," *Institution of Mining and Metallurgy*, 1977.
- [28] E. Georgala, M. Vafeias, A. Bempelou, E. Balomenos, and D. Panias, "Aluminium extraction from a calcium aluminate slag using sodium carbonate based on the critical examination of the patented industrial Pedersen process," *Hydrometallurgy*, vol. 222, p. 106188, 2023/10/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106188>.
- [29] M. I. H. a. D. I. Nickelsen, ""Verfahren zur Herstellung von kieselsäurearmem Natriumaluminat aus technischen Kalkaluminaten," Switzerland Patent CH252527A

Patent Appl. CH252527DA," 1948.

- [30] F. I. Azof, M. Vafeias, D. Panias, and J. Safarian, "The leachability of a ternary CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag produced from smelting-reduction of low-grade bauxite for alumina recovery," *Hydrometallurgy*, vol. 191, p. 105184, 2020/01/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105184>.
- [31] H.-l. Sun, B. Wang, J.-x. Zhang, S.-f. Zong, and J.-j. Liu, "Secondary reaction mechanism of leaching process of calcium aluminate slag," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, no. 4, pp. 1334-1340, 2015/04/01/ 2015, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63732-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63732-3).
- [32] A. Lazou *et al.*, "High Temperature Treatment of Selected Iron Rich Bauxite Ores to Produce Calcium Aluminate Slags," *Materials Proceedings*, vol. 5, no. 1, p. 36, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2673-4605/5/1/36>.
- [33] F. I. Azof, L. Kolbeinsen, and J. Safarian, "Characteristics of Calcium-Aluminate Slags and Pig Iron Produced from Smelting-Reduction of Low-Grade Bauxites," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 49, no. 5, pp. 2400-2420, 2018/10/01 2018, doi: 10.1007/s11663-018-1353-1.
- [34] M. Cantaluppi *et al.*, "An insight on the effect of sodium and silicon on microstructure and crystallography of high alumina cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 148, p. 106533, 2021/10/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106533>.
- [35] K. Khan *et al.*, "Single step synthesis of highly conductive room-temperature stable cation-substituted mayenite electride target and thin film," *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 4967, 2019/03/21 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41512-7.
- [36] M. I. Bertoni, T. O. Mason, J. E. Medvedeva, Y. Wang, A. J. Freeman, and K. R. Poeppelmeier, "Enhanced electronic conductivity in Si-substituted calcium aluminate," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 11, 2007, doi: 10.1063/1.2817605.
- [37] J. Huang, L. Valenzano, and G. Sant, "Framework and Channel Modifications in Mayenite (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanocages By Cationic Doping," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 13, pp. 4731-4741, 2015/07/14 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01360.
- [38] F. I. Azof, K. Tang, J. You, and J. Safarian, "Synthesis and Characterization of 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags: The Effects of Impurities and Atmospheres on the Phase Relations," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 51, no. 6, pp. 2689-2710, 2020/12/01 2020, doi: 10.1007/s11663-020-01969-8.
- [39] B. Chen, X. Li, and G. Liu, "Behavior of SiO<sub>2</sub> in the leaching process of alumina clinker with high concentration," *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, vol. 15, no. 5, pp. 538-542, 2008/10/01/ 2008, doi: [https://doi.org/10.1016/S1005-8850\(08\)60101-2](https://doi.org/10.1016/S1005-8850(08)60101-2).
- [40] L. Zeng and Z. Li, "Solubility of dicalcium silicate in the NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions: Determination and prediction," *Hydrometallurgy*, vol. 147-148, pp. 127-133, 2014/08/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.007>.
- [41] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [42] C. J. Chan, W. M. Kriven, and J. F. Young, "Physical Stabilization of the β→γ Transformation in Dicalcium Silicate," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 6, pp. 1621-1627, 1992, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04234.x>.

- [43] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-wye, and E. R. Segnit, "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases," 1995.
- [44] H. O'Daniel and L. Tscheischwili, "Zur Struktur von  $\gamma$  - Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 104, no. 1-6, pp. 124-141, 1942, doi: doi:10.1524/zkri.1942.104.1.124.
- [45] S. Udagawa, K. Urabe, M. Natsume, and T. Yano, "Refinement of the crystal structure of  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, no. 2, pp. 139-144, 1980/03/01/ 1980, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90070-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90070-8).
- [46] "Larnite." Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-2333.html&lang=en> (accessed 10.05.2023).
- [47] K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, "Redetermination of the structure of  $\beta$ -dicalcium silicate," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 33, no. 6, pp. 1696-1700, 1977, doi: <https://doi.org/10.1107/S0567740877006918>.
- [48] C. Midgley, "The crystal structure of [beta] dicalcium silicate," *Acta Crystallographica*, vol. 5, no. 3, pp. 307-312, 1952, doi: doi:10.1107/S0365110X52000964.
- [49] Y. Pontikes, P. Jones, D. Geysen, and B. Blanpain, "Options to Prevent Dicalcium Silicate-Driven Disintegration of Stainless Steel Slags," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 55, pp. 1167-1172, 12/01 2010, doi: 10.2478/v10172-010-0020-6.
- [50] Y. Pontikes, Jones, P., Geysen, D., & Blanpain, B., "Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 55, 2010. [Online]. Available: [http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmetal.element.oai-journals-pan-pl-85205/c/oai-journals-pan-pl-85205\\_full-text\\_10172\\_20Volume55\\_20Issue1-20\\_20paper.pdf](http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmetal.element.oai-journals-pan-pl-85205/c/oai-journals-pan-pl-85205_full-text_10172_20Volume55_20Issue1-20_20paper.pdf).
- [51] X. Zhang *et al.*, "A Novel "Two-Step"  $\gamma \rightarrow \alpha'L \rightarrow \beta$  Phase Transformation Method for Dicalcium Silicate in AOD Slag for Improving Hydration Activity," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 54, no. 2, pp. 712-733, 2023/04/01 2023, doi: 10.1007/s11663-023-02720-9.
- [52] M. Tantawy, "Low Temperature Synthesis of Belite Cement from White Sand and Lime," *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, vol. 3, pp. 1351-1355, 10/01 2014.
- [53] V. Psycharis, M. Chatzigeorgiou, D. Koumpouri, M. Beazi-Katsioti, and M. Katsiotis, "Structure&ndash;Superstructure Inter-Relations in Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Belite Phase," *Crystals*, vol. 12, no. 12, p. 1692, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4352/12/12/1692>.
- [54] S. Ravaszová and K. Dvořák, "The Influence of Cooling Process on the Formation of Dicalcium Silicate," *Solid State Phenomena*, vol. 296, pp. 41-46, 2019, doi: 10.4028/[www.scientific.net/SSP.296.41](http://www.scientific.net/SSP.296.41).
- [55] A. Cuesta, M. A. G. Aranda, J. Sanz, Á. G. de la Torre, and E. R. Losilla, "Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium," *Dalton Transactions*, 10.1039/C3DT52194J vol. 43, no. 5, pp. 2176-2182, 2014, doi: 10.1039/C3DT52194J.
- [56] M. Zhao, "Quantitative Control of C<sub>2</sub>S Crystal Transformation," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 121-126, pp. 311-315, 2012, doi: 10.4028/[www.scientific.net/AMM.121-126.311](http://www.scientific.net/AMM.121-126.311).
- [57] D. K. SMITH, A. J. MAJUMDAR, and F. ORDWAY, "Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate," *Journal of the American Ceramic Society*, vol.

- 44, no. 8, pp. 405-411, 1961, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15472.x>.
- [58] C. Remy, B. Reynard, and M. Madon, "Raman Spectroscopic Investigations of Dicalcium Silicate: Polymorphs and High-Temperature Phase Transformations," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 413-423, 2005.
- [59] Y.-T. Chang, J. Kung, and H. Hsu, "Phase transformation upon cooling path in Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Possible geological implication," April 01, 2016, 2016. [Online]. Available: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016EGUGA..1812971C>.
- [60] "Erratum," *Energy Science & Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 232-232, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/ese3.122>.
- [61] D. R. Sadoway, "Toward new technologies for the production of lithium," *JOM*, vol. 50, no. 5, pp. 24-26, 1998/05/01 1998, doi: 10.1007/s11837-998-0027-x.
- [62] Neeraj and S. Yadav, "Carbon storage by mineral carbonation and industrial applications of CO<sub>2</sub>," *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, pp. 494-500, 2020/01/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.03.005>.
- [63] T. E. P. A. T. C. O. T. E. UNION, "DIRECTIVE 2009/31/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL  
of 23 April 2009  
on the geological storage of carbon dioxide and amending Council Directive 85/337/EEC, European Parliament and Council Directives 2000/60/EC, 2001/80/EC, 2004/35/EC, 2006/12/EC, 2008/1/EC and Regulation (EC) No 1013/2006," *Official Journal of the European Union*, 2009.
- [64] C. J. GOODBRAKE, J. F. YOUNG, and R. L. BERGER, "Reaction of Hydraulic Calcium Silicates with Carbon Dioxide and Water," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 62, no. 9-10, pp. 488-491, 1979, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19112.x>.
- [65] W. Ashraf, J. Olek, and N. Tian, "Multiscale characterization of carbonated wollastonite paste and application of homogenization schemes to predict its effective elastic modulus," *Cement and Concrete Composites*, vol. 72, pp. 284-298, 2016/09/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.023>.
- [66] Y. Fang, Z. Liu, Q. Wang, Y. Zhang, M. Zhang, and Q. Wang, "Strength Development and Products Evolution of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and  $\gamma$ -C<sub>3</sub>S Induced by Accelerated Carbonation Curing," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 35, no. 6, pp. 1053-1060, 2020/12/01 2020, doi: 10.1007/s11595-020-2355-9.
- [67] W. J. J. Huijgen and R. N. J. Comans, "Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review," 2003.
- [68] Z. Chen, Y. Lee, H. Cho, H. Lee, and S. Lim, "Improvement in Carbonation Resistance of Portland Cement Mortar Incorporating  $\gamma$ -Dicalcium Silicate," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2019, p. 9856734, 2019/08/05 2019, doi: 10.1155/2019/9856734.
- [69] "Aragonite." Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-307.html> (accessed 28.05.2023).
- [70] "Calcite." Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-859.html> (accessed 28.05.2023).
- [71] "Vaterite." Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-4161.html> (accessed 28.05.2023).
- [72] Θ. Σ. Σ., *ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ*, 4th ed. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: Γραφικές Τέχνες « Μέλισσα», 2013.



- [73] S. R. Kamhi, "On the structure of vaterite  $\text{CaCO}_3$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 16, no. 8, pp. 770-772, 1963, doi: <https://doi.org/10.1107/S0365110X63002000>.
- [74] J.-W. Ahn, J.-H. Kim, H.-S. Park, J.-A. Kim, C. Han, and H. Kim, "Synthesis of single phase aragonite precipitated calcium carbonate in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaOH}$  reaction system," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, no. 6, pp. 852-856, 2005/11/01 2005, doi: 10.1007/BF02705664.
- [75] H. Konno, Y. Nanri, and M. Kitamura, "Crystallization of aragonite in the causticizing reaction," *Powder Technology*, vol. 123, no. 1, pp. 33-39, 2002/02/18/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00424-7](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00424-7).
- [76] H. Konno, Y. Nanri, and M. Kitamura, "Effect of  $\text{NaOH}$  on aragonite precipitation in batch and continuous crystallization in causticizing reaction," *Powder Technology*, vol. 129, no. 1, pp. 15-21, 2003/01/08/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00275-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00275-9).
- [77] J.-H. Kim, J.-W. Ahn, H.-S. Park, and C.-H. Park, "Synthesis Peculiarity of the Precipitated Calcium Carbonate Polymorphs Following Variation of Supersaturation in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Reaction System," *Geosystem Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 95-102, 2004/12/01 2004, doi: 10.1080/12269328.2004.10541227.
- [78] W. Ashraf, J. Olek, and V. Atakan, *A Comparative Study of the Reactivity of Calcium Silicates during Hydration and Carbonation Reactions*. 2015.