



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΣΒΕΣΤΗ**  
**ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ ΕΨΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ**  
**ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Πέτρος Χ. Βενετσάνοπουλος**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**  
**Σ. ΤΣΙΜΑΣ**  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012



Η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να έχει την παρούσα μορφή χωρίς την συμβολή πολλών επιστημόνων. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Σ. Τσίμα που μου εμπιστεύτηκε την εργασία αυτή. Για το αναλυτικό και κριτικό διάβασμα του κειμένου στην αρχική και την τελική του μορφή και για τις παρατηρήσεις του επί της οργάνωσης της ύλης, παραλήψεων και ορολογίας.

Ευχαριστώ επίσης τον φίλο και υποψήφιο διδάκτορα Γ. Λεοντακιανάκο για την καθοδήγησή του σε όλη την διάρκεια της εργασίας. Για τον χρόνο που διέθεσε και την υπομονή που έδειξε ώστε να καταλάβω όλες τις δύσκολες πτυχές του θέματος καθώς και για τα γενικά ερωτήματα που μου έθεσε κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Οι παρατηρήσεις του σε όλη την διάρκεια της εργασίας υπήρξαν καθοριστικές. Όλα αυτά τον καθιστούν ένα μεγάλο επιστήμονα, που εκτός από πολλές γνώσεις έχει και εξαιρετική μεταδοτικότητα.

Δεν θα παραλείψω επίσης στις ευχαριστίες μου την υποψήφια διδάκτορα Μ. Ζερβάκη για την βοήθειά της στην ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD καθώς επίσης και όλους τους υποψήφιους διδάκτορες που βρίσκονταν καθημερινά μέσα στο εργαστήριο και είχαν όλη την καλή διάθεση να με βοηθήσουν σε όποια απορία μπορεί να προέκυπτε κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον αδερφό μου για την πολύτιμη συμβολή του στην επιμέλεια και διόρθωση αυτής της εργασίας καθώς και τον καθοριστικό του ρόλο για την λειτουργία του προγράμματος δραστηκότητας με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την μητέρα μου για το κουράγιο που μου έδωσε και μου δίνει καθημερινά, το οποίο είναι βασικότατο στοιχείο της ολοκλήρωσης των στόχων μου.

Η εργασία αυτή συντάχθηκε κατά την διάρκεια των σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και έχει τίτλο: **Διερεύνηση της δραστικότητας ασβέστη προερχομένου από έψηση διαφόρων ανθρακικών πετρωμάτων.**

Οι εργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ Τομέας Χημικών Επιστημών.

Η εργασία χωρίζεται σε τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος (θεωρητικό), παρατίθενται οι απαραίτητες - βασικές γνώσεις επάνω στις έννοιες των ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστόλιθος-δολομίτης-μάρμαρα) και του ασβέστη. Στο δεύτερο μέρος (πειραματικό), περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και τα αποτελέσματα. Στο τρίτο μέρος διατυπώνονται τα συμπεράσματα.

Το θεωρητικό μέρος αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο αναλύονται τα χαρακτηριστικά των ανθρακικών πετρωμάτων και τα κυριότερα είδη ταξινόμησης. Στο δεύτερο κεφαλαίο γίνεται μια εισαγωγή στην έννοια του ασβέστη. Σε γενικές γραμμές διατυπώθηκαν οι ιδιότητές του, ο τρόπος παρασκευής και οι προδιαγραφές του. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύεται η θεωρία της ασβεστοποίησης. Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί την καρδιά του θεωρητικού μέρους. Ουσιαστικά είναι η θεωρητική βάση για να διατυπωθούν τα κριτήρια καταλληλότητας των ασβεστόλιθων. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται και αναλύεται ο όρος δραστικότητα (reactivity) ο οποίος παίζει και αυτός καθοριστικό ρόλο στην καταλληλότητα του ασβεστόλιθου για δομικές χρήσεις κυρίως.

Το πειραματικό μέρος αποτελείται από έξι κεφάλαια. Στην αρχή παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής των πειραμάτων και αναλύονται οι λόγοι για τους οποίους γίνεται η

διπλωματική εργασία. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η δομή του πειραματικού μέρους, η επιλογή των δειγμάτων και ο διαχωρισμός των τριών φάσεων του συγκεκριμένου μέρους. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των ανθρακικών πετρωμάτων. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία έψησης του ασβεστόλιθου και η παραγωγή ασβέστη. Στο πέμπτο κεφάλαιο μελετάται ο ασβέστης και η δραστηρότητά του. Στο έκτο κεφάλαιο περιλαμβάνεται η συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τέλος, υπάρχει ένα κεφάλαιο στο οποίο διατυπώνονται συμπεράσματα και γίνονται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	iii
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	vii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	3
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	5
A1. Ανθρακικά πετρώματα.....	7
A.1.1 Ορυκτολογία .....	7
A.1.2 Προέλευση .....	10
A.1.3 Ταξινόμηση.....	11
A.1.4 Μεταφορά .....	16
A.1.5 Προδιαγραφές .....	16
A.1.6 Μάρμαρα.....	18
A.1.7 Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου .....	25
A2. Ασβέστης .....	29
A.2.1 Προέλευση .....	29
A.2.2 Παρασκευή.....	30
A.2.3 Μεταφορά – Εμπόριο.....	35
A.2.4 Είδη ασβέστη και ιδιότητές τους .....	35
A.2.5 Σβήσιμο ασβέστη .....	36
A.2.6 Κατηγορίες υδρασβέστου .....	40
A.2.7 Ιδιότητες υδρασβέστου .....	41
A.2.8 Είδη και χρήσεις υδρασβέστου .....	42
A.2.9 Προδιαγραφές ασβέστη. Απαιτήσεις ποιότητας .....	43
A3. Η θεωρία της ασβεστοποιήσεως.....	47

A4. Δραστικότητα.....	55
A.4.1 Μέθοδοι υπολογισμού δραστικότητας.....	55
A.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την δραστικότητα .....	56
A.4.3 Η παράμετρος $R_{DIN}$ ως εργαλείο ποιοτικού ελέγχου του ασβέστη.....	57
A.4.4 Πειραματική εφαρμογή της παραμέτρου $R_{DIN}$ .....	59
A.4.5 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων σύμφωνα με την Γερμανική διαδικασία DIN .....	60
 B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	 65
B1. Σκοπός πειραματικού μέρους.....	67
B.1.1 Τοποθέτηση του θέματος .....	67
B2. Δομή πειραματικού μέρους.....	71
B.2.1 Επιλογή των δειγμάτων.....	71
B.2.2 Φάσεις του πειραματικού μέρους.....	71
B.2.3 Επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων .....	73
B.2.4 Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διαδικασίας.....	74
B3. Μελέτη και χαρακτηρισμός ανθρακικών πετρωμάτων.....	75
B.3.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα .....	75
B.3.2 Φασματοσκοπία εκπομπής με διέγερση πλάσματος (ICP – AES).....	77
B.3.2.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου .....	77
B.3.2.1.1 Αρχή της μεθόδου .....	77
B.3.2.1.2 Πορεία ανάλυσης .....	77
B.3.2.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης και παρατηρήσεις.....	80
B.3.3 Προσδιορισμός ορυκτών με περίθλαση ακτίνων X (XRD) .....	82
B.3.3.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου .....	82
B.3.3.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης και παρατηρήσεις .....	83
B.3.4 Μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) .....	84
B.3.4.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου .....	84
B.3.4.2 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις .....	87
B.3.5 Μελέτη των δειγμάτων με πολωτικό μικροσκόπιο .....	96
B.3.5.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου .....	96



B.3.5.2 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις .....	99
B.3.5.2.1 Προσδιορισμός μέσου και μέγιστου μεγέθους κόκκων .....	104
B4. Έψηση ασβεστολίθου και παραγωγή ασβέστη .....	105
B.4.1 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις .....	109
B5. Μελέτη του ασβέστη .....	111
B.5.1 Προσδιορισμός CaO και MgO .....	111
B.5.2 Προσδιορισμός ορυκτών με περιθλάση ακτίνων X (XRD) .....	114
B.5.3 Δραστικότητα ασβέστη .....	116
B.5.3.1 Πειραματική διάταξη .....	116
B.5.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	119
B.5.3.3 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις .....	123
B.5.3.4 Πρώτος τρόπος υπολογισμού δραστικότητας .....	123
B.5.3.5 Δεύτερος τρόπος υπολογισμού δραστικότητας.....	125
B.6. Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων .....	129
B.6.1 Διαγράμματα reactivity .....	129
B.6.2 Διαγράμματα reactivity – ( CaO + MgO ) lime .....	134
B.6.3 Διαγράμματα reactivity – ( MgO ) lime.....	135
B.6.4 Διαγράμματα reactivity – θερμοκρασία έψησης.....	136
B.6.5 Κριτική επί των αποτελεσμάτων δραστικότητας.....	137
Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	141
Γ.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα .....	142
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	I
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	VII
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β .....	XI
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ .....	XIX
ΛΕΞΙΚΟ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΑΓΓΛΙΚΩΝ ΟΡΩΝ .....	XXV

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	XXVII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	XXXI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	XXXIII
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	XXXV

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετάται η διερεύνηση της δραστηριότητας ασβέστη προερχομένου από έψηση διαφόρων ανθρακικών πετρωμάτων. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά ανθρακικά πετρώματα (L1, L2, L7 και L8). Τα δύο από αυτά ήταν μάρμαρα ( L1, L2) και τα άλλα δύο ασβεστόλιθοι (L7, L8). Προσπαθήσαμε μέσα από μια σειρά πειραμάτων, με βασικό κριτήριο την δραστηριότητα των συγκεκριμένων δειγμάτων να καταλήξουμε ποιο από τα παραπάνω δείγματα θα μας δώσει καλής ποιότητας ασβέστη (για δομική κυρίως χρήση). Μετά από την μελέτη των τεσσάρων ανθρακικών πετρωμάτων έγινε μια προσπάθεια να διατυπωθούν κάποια γενικά κριτήρια για την ποιότητά τους. Και τα τέσσερα δείγματά μας είχαν μέγεθος 1.6 – 2 cm. Για το δείγμα L8 έγινε θραύση σε κλάσμα 3 mm ( μικρά τεμάχια ) και άλλο ένα θραύσμα 5 – 6 cm ( μεγάλα τεμάχια ) και μελετήθηκε η δραστηριότητα μόνο στη θερμοκρασία των 1050° C έτσι ώστε να έχουμε μια ένδειξη της επίπτωσης και του μεγέθους του ασβεστολίθου στη δραστηριότητα.

Οι ασβεστόλιθοι υπέστησαν μια σειρά πειραμάτων. Αρχικά έγινε χημική ανάλυση με την μέθοδο φασματοσκοπία εκπομπής με διέγερση πλάσματος (ICP- AES). Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν τα ορυκτά με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD), μελετήθηκαν σε ηλεκτρονικό (SEM) και πολωτικό μικροσκόπιο. Κατόπιν έγιναν εψήσεις (σε εργαστηριακό φούρνο THERMOWATT) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (900 °C, 1050 °C και 1200 °C) και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (2 h). Προέκυψαν 14 είδη ασβέστη. Σε κάθε είδος υπολογίστηκε η δραστηριότητα, η χημική του σύσταση και η ορυκτολογική σύσταση.

Με βάση τα πειραματικά μας αποτελέσματα καταλήγουμε ότι το δείγμα Q2 στους 1050° C έχει την μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με όλα τα άλλα δείγματα στις τρεις θερμοκρασίες. Ενώ αντίστοιχα το Q8 στους 900° C έχει την μικρότερη δραστηριότητα.

Είναι φανερό ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία έψησης, αυξάνει και η δραστικότητα μέχρι τους 1050° C. Για το δείγμα Q8 το οποίο μελετήσαμε την δραστικότητά του σε σχέση και με το μέγεθος ( μικρό – μεγάλο θραύσμα ) στην θερμοκρασία των 1050° C καταλήξαμε στο ότι την μεγαλύτερη δραστικότητα έχει το μεγαλύτερο μέγεθος, την μικρότερη δραστικότητα έχει το ενδιάμεσο μέγεθος και την ενδιάμεση δραστικότητα έχει το μικρότερο μέγεθος. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι τα δείγματα L1 και L7 είναι εκτός προδιαγραφών λόγω της πλούσιας περιεκτικότητάς τους σε οξείδιο του μαγνησίου ( MgO ). Σε αντίθεση με τα δείγματα L2 και L8 τα οποία είναι εντός προδιαγραφών και μπορούν να μας δώσουν ασβέστη καλής ποιότητας για δομική χρήση.

## ABSTRACT

In this particular paper is studied the investigation of reactivity of lime deriving from the baking of various carbonic rocks. Four different carbonic rocks (L1, L2, L7 and L8) were used for the study. Two of them were marbles (L1, L2) while the other two were limestones (L7, L8). We tried, out of a full spate of experiments and with our basic criterion being the reactivity of particular samples, to determine which of the above samples would give us good quality lime (mainly for structural use). After studying the four carbonic rocks, great effort was made to draw up a general set of criteria for determining their quality. All our four samples had a size 1.6 – 2 cm. For the sample L8, there was a fracture at a fraction of 3 mm (small items) and another splinter of 5 – 6 cm (big items) while the reactivity was studied only at the temperature of 1050° C so as to give us a clue of the impact and size of limestone in its reactivity.

The limestones underwent a series of experiments. Initially, there was a breakdown of the chemical elements with the method of emission spectroscopy with plasma excitation (ICP- AES). Afterwards were determined the minerals using the method of perithlasis beams H (XRD) and were studied under the electronic (SEM) and polarized microscope. Then, bakings were conducted (in a THERMOWATT laboratorial oven) at three different temperatures (900 °C, 1050 °C and 1200 °C) and within the specific time space of 2 h. This process resulted in 14 types of lime whose reactivity, chemical and mineral constitution were calculated.

On the basis of our experimental results, we have come to the conclusion that sample Q2 at 1050° C has the highest reactivity compared to all other samples at all three temperatures. While respectively the Q8 at 900° C shows the lowest reactivity. It is obvious that the more we increase the baking temperature, the higher is the lime's reactivity at 1050°C. Now as regards sample Q8 whose reactivity was studied in relation to its size (big or small fracture) a1050° C, we have come to the conclusion that the

biggest size has the greatest reactivity with the intermediate size yielding the lowest reactivity. The smallest size, on the other hand, presents an intermediate reactivity. Finally, it should be noted that the samples L1 and L7 do not come within the specifications due to their rich MgO content. On the contrary, the L2 & L8 samples are within the specifications and yield good quality lime for structural use.

**A****ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

**A1** Ανθρακικά πετρώματα (Ασβεστόλιθος – Δολομίτης)

**A2** Ασβέστης

**A3** Η θεωρία της ασβεστοποίησης

**A4** Δραστικότητα





## **A1 Ανθρακικά πετρώματα (Ασβεστόλιθος – Δολομίτης)**

Ανθρακικά πετρώματα είναι κυρίως ασβεστόλιθοι και δολομίτες. Τα πετρώματα αυτά παρουσιάζουν τις περισσότερες εφαρμογές από όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα. Αποτελούν πρώτη ύλη για δομικά υλικά, για την παραγωγή τσιμέντου και συλλιπασμάτων, χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά, αδρανή υλικά, γεωργικά λιπάσματα κ.α. Είναι βασικό να γνωρίζουμε το υλικό από το οποίο προέρχεται ο ασβέστης. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια προσπάθεια να περιγράψουμε αυτό το υλικό.

### **A1.1 Ορυκτολογία**

Ο ασβεστόλιθος είναι ιζηματογενές πέτρωμα το οποίο αποτελείται από ένα ή και τα δύο πολύμορφα του ανθρακικού ασβεστίου: τον ασβεστίτη και τον αραγωνίτη [28, 44].

Ο αραγωνίτης συναντάται συχνά στους πρόσφατους ασβεστόλιθους (ωολιθικοί και κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι, που σχηματίστηκαν από την δράση θερμών πηγών, κ.α.), αλλά καθώς είναι μετασταθής, μετατρέπεται συνήθως σε ασβεστίτη με την πάροδο του γεωλογικού χρόνου. Για το λόγο αυτό ο αραγωνίτης είναι σπάνιος στους ασβεστόλιθους μεγάλης ηλικίας. Σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχουν και άλλα ανθρακικά ορυκτά όπως: σιδηρίτης  $\text{FeCO}_3$ , μαγνησίτης  $\text{MgCO}_3$ , και ανκερίτης  $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$  [28, 34].

Ο δολομίτης που ανήκει στα ανθρακικά πετρώματα, αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) και δολομίτη ( $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ ). Ανάλογα με το ποσοστό του ανθρακικού μαγνησίου ( $\text{MgCO}_3$ ) έχουμε (Πίνακας 1) [35]:

Ασβεστόλιθος	MgCO <sub>3</sub> < 5 %
Δολομιτικός ασβεστόλιθος	MgCO <sub>3</sub> 5 – 4 %
Δολομίτης	MgCO <sub>3</sub> > 40 %

**Πίνακας 1 : Διάκριση ανθρακικών πετρωμάτων με βάση το ποσοστό MgCO<sub>3</sub> [35] .**

Οι όροι ασβεστόλιθος, δολομίτης και δολομιτικός ασβεστόλιθος χρησιμοποιούνται σπάνια στο εμπόριο, γιατί σε πολλές χρήσεις, η διάκριση τους με βάση τη χημική σύσταση δεν είναι απαραίτητη. Οι ασβεστόλιθοι που κυκλοφορούν στο εμπόριο, καθορίζονται από την τοποθεσία παραγωγής και την υφή τους (π.χ. Indiana Oolithic Limestone) [35, 3, 19].

Στο ύπαιθρο είναι δύσκολο πολλές φορές να ξεχωρίσουμε τα ανθρακικά ορυκτά μεταξύ τους γιατί έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες. Η πιο χρήσιμη μέθοδος αναγνώρισής τους είναι ο βαθμός διαλυτότητας στο υδροχλωρικό οξύ. Ο ασβεστίτης είναι σημαντικά πιο διαλυτός στο υδροχλωρικό οξύ απ' ό τι ο δολομίτης. Εάν προσβάλλουμε μια νωπή επιφάνεια πετρώματος με αραιό ψυχρό οξύ, το ποσοστό του δολομίτη που απομένει σαν ανάγλυφο μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια μεγεθυντικού φακού από έναν έμπειρο μελετητή [36].

Για τον προσδιορισμό των ανθρακικών ορυκτών στο εργαστήριο χρησιμοποιείται η μέθοδος XRD καθώς και η μελέτη λεπτών τομών. Αν και η διάκριση μεταξύ ασβεστίτη, δολομίτη, και ανκερίτη σε λεπτές τομές είναι δύσκολη χωρίς τη χρησιμοποίηση χρώσης, η αναγνώριση άλλων ορυκτών, η μελέτη της υφής και της δομής του πετρώματος παρέχει συχνά σημαντικές πληροφορίες [43].

Το χρώμα μπορεί να αποτελέσει οδηγό όσον αφορά την καθαρότητα του πετρώματος, αν και μικρή μονάχα ποσότητα μη ανθρακικού υλικού είναι συχνά αρκετή να προκαλέσει σημαντική αλλοίωση του χρώματος. Οι περισσότεροι ασβεστόλιθοι υψηλής καθαρότητας έχουν χρώμα ανοιχτό καστανό, γκρι ως λευκό. Ασβεστόλιθοι που παρουσιάζουν

αποχρώσεις του πράσινου – γκρι είναι ενδεικτικά της παρουσίας οξειδίων του σιδήρου. Όταν οι οξειδωτικές συνθήκες είναι έντονες, τα χρώματα μεταβάλλονται σε κίτρινα, καστανά ή κόκκινα [35].

Οι προσμίξεις στα ανθρακικά πετρώματα ποικίλουν σημαντικά σε τύπο και ποσοστό συμμετοχής τους στο πέτρωμα. Γενικά, τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των προσμίξεων που απαιτούν προσοχή, είναι η συχνότητα εμφάνισης και η κατανομή τους στη μάζα του πετρώματος. Η παρουσία προσμίξεων είναι σημαντική μόνο εάν επηρεάζει την εκμεταλλευσιμότητα του πετρώματος. Κάποιο σημαντικό ποσοστό προσμίξεων είναι ανεκτό στα ανθρακικά πετρώματα με την προϋπόθεση ότι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στο σύνολο του πετρώματος [35].

Τα αργιλικά ορυκτά, κυρίως каоλινίτης, ιλλίτης, χλωρίτης και σμεκτίτης αποτελούν την πλέον συνήθη πρόσμιξη στα ανθρακικά πετρώματα [28].

Συχνά εμφανίζεται στους ασβεστόλιθους και πυριτικό υλικό με την μορφή χαλαζία ή άλλων πολύμορφων του πυριτίου, διάσπαρτο στη μάζα του πετρώματος ή σε κονδύλους, φακούς και στρώματα [28, 57, 58].

Ειδικά ο ασβεστόλιθος περιέχει σε σημαντικό ποσοστό χαλαζιακή ιλύ ή άμμο. Οι κόκκοι αυτοί δρουν ως πυρήνες για τη δημιουργία ωολίθων ή πισσολίθων. Οργανικό υλικό λεπτομερώς διασκορπισμένο αποτελεί συχνά συστατικό των ασβεστόλιθων και δολομιτών και συνήθως δίνει στο πέτρωμα χαρακτηριστικό καστανό ή μαύρο χρώμα [35].

Οι εργαστηριακές μελέτες αποκαλύπτουν στις περισσότερες περιπτώσεις την ύπαρξη μεγάλης ποικιλίας άλλων ορυκτών στα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα. Αν και αυτά τα ορυκτά μπορούν να είναι επιβλαβή στα πετρώματα που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία για τις χημικές τους ιδιότητες (όπως κατασκευή γυαλιού), έχουν πολύ μικρή επίπτωση για χρήσεις που βασίζονται στις φυσικές ιδιότητες του πετρώματος [35].

## A1.2 Προέλευση

Τα ανθρακικά πετρώματα και κυρίως οι ασβεστόλιθοι που παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον είναι συνήθως πετρώματα βιογενούς προέλευσης. Στην πλειονότητά τους οι ασβεστόλιθοι αποτελούνται από κελύφη ή θραύσματα κελυφών. Όταν αυτά βρεθούν σε υδάτινο περιβάλλον όπου επικρατούν τυρβώδη ρεύματα, θρυμματίζονται και ανακατανέμονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία χαρακτηριστικών όπως στρώση και ταξινόμηση μεγέθους κόκκων, ανάλογα με αυτά των ψαμμιτών. Τα ανθρακικά αυτά πετρώματα ονομάζονται ασβεσταρενίτες (calcarenites) όπου ο όρος “αρενίτης” αναφέρεται σε κόκκους μεγέθους άμμου. Σε πιο ήρεμα νερά τα ανθεκτικότερα κελύφη μπορούν να παραμένουν άθικτα. Όσα διαλύονται σε τεμαχίδια πολύ μικρής διαμέτρου, απομακρύνονται και παραμένει ένα υπόλειμμα από μεγαλύτερα κελύφη τα οποία είναι ταξινομημένα ανάλογα με το μέγεθος τους. Σε απόλυτα ήρεμα νερά το λεπτόκοκκο ασβεστιτικό υλικό μαζί με τα κελύφη των μονοκύτταρων μικροοργανισμών μπορεί να σχηματίσει κύρια μάζα μέσα στην οποία να βρίσκονται τα μεγαλύτερα απολιθώματα σε τυχαίες θέσεις, είτε τοποθετημένα κατά στρώσεις. Τα πετρώματα που αποτελούνται από πολύ λεπτόκοκκο ασβεστίτη λέγονται ασβεστολουτίτες (calcilutites). Οι ασβεστόλιθοι που αποτελούνται εξ’ ολοκλήρου από κελύφη μικροοργανισμών ονομάζονται “κιμωλία” (chalk) [28, 35].

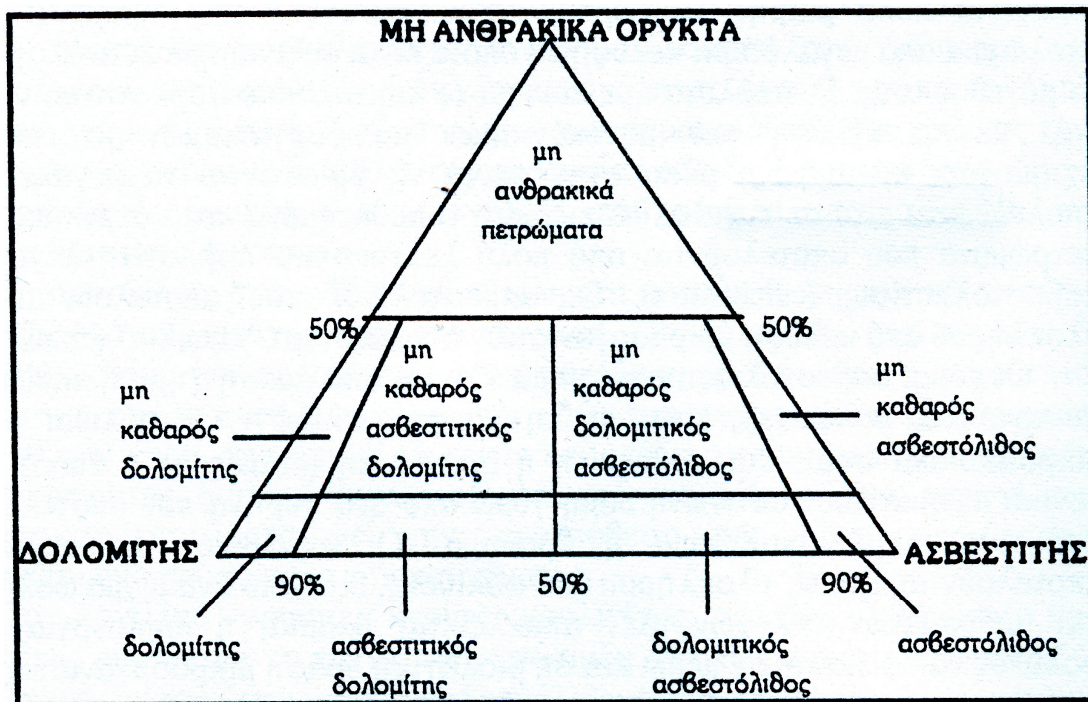
Οι μόνοι ασβεστόλιθοι που σχηματίζονται από άμεση χημική καθίζηση σε ανοικτές θάλασσες, είναι με την μορφή ωολίθων. Οι ωολίθοι είναι μικροσκοπικά σφαιρίδια ασβεστίτη ή αραγωνίτη (διάμετρος  $\leq 1\text{mm}$ ) που γενικά σχηματίζουν ακτινωτή δομή γύρω από ένα πυρήνα που αποτελείται από ένα μικρό απολίθωμα ή θραύσμα. Οι ωολιθικοί ασβεστόλιθοι αποτελούνται εξ’ ολοκλήρου από ωολίθους, είτε από ένα μίγμα ωολίθων και θραυσμάτων κελυφών. Δεν αποκλείεται βέβαια, η δημιουργία των ωολίθων να οφείλεται εν μέρει και σε βιολογική δράση μικροοργανισμών [28, 35].

Σε ορισμένες περιοχές, οργανισμοί όπως τα κοράλλια έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν ανθεκτικούς υφάλους χρησιμοποιώντας το ανθρακικό ασβέστιο που παραλαμβάνουν από το νερό [28, 35].

Το περιβάλλον απόθεσης έχει μεγάλη σημασία γιατί καθορίζει το μέγεθος, το σχήμα και την καθαρότητα των ανθρακικών κόκκων. Οι ασβεστόλιθοι που σχηματίζονται στην κρηπίδα, σε περιοχές υψηλής ενέργειας (ισχυρά θαλάσσια ρεύματα), περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα μη ανθρακικών υλικών και μπορούν να αποτελέσουν πηγή υλικού υψηλής καθαρότητας. Αντίθετα, ο μικρίτης που συσσωρεύεται σε ζώνες χαμηλής ενέργειας είναι πιθανό να αναμειχθεί με μη ανθρακικά υλικά σε μέγεθος ιλύος. Επίσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα ανθρακικά ιζήματα υπόκεινται σε μεταβολές μετά την απόθεση τους. Για παράδειγμα ο δολομίτης προέρχεται κυρίως από τη διαγένεση των ανθρακικών ιζημάτων, ενώ η απ' ευθείας καθίζησή του θεωρείται αμελητέα [27, 28, 35].

### **A1.3 Ταξινόμηση**

Για την ταξινόμηση των ανθρακικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται πολλά χαρακτηριστικά τους. Οι πιο χρήσιμες ταξινομήσεις είναι αυτές που βασίζονται στην σύσταση και στην υφή του πετρώματος. Η σύσταση αναφέρεται κυρίως στα ορυκτολογικά συστατικά, στα είδη των απολιθωμάτων και στα είδη των κόκκων. Η υφή αναφέρεται σε χαρακτηριστικά όπως το μέγεθος των κόκκων, το ποσοστό κύριας μάζας και συνδετικού υλικού καθώς και τον τύπο και το ποσοστό πορώδους. Η πιο συνηθισμένη ταξινόμηση φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 1) [28, 35, 57, 58]:



Εικόνα 1 : Διάγραμμα ορυκτολογικής ταξινόμησης ανθρακικών πετρωμάτων [35].

Τα ανθρακικά πετρώματα σπάνια είναι μόνο – ορυκτολογικά. Έτσι μια ορυκτολογική ταξινόμηση πρέπει να λαμβάνει υπόψη της τη διακύμανση στο ποσοστό του ασβεστίτη, δολομίτη, και των μη ανθρακικών ορυκτών. Αυτή η ταξινόμηση δεν επαρκεί για τις απαιτήσεις της βιομηχανίας παρόλο που πολλές φορές μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ο ασβεστόλιθος όσο και ο δολομίτης με τα ίδια αποτελέσματα. Υπάρχουν όμως χρήσεις που έχουν συγκεκριμένες απαιτήσεις όσον αφορά τα χημικά χαρακτηριστικά του υλικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Οι απαιτήσεις αυτές εκφράζονται με τη χημική σύσταση του υλικού. Ειδικότερα καθορίζονται τα όρια περιεκτικότητας των ανεπιθύμητων ουσιών καθώς και οι περιεκτικότητες σε CaO και MgO που απαιτούνται. Μια πρακτική χημική ταξινόμηση είναι (Πίνακας 2) [35]:

$\text{CaCO}_3 > 97 \%$	Ασβεστόλιθος με υπέρ – υψηλή περιεκτικότητα σε Ca
$\text{CaCO}_3 > 95 \%$	Ασβεστόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε Ca
$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 > 95 \%$	Ανθρακικό πέτρωμα υψηλής καθαρότητας
$\text{MgCO}_3 > 43 \%$	Δολομίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg

**Πίνακας 2 : Χημική ταξινόμηση ανθρακικών πετρωμάτων [35].**

Ο δολομίτης παρουσιάζει ένα ειδικό πρόβλημα στην ταξινόμηση και απαιτεί διαφορετική αντιμετώπιση από τον ασβεστόλιθο. Μερικοί δολομίτες παρουσιάζουν ίχνη της αρχικής τους δομής ενώ σε άλλες περιπτώσεις αυτή έχει καταστραφεί ολοκληρωτικά. Γι' αυτές τις περιπτώσεις καθώς και για τον πρωτογενή δολομίτη χρησιμοποιείται ταξινόμηση με βάση το μέγεθος των κρυστάλλων [35].

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από κόκκους ασβεστίτη μεγέθους άμμου έως μεσόκοκκης ιλύος και λεπτοκρυσταλλικής μάζας μεγέθους κόκκων αργίλου. Είναι πολύ σημαντικό να αναφέρουμε τις ταξινομήσεις του Folk (1959) και του Dunham (1962) [28, 57, 58].

Ο Folk (1959) παρατήρησε, ότι τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από τρία συστατικά [28, 57, 58]:

1. Ευδιάκριτα αλλόχθονα (allochems) ανθρακικά συστατικά που περιλαμβάνουν τεμάχια π.χ. σφαιρίδια, ωολίθους, βιοκλάστες και ενδοκλάστες.
2. Μικροκρυσταλλική ασβεστιτική ύλη ή μικριτική.
3. Κρυσταλλικό ασβεστίτη ή σπαρίτη, που είναι συγκολλητικό υλικό. Σχηματίστηκε χημικά και γεμίζει τα διάκενα των κόκκων των ανθρακικών πετρωμάτων.

Το πρώτο τμήμα της ονομασίας του πετρώματος φανερώνει το είδος του αλλόχθονου υλικού, ενώ το δεύτερο, αν είναι μικρίτης ή σπαρίτης. Στην εικόνα 2 και στον πίνακα 3 εμφανίζονται οι πετρογραφικοί τύποι των ανθρακικών πετρωμάτων κατά Folk (1959) [28, 57, 58].

Οι ενδοσπαρίτες και ενδομικρίτες περιέχουν >25% ενδοκλάστες και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα [28, 57, 58].

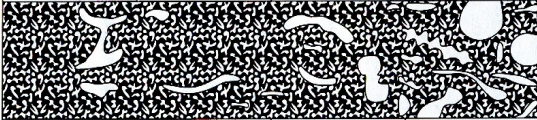
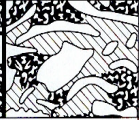


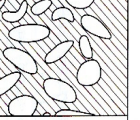


Οι ωοσπαρίτες και ωομικρίτες περιέχουν <25% ενδοκλάστες, αλλά >25% ωολίθους και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα [28, 57, 58].

Οι βιοσπαρίτες και βιομικρίτες περιέχουν <25% ενδοκλάστες, <25% ωολίθους. Η σχέση βιοκλάστες/σφαιρίδια είναι >3/1 και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα [28, 57, 58].

Οι σφαιριδιοσπαρίτες και σφαιριδιομικρίτες διαφέρουν από τους βιοσπαρίτες και βιομικρίτες αντίστοιχα μόνο στην αναλογία βιοκλάστες/σφαιρίδια που είναι >1/3 [28, 57, 58].

Η ταξινόμηση του Dunham (1962) στηρίζεται στον προσδιορισμό του ιστού. Διέκρινε πετρώματα που οι κόκκοι ή τα τεμάχια τους εφάπτονται και άλλα που πλέουν σε ανθρακικό υλικό πλήρωσης. Ως τεμάχια θεωρούνται υλικά μεγέθους μικρότερα από 20  $\mu\text{m}$ . Στον πίνακα 4 εμφανίζονται οι πετρογραφικοί τύποι των ανθρακικών πετρωμάτων κατά Dunham (1962) [28, 57, 58].



μικριτικό υλικό πλήρωσης > 2/3				μικρίτης ίσος με σπαρίτη	σπαριτικό υλικό συγκόλλησης > 2/3		
αλλόχθονα 0-1%	αλλόχθονα 1-10%	αλλόχθονα 10-50%	αλλόχθονα > 50%		βαθμός ταξινόμησης βιοκλαστών		
μικρίτες ή διαμικρίτες	απολιθω- τοφόροι μικρίτες	αραιο- μικρίτες	πυκνο- βιομικρίτες	ασθενώς αποπλυμένοι βιοσπαρίτες	φτωχός αταξιόμητοι βιοσπαρίτες	καλός καλά ταξινομημένοι βιοσπαρίτες	πολύ καλός στρογγυλεμένοι βιοσπαρίτες
							
* άργιλος		αμμώδης άργιλος	αργιλόδης ή ανώριμος ψαμμίτης	υπόωριμος ψαμμίτης	ώριμος ψαμμίτης	υπερώριμος ψαμμίτης	

Εικόνα 2: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) (\* Αντίστοιχα χερσογενή κλαστικά ιζήματα) [28] .

ογκομετρική σύσταση αλλοχθόνων	> 10% αλλόχθονα		< 10% αλλόχθονα		αδιάτρωκτα υφαιλογενή πετρώματα
	σπαρίτης > μικρίτης	μικρίτης > σπαρίτης	1-10% αλλόχθονα		
> 25% ενδόκλαστες	ενδοσπαρίτες	ενδομικρίτες	επικρατέστερα αλλόχθονα	ενδοκλαστοφόροι μικρίτες	μικρίτες ή διαμικρίτες
< 25% ενδοκλάστες	ωοσπαρίτες	ωομικρίτες		ωολιθοφόροι μικρίτες	
	>3:1 βιοσπαρίτες	βιομικρίτες		βιοκλαστοφόροι μικρίτες	
	1:3- 3:1 βιοσφαιριδιο- σπαρίτες	βιοσφαιριδιο- μικρίτες		σφαιριδιοφόροι μικρίτες	
>1:3 σφαιριδιο- σπαρίτες	σφαιριδιο- μικρίτες			βιολιθίτες	

Πίνακας 3: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) [28] .

Ευδιάκριτος αποθετικός ιστός				Αδιάκριτος αποθετικός ιστός
Αρχικά συστατικά μη συνδεδεμένα μεταξύ τους				αρχικά συστατικά συνδεδεμένα μεταξύ τους
Στηρίζονται με πηλό		Στηρίζονται με κόκκους		υποδιαιρούνται ανάλογα με το φυσικό ιστό ή το βαθμό διαγένεσης
<10% αλλόχθονα	>10% αλλόχθονα	<10% πηλός	πηλός $\approx 0$	
<b>Πηλόλιθοι (Mudstones)</b>	<b>Βακόλιθοι (Wackestones)</b>	<b>Σωρόλιθοι (Pack-stones)</b>	<b>Κοκκόλιθοι (Grain-stones)</b>	
				Στερεόλιθοι (Boundstones)
				<b>Ανθρακικά Κρυσταλλικά Πετρώματα</b>

Πίνακας 4 : Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Dunham, 1962) [28] .

## A1.4 Μεταφορά

Η μεταφορά των ανθρακικών πετρωμάτων αυξάνει σημαντικά το κόστος του υλικού. Για το λόγο αυτό προτιμάται η χρήση υλικού που εξορύσσεται κοντά στον τόπο χρήσης του. Φυσικά η χρήση για την οποία προορίζεται το πέτρωμα καθορίζει και την απόσταση στην οποία μπορεί να μεταφερθεί οικονομικά. Για παράδειγμα, λειοτριβημένος ασβεστόλιθος που προορίζεται για πληρωτικό μπορεί να μεταφερθεί σε απόσταση χιλιάδων Km χωρίς σημαντική αύξηση του κόστους του τελικού προϊόντος. Αντίθετα οι τσιμεντοβιομηχανίες εγκαθιστούν εργοστάσια κοντά στον τόπο παραγωγής των ασβεστόλιθων που χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή του τσιμέντου [35].

## A1.5 Προδιαγραφές

Οι χρήσεις του ασβεστόλιθου και δολομίτη εξαρτώνται από τα φυσικά χαρακτηριστικά και τις χημικές ιδιότητες τους. Οι φυσικές ιδιότητες είναι πιο σημαντικές εάν τα πετρώματα χρησιμοποιηθούν χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία. Οι χημικές ιδιότητες παίζουν μεγάλο ρόλο όταν πρόκειται το αρχικό υλικό να υποστεί μετατροπή. Συχνά οι χημικές

και φυσικές ιδιότητες αλληλεξαρτώνται. Για παράδειγμα η λευκότητα του πετρώματος οφείλεται σε ένα μεγάλο μέρος στην καθαρότητα της χημικής του σύστασης [35].

Στον καθορισμό των προδιαγραφών λαμβάνονται υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως η διαθεσιμότητα του υλικού κατάλληλης ποιότητας. Εάν δεν υπάρχει κοντά στην περιοχή το κατάλληλο υλικό χρησιμοποιείται υλικό κατώτερης ποιότητας για να μην αυξηθεί το κόστος του τελικού προϊόντος λόγω μεταφοράς του υλικού [35].

Φυσικές ιδιότητες: Επειδή οι χρήσεις του ασβεστόλιθου είναι πολλές, έχει αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός δοκιμών που έχουν ως σκοπό τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων και την εκτίμηση της απόδοσης του πετρώματος στις διάφορες εφαρμογές [35].

Χημικές ιδιότητες: Η σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων παρουσιάζει πολλές και μεγάλες διακυμάνσεις λόγω των διαφόρων προσμίξεων που εξαρτώνται από το περιβάλλον απόθεσής τους. Επιπλέον τα πετρώματα εξελίσσονται χημικά και φυσικά κατά την διαγένεση. Μεταγενέστερες διεργασίες είναι υπεύθυνες για τη γένεση των αυθιγενών ορυκτών και την οξείδωση του οργανικού υλικού. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας περιβαλλόντων απόθεσης η σύσταση διαφόρων τμημάτων μιας ασβεστολιθικής μάζας μπορεί να ποικίλει [35].

Καθαρός ασβεστίτης με μορφή “κιμωλίας” έχει μικρή αντοχή και μεγάλη απορροφητικότητα, ταυτόχρονα παρουσιάζει μεγάλη χημική αντιδραστικότητα λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των ασβεστιτικών κόκκων. Το καθαρό ασβεστιτικό μάρμαρο της ίδιας σύστασης είναι ανθεκτικό, μη απορροφητικό, και χημικά αδρανές. Η επεξεργασία επίσης επηρεάζει την ενεργή επιφάνεια και τη χημική αντιδραστικότητα του υλικού. Επομένως οι χημικές ιδιότητες εξαρτώνται ως ένα βαθμό από τα φυσικά χαρακτηριστικά του πετρώματος. Για το λόγο αυτό η ορυκτολογική σύσταση και οι φυσικοί χαρακτήρες χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της χημικής συμπεριφοράς των ασβεστολίθων [35].

Η χημική ανάλυση ορισμένες φορές παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της καταλληλότητας για τις διάφορες χρήσεις, ενώ άλλες φορές όχι. Εάν το πέτρωμα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί λόγω των χημικών χαρακτηριστικών του το ποσοστό διαφόρων συστατικών πρέπει να κυμαίνεται μέσα σε κάποια όρια. Σε χρήσεις που προέχουν οι φυσικές ιδιότητες του υλικού σημαντικό ρόλο έχει το ποσοστό του  $Al_2O_3$  και  $SiO_2$  [35].

## **A1.6 Μάρμαρα**

Το μάρμαρο είναι πέτρωμα περιοχικής μεταμόρφωσης ανθρακικών ιζηματογενών πετρωμάτων (ασβεστολίθων, δολομιτών). Αποτελείται αποκλειστικά από ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη ή δολομίτη). Ο ιστός του είναι λοβοειδής ή πολυγωνικός γρानοβλαστικός και σπάνια εμφανίζει ατελή φολίδωση ή σχιστότητα. Σε μικρές αναλογίες απαντά με προσμίξεις πυριτικές ή αργιλικές π.χ., χαλαζία, μαρμαρυγία, επίδοτο, τρεμολίτη, γλωρίτη, σερπεντίνη, γραφίτη, κ.α. [28, 44]

Στην περιοχική μεταμόρφωση επιδρούν όλοι οι μεταμορφικοί παράγοντες (θερμοκρασία, λιθοστατική πίεση, παραμορφωτικές τάσεις), γι' αυτό χαρακτηρίζεται και με τον όρο δυναμοθερμική μεταμόρφωση. Σε μεγάλους όγκους που αποτελούνται από περιοχικά μεταμορφωμένα πετρώματα, μερικές φορές απουσιάζουν ορισμένα μεταμορφικά φαινόμενα, γι' αυτό θεωρείται επικρατέστερος ο όρος περιοχική μεταμόρφωση [28].

Ο γρानοβλαστικός ιστός (granoblastic texture) χαρακτηρίζει τα θερμικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Τον συναντάμε και σε υψηλού βαθμού περιοχικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Παρουσιάζει ισόμετρη ανάπτυξη των κρυσταλλικών κόκκων των ορυκτών. Σχηματίζεται σταδιακά με την εξέλιξη της μεταμόρφωσης του πετρώματος από τη μετάπλαση του προϋπάρχοντος μη μεταμορφικού ιστού. Ευνοείται από την υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή ταχύτητα μεταμόρφωσης. Στα αρχικά στάδια ανάπτυξης του ιστού ορισμένοι κόκκοι ορυκτών εμφανίζονται με λοβοειδείς ή οδοντωτές επαφές. Αυτές

χαρακτηρίζουν το λοβοειδή, γρανοβλαστικό ιστό (lobate granoblastic texture). Στα υψηλότερα στάδια μεταμόρφωσης μορφοποιείται ο πολυγωνικός, γρανοβλαστικός ιστός (polygonal granoblastic texture) [28].

Στα μεταμορφωμένα πετρώματα ένα είδος υφής είναι η ανισότροπη υφή (anisotropic fabric). Διακρίνεται στους εξής τύπους: 1) Στην επίπεδη υφή (planar fabric) οι πλακώδεις ή φυλλώδεις κρύσταλλοι ορυκτών διατάσσονται σε παράλληλες επιφάνειες. Ο όρος φολίδωση (foliation) περιλαμβάνει κάθε είδους επίπεδη υφή. 2) Σχιστότητα (schistosity) είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ορυκτολογικών συστατικών της παράλληλης διάταξης των μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Ο προσανατολισμός αυτός μερικές φορές δεν αναγνωρίζεται μακροσκοπικά. Αν διερευνήσουμε τη διάταξη των κρυσταλλικών στοιχείων (οπτικούς άξονες, σχισμό κ.λ.π.) των ορυκτών, τότε διαπιστώνεται μικροσκοπικά η σχιστότητα. Κατά τους Sander και Schmidt ο προσανατολισμός των ορυκτολογικών συστατικών του πετρώματος αποδίδεται σε κατευθυνόμενη πίεση η οποία προκαλεί την κίνηση των υλικών συστατικών [28].

Τα καθαρά και λεπτόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα, λευκά ή χιονόλευκα, είναι πολύ σπάνια. Τέτοιου είδους μάρμαρα είναι της Πεντέλης και της Πάρου στον ελληνικό χώρο και της Καράρα στην Ιταλία. Η θαυμάσια εμφάνιση των μαρμάρων αυτών οφείλεται στη διαφάνειά τους, καθώς και στην ιδιότητά τους να ανακλούν το φως. Σήμερα, στα περιζήτητα διεθνώς λευκά μάρμαρα ανήκει και ο δολομίτης της Θάσου (χιονόλευκο χρώμα) [59].

Ο κλάδος του μαρμάρου, συμπεριλαμβανομένων και των υπολοίπων φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων, αποτελεί έναν από τους πλέον υγιείς παραγωγικούς τομείς της ελληνικής οικονομίας και κατατάσσεται στη πρώτη δεκάδα παγκοσμίως, όσον αφορά τις ποσότητες που εξορύσσονται, καθώς και εκείνες που εξάγονται στις ξένες αγορές. Το μάρμαρο είναι δεύτερη σε αξία παραγωγής ορυκτή ύλη (μετά τους λιγνίτες) που τόσο πλουσιοπάρωχα η Ελληνική γη μας προσφέρει [59].

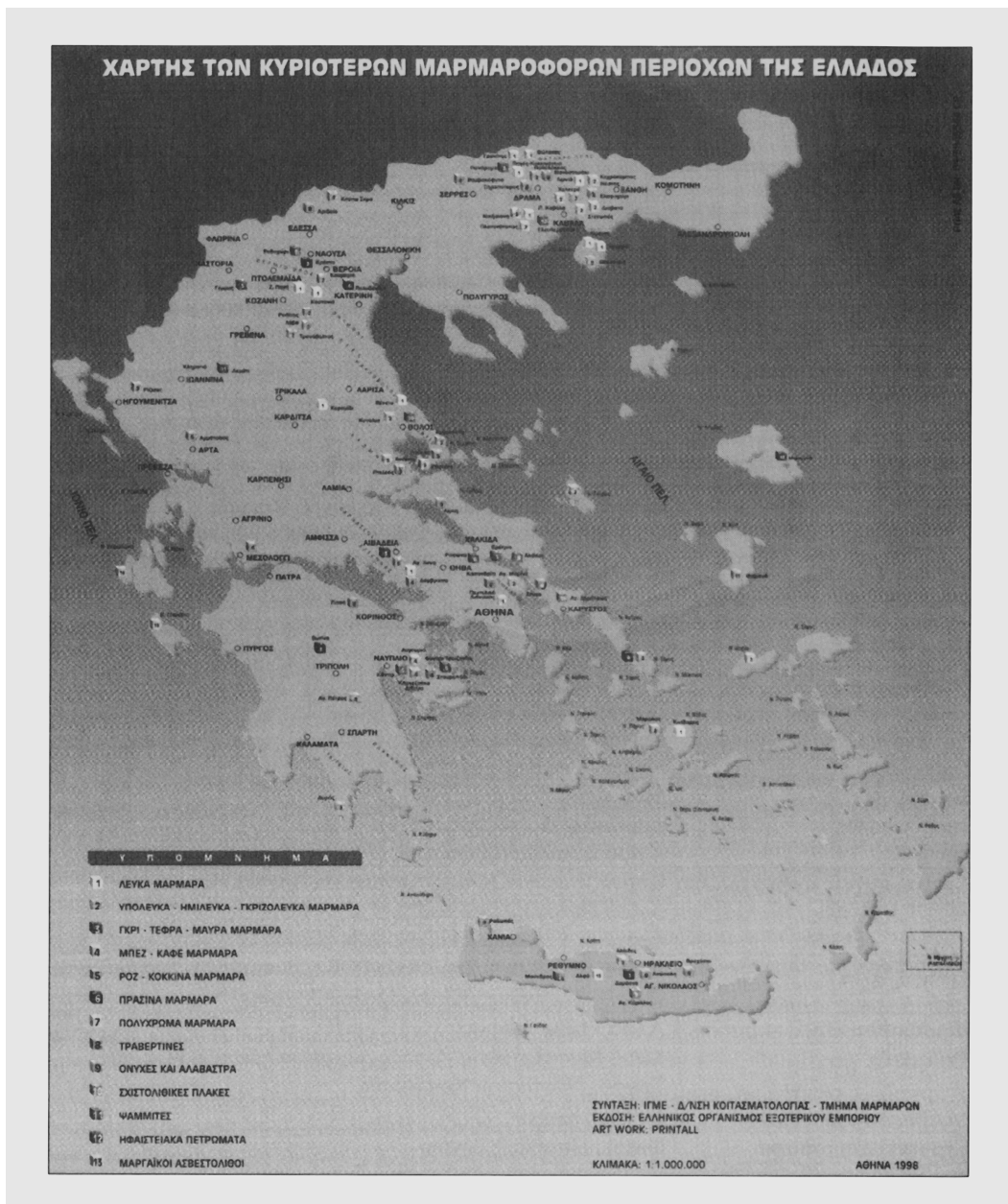
Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι τύποι και οι περιοχές προέλευσης των ελληνικών μαρμάρων. Οι περιοχές, όπου σήμερα γίνεται περιοδική ή συστηματική εκμετάλλευση γησίων μαρμάρων, αλλά και άλλων τύπων ανθρακικών πετρωμάτων στην Ελλάδα, παρουσιάζονται στην εικόνα 3 με βάση κυρίως τις χρωματικές τους ποικιλίες ( Ρήγας 1981, Βιδάκης κ.ά. 1990, Χρυσοστομίδης 1990, Γαλανάκης 1993, Ξειδάκης & Σαμαράς 1994, Τσιραμπίδης 1996 & 2001, Βουγιούκας 1998, Γαλανάκης κ.ά. 2000). Τα μάρμαρα της Ανατ. Μακεδονίας, όπου βρίσκονται σε λειτουργία 86 λατομεία, καλύπτουν έκταση περίπου 1.800 km<sup>2</sup> και έχουν ετήσια παραγωγή 210.000 m<sup>3</sup>. Στο ελληνικό και διεθνές εμπόριο κυκλοφορούν 40 τύποι τους με μεγαλύτερη αξία τα χιονόλευκα δολομιτικά (έως 1.800 €/m<sup>3</sup>) (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2005) [59].

Το ελληνικό μάρμαρο, η τέχνη και η παράδοση του οποίου χάνεται στα βάθη των αιώνων, υλικό που η φημισμένη ποιότητά του, ιδιαίτερα του λευκού, το έχει καταστήσει σημαντικό παράγοντα στην ανάπτυξη του κλάδου των ορυχείων και της εθνικής οικονομίας, θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα συγκριτικά πλεονεκτήματα της χώρας μας (Hertz 1989, Melfos et al. 2002, Christaras 2003). Παρά τα προβλήματα ανταγωνισμού από τρίτες χώρες, αδειοδοτήσεων, θεσμικού πλαισίου και κόστους λειτουργίας, ο ελληνικός τομέας του μαρμάρου, με ετήσια παραγωγή τα τελευταία χρόνια 1,8-2,2 εκατ. Τόνους, βρίσκεται σήμερα σε ικανοποιητική θέση. Οι εξαγωγές σε όγκους, πλάκες και κατεργασμένα προϊόντα έχουν σταθεροποιηθεί περίπου στους 300.000 τόνους/χρόνο. Προκειμένου να αντιμετωπίσουν τα προβλήματα, αλλά και τις προκλήσεις των καιρών, οι μεγάλες επιχειρήσεις του κλάδου έχουν πραγματοποιήσει σημαντικές επενδύσεις σε τεχνολογία, καθετοποίηση, εκμετάλλευση παραπροϊόντων, οργάνωση δικτύων διανομής στο εσωτερικό και το εξωτερικό, καθώς και εξορυκτική δραστηριότητα σε τρίτες χώρες. Ο συνολικός ετήσιος κύκλος εργασιών τους εκτιμάται ότι ξεπερνά τα 700 εκατ. € [59].

<b>Τύπος/Χρώμα</b>	<b>Περιοχή</b>
<b>Ασβεστόλιθοι-Μάρμαρα (με &gt;98% ασβεστίτη)</b>	
Λευκά	Κεχροκάμπου & Βουνοχωρίου Καβάλας, Κουμαριάς & Καστανιάς Ημαθίας, Βενέτου Μαγνησίας, Πεντέλης & Διονύσου Αττικής, Νάξου – Πάρου – Ικαρίας.
Ημίλευκα	Δύσβατου-Ελαφοχωρίου-Στενωπού-Φιλίππων Καβάλας, Ξηροποτάμου & Μοναστηρακίου Δράμας, Τρανόβαλτου Κοζάνης, Αλμυροπόταμου Εύβοιας, Μιχούς Λέσβου.
Τεφρόλευκα	Θάσου, Χαλκερού Καβάλας, Πανοράματος Δράμας, Ζάστενης & Αργαλαστής Μαγνησίας, Κοκκινιάρη Αττικής, Πάρωνα Αρκαδίας, Λάρδου Ρόδου.
Μπεζ	Ιωαννίνων, Δόμβραιναις & Μαρτίνου Βοιωτίας, Κιβωτού Γρεβενών, Καλυθίων Ρόδου.
Ροδόχρωμα	Γέρμα Καστοριάς, Άρτας, Κλινόβου Τρικάλων.
Τεφρόμαυρα	Ιππείου Λέσβου.
Μαύρα	Πάρωνα Αρκαδίας, Αγιάς Ρεθύμνης.
<b>Δολομίτες</b>	
Λευκοί	Θάσου (92%) <sup>1</sup> , Γρανίτη(100%)-Βώλακα (100%)- Πηγών (92%) Δράμας.
Ημίλευκος	Ελικώνα Βοιωτίας (87%).
Τεφρόλευκος	Νικήσιανης Καβάλας (87%).
Τεφρός	Μούνδρου Ρεθύμνης (90%).
Τεφρόμαυρος	Δαμάστας Ηρακλείου (62%).
Ερυθρός	Αγίου Βασιλείου Ρεθύμνης (80%).
<b>Λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι</b>	Καρνεζαΐικων-Κάντιας-Λυγουριίου Αργολίδος, Αγίου Πέτρου Αρκαδίας, Ερέτριας Εύβοιας, Σκύρου, Ροδοχωρίου Νάουσας.
<b>Τραβερτίνες</b>	Αριδαίας Πέλλας, Σκρα Κιλκίς, Βαμβακόφυτου Σερρών, Πιτσών Κορινθίας, Καπανδριτίου Αττικής, Βάμου Χανίων
<b>Πωρόλιθοι</b>	Αλφά Ρεθύμνης.
<b>Ψαμμίτες</b>	Μπεζ Μεσολογγίου, Τεφρός Δεματίου Μετσόβου, Τεφρός Νεστορίου Καστοριάς.
<b>Αλάβαστρα (Γύψοι)</b>	Σητείας Κρήτης.
<b>Σερπεντινομάρμαρα</b>	Φυτιάς Ημαθίας, Τήνου.

<sup>1</sup>περιεχόμενο στο ορυκτό δολομίτης.

Πίνακας 5: Τύποι και προέλευση Ελληνικών μαρμάρων ( Τσιριμπίδης 2001 ) [59].



Εικόνα 3: Μαρμαροφόρες περιοχές Ελλάδος ( Ι.Γ.Μ.Ε. 1998 ) [59].

Η βιομηχανία μαρμάρου στην Ελλάδα σήμερα περιλαμβάνει περίπου 3.500 επιχειρήσεις (εξόρυξη, επεξεργασία, εμπορία), μεταξύ των οποίων αρκετές είναι μεγάλες και καθετοποιημένες μονάδες που η τελευταία 20ετία πραγματοποίησαν σημαντικές επενδύσεις στις περιοχές δραστηριοποίησής τους. Ως μια αμιγής παραγωγική βιομηχανία

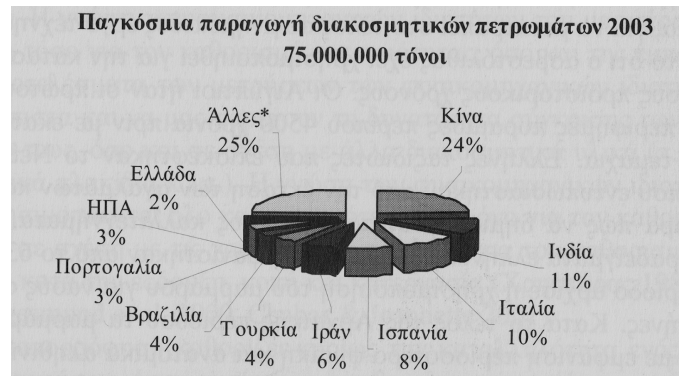


υπολογίζεται ότι απασχολεί άμεσα και έμμεσα περίπου 40.000 άτομα σε ολόκληρη την χώρα. Το 60% της συνολικής παραγωγής και δραστηριότητας αναπτύσσεται στη Μακεδονία. Το σημαντικότερο κέντρο λευκών μαρμάρων βρίσκεται στους Νομούς Δράμας και Καβάλας (συμπεριλαμβάνεται και η Θάσος που είναι παγκόσμια γνωστή για τους χιονόλευκους δολομίτες της) [59].

Στο προσκήνιο της διεθνούς αγοράς έκαναν τα τελευταία χρόνια την εμφάνισή τους χώρες όπως Κίνα και η Ινδία, που κατέκλυσαν τις αγορές με τεράστιες ποσότητες φυσικών πετρωμάτων, γιατί :

- ▶ Έχουν άφθονα αποθέματα διακοσμητικών πετρωμάτων πολύ καλής ποιότητας.
- ▶ Έχουν φτηνότερο κόστος παραγωγής και επεξεργασίας, εξαιτίας χαμηλών μισθών.
- ▶ Προβάλλουν πληρέστερα αυτόν το φυσικό πλούτο τους. Ο βαθμός συνεργασίας και συντονισμού με τις κρατικές υπηρεσίες τους είναι πολύ καλός [59].

Η βιομηχανία παραγωγής και εξαγωγών διακοσμητικών πετρωμάτων παρουσιάζει αυξομειώσεις τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αλλαγή πολιτικής των παραγωγών χωρών. Το 2003 η παγκόσμια παραγωγή διακοσμητικών πετρωμάτων έφτασε τα 140 εκατ. τόνους με συνολική αξία περίπου 35 δισεκ. €. Οι κυριότερες παραγωγοί χώρες είναι η Κίνα (14 εκατ. τόνοι), Ινδία, Ιταλία και Ισπανία, με συνολικό ποσοστό παραγωγής 53%. Ακολουθεί το Ιράν, Τουρκία και Βραζιλία. Η Ελλάδα παρουσιάζει σχετική σταθερότητα, βρίσκεται όμως στη 10<sup>η</sup> θέση. Η Ιταλική τεχνολογία χρησιμοποιείται σε ποσοστό 48%. Οι ΗΠΑ το 2003 πραγματοποίησαν εισαγωγές μαρμάρων και γρανιτών από την Ιταλία κατά 40% και 41%, αντίστοιχα. Οι εξαγωγές μαρμάρων της Ελλάδος προς αυτή τη μεγάλη αγορά δεν ξεπερνούν το 3-4% το χρόνο (εικόνα 4) [59].



**Εικόνα 4 :** Περιλαμβάνονται ως επικεφαλής η Γαλλία, Ν. Αφρική, Βέλγιο, Ν. Κορέα, Γερμανία, Μεξικό, Αίγυπτος, Φιλανδία, Νορβηγία, Καναδάς, Αυστρία, Κροατία, Πολωνία, Ρωσία, Σαουδική Αραβία (Κολοτούρος 2005) [59].

Ο ΣΜΕ έχει τρεις μεγάλες εταιρίες του κλάδου μαρμάρων, ως μέλη του, τα ΜΑΡΜΑΡΑ ΝΑΞΟΥ, τα ΜΑΡΜΑΡΑ ΔΡΑΜΑΣ Γ. ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ και τα ΜΑΡΜΑΡΑ ΔΙΟΝΥΣΟΥ-ΠΕΝΤΕΛΗΣ, των οποίων η συνολική παραγωγή για το 2003 έφτασε τα 36.000 m<sup>3</sup> σε ογκομάρμαρα, τους 400.000 τόνους σε μαρμαρόσκονη, ενώ οι πωλήσεις τους ήταν 44 εκατ. € από τα οποία τα 18 εκατ. € προέρχονταν από τις εξαγωγές. Αυτές οι εταιρίες έχουν δραστηριοποιηθεί και στο εξωτερικό με εξόρυξη, παραγωγή, καταθετοποίηση και εμπορία προϊόντων μαρμάρου [59].

Στον τομέα μαρμάρου συνεχίζονται με αυξανόμενο ρυθμό από το 2002 οι εισαγωγές από τρίτες χώρες, εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης στην εγχώρια αγορά και του περιορισμού των δυνατοτήτων ανάπτυξης νέων κοιτασμάτων στον ελληνικό χώρο. Επίσης, οι εξαγωγές σε τυποποιημένα προϊόντα επηρεάστηκαν αρνητικά από την σχέση τιμής του ευρώ έναντι του δολαρίου και εμφάνισαν σχετική κάμψη. Εξαίρεση σ' αυτή αποτέλεσαν οι αυξημένες εξαγωγές σε ογκομάρμαρα κυρίως προς την Κίνα [59].

Σήμερα, στα μάρμαρα είμαστε στην 10<sup>η</sup> θέση της παγκόσμιας κατάταξης από πλευράς παραγωγής η οποία φθίνει συνεχώς. Έτσι, σημαντικές νέες εκμεταλλεύσεις στην Ελλάδα δεν δημιουργούνται πλην ελαχίστων εξαιρέσεων. Επιπλέον, αρκετές μεγάλες επιχειρήσεις μαρμάρων αναπτύσσουν δραστηριότητες στο εξωτερικό, εξαιτίας της

ασφυκτικής κατάστασης που επικρατεί στην Ελλάδα για αδειοδοτήσεις νέων περιοχών και της αλληλοεμπλοκής πολλών υπηρεσιών [59].

### **A1.7 Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου**

Η ποιότητα και κατά συνέπεια η καταλληλότητα ενός μαρμάρου για χρήση του σε διάφορες κατασκευές καθορίζεται από μια σειρά παράγοντες οι κυριότεροι των οποίων είναι [59]:

- A. Η χρωματική και η αισθητική του εμφάνιση.
- B. Η παρουσία φλεβιδίων, η διάταξη και το χρώμα τους.
- Γ. Η παρουσία και η συχνότητα ποικίλων εγκλεισμάτων.
- Δ. Οι φυσικομηχανικές του ιδιότητες.

Από τους παραπάνω παράγοντες οι τρεις πρώτοι δεν μπορούν να ελεγχθούν με κάποιες δοκιμές ή να εκφραστούν με κάποιους αριθμούς, γι' αυτό και θεωρούνται υποκειμενικοί. Αποτελούν βέβαια σημαντικά στοιχεία της αρχιτεκτονικής και αισθητικής εμφάνισης, προέχει όμως η μελέτη των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του μαρμάρου. Η γνώση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του μαρμάρου θεωρείται απαραίτητη τόσο για τον καθορισμό της ποιότητας, όσο και της εμπορικής του αξίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων πρέπει να είναι αξιόπιστα και να μας παρέχουν τη δυνατότητα σύγκρισης των μαρμάρων τόσο μεταξύ τους, όσο και σε σχέση με άλλα διακοσμητικά υλικά (ξύλο, μέταλλο, κεραμικά πλακίδια κ.λ.π.). Η γνώση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του μαρμάρου χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο όχι μόνο για τον καθορισμό της ποιότητάς του σε σχέση με τις χρήσεις του, αλλά και για τον καθορισμό της συμπεριφοράς του κατά την εξόρυξη, κοπή και κατεργασία (Χρηστάρας 1988, Tsirambides 1991, Siegesmund et al. 2000, Chabas & Jeannette 2001) [59].

Η υδαταπορρόφηση καθορίζει κυρίως την καταλληλότητα ενός μαρμάρου για εξωτερικές χρήσεις, όπου αυτό είναι εκτεθειμένο στις υγρές καιρικές συνθήκες. Όμως, θεωρείται

σημαντική ιδιότητα και για εσωτερικές χρήσεις, ιδίως όταν το μάρμαρο καλύπτει δάπεδα με μεγάλη συγκέντρωση ανθρώπων (π.χ. αίθουσες σχολείων, αεροδρομίων, λεωφορειακών και σιδηροδρομικών σταθμών, τράπεζες, καταστήματα κοινωφελών οργανισμών, εμπορικά κέντρα, ξενοδοχεία, νοσοκομεία, εκκλησίες κ.α.) και όπου απαιτείται να καθαρίζεται συχνά με τη χρήση υγρών καθαρισμού [59].

Η αντοχή στη θλίψη θεωρείται μια πολύ σημαντική ιδιότητα για την αξιολόγηση των μαρμάρων για χρήση τους σε ποικίλες κατασκευές (π.χ. επενδύσεις, επιστρώσεις δαπέδων, σκάλες κ.α.). Ειδικά, για την χρησιμοποίηση του μαρμάρου σε εξωτερικούς χώρους και σε χώρες με έντονες θερμοκρασιακές μεταβολές είναι απαραίτητο να ελέγχεται η αντοχή στη θλίψη μετά από ψύξη του. Πιο ανθεκτικά στον παγετό είναι τα λεπτόκοκκα μονο-ορυκτολογικά μάρμαρα σε σύγκριση με τα πολυ-ορυκτολογικά, εξαιτίας της διαφορετικής συμπεριφοράς των ορυκτών τους στις θερμοκρασιακές μεταβολές. Επίσης, ανθρακικά πετρώματα που έχουν μεγάλο πορώδες (π.χ. τραβερτίνες, παρόλιθοι) παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στη θλίψη, εξαιτίας της πλήρωσης των κενών τους με νερό [59].

Είναι γνωστό ότι τα αρχιτεκτονικά μέλη των κτιρίων υποβάλλονται σε καταπονήσεις από κάμψη. Γι'αυτό η ιδιότητα της αντοχής στην κάμψη είναι απολύτως αναγκαία να ελέγχεται, όταν τα μάρμαρα χρησιμοποιούνται για εξωτερικές επενδύσεις και σκάλες ελεύθερης έδρασης. Επίσης, είναι σημαντική ιδιότητα, όταν τα μάρμαρα χρησιμοποιούνται για εσωτερικές και εξωτερικές επιστρώσεις δαπέδων. Χρειάζεται μεγάλη προσοχή, γιατί αυτή η ιδιότητα επηρεάζεται σημαντικά από πιθανή σχιστότητα των μαρμάρων [59].

Η αντοχή στη φθορά από τριβή εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των κόκκων, την υφή και την ορυκτολογική σύσταση και επομένως την σκληρότητα του μαρμάρου. Μεγάλη φθορά στην τριβή παρουσιάζουν τα αδροκρυσταλλικά μάρμαρα, ενώ τα δολομιτικά είναι ανθεκτικότερα. Τέλος, η σημαντική παρουσία οξειδίων του σιδήρου ή αργιλίου και πυριτικών ορυκτών (σε στρώσεις ή συσσωματώματα), αυξάνει γενικά την αντοχή στη φθορά από τριβή σε σχέση με τα γνήσια ασβεστιτικά μάρμαρα. Η αντοχή στη φθορά από

τριβή είναι η κυριότερη ιδιότητα που παίρνεται υπόψη, όταν τα μάρμαρα χρησιμοποιούνται για εξωτερικές ή εσωτερικές δαπεδοστρώσεις. Για την κατασκευή σκαλών η αντοχή στη φθορά από τριβή παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην επιλογή του μαρμάρου για τα πατήματα, ενώ για τα ρίχτια που δεν υποβάλλονται σε αυτή την καταπόνηση, μπορούν να επιλεγούν μάρμαρα από ένα μεγάλο αριθμό ειδών και ποιοτήτων [59].

Το χρώμα του μαρμάρου οφείλεται κυρίως σε ορισμένα συστατικά που περιέχει σε μικρές ποσότητες. Αυτά είναι διάφορα πυριτικά ορυκτά, οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, του αργιλίου και του μαγνησίου, διάφορες οργανικές ενώσεις, ενώσεις του θείου ή χαλκού κ.ά. Το χρώμα του μαρμάρου δεν επηρεάζει καμία από τις φυσικομηχανικές ιδιότητές του και επομένως δεν είναι ενδεικτικό της ποιότητάς του. Απλώς παρουσιάζει την εξωτερική εμφάνιση και παίρνεται υπόψη στις περιπτώσεις που το μάρμαρο χρησιμοποιείται για επενδύσεις ή δαπεδοστρώσεις. Το χρώμα επηρεάζεται από τη μολυσμένη ατμόσφαιρα και το ηλιακό φώς. Η σταθερότητα του χρώματος ενός μαρμάρου έχει μεγάλη σημασία για την καθιέρωσή του στην αγορά. Αν ένα συγκεκριμένο μάρμαρο διαθέτεται στην αγορά κάθε φορά με διαφορετική απόχρωση, τότε η ζήτησή του μπορεί να μειωθεί στο ελάχιστο [59].

Είναι προφανής η σημασία των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των μαρμάρων στην επιλογή της καταλληλότερης χρήσης τους. Μάρμαρα π.χ. με μεγάλη υδαταπορρόφηση (υψηλό συντελεστή εμποτισμού) είναι εντελώς ακατάλληλα για εξωτερικές δαπεδοστρώσεις. Ομοίως, μάρμαρα με μικρή αντοχή στην κρούση μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επενδύσεις, αλλά όχι σε δαπεδοστρώσεις και ιδιαίτερα σε σκάλες. Η καταλληλότητα ενός μαρμάρου που χρησιμοποιείται σε μια κατασκευή δεν εξαρτάται ποτέ από μια μόνο ιδιότητα, αλλά από συνδυασμό περισσοτέρων. Γι'αυτό είναι απαραίτητο να τις γνωρίζουμε όλες. Επιπλέον, μια σειρά από χαρακτηριστικά των μαρμάρων (π.χ. η αντοχή του χρώματος στο χρόνο) δεν είναι δυνατό να μετρηθούν με κάποιες δοκιμές, γι'αυτό η καταλληλότητα ενός μαρμάρου θα πρέπει να καθορίζεται και από παρατηρήσεις της συμπεριφοράς του στις διάφορες κατασκευές από τα προηγούμενα χρόνια μέχρι σήμερα [59].

Σήμερα, για τις περισσότερες φυσικομηχανικές ιδιότητες ισχύουν ενιαίες προδιαγραφές που έχει καθιερώσει η Ε.Ε. Η σήμανση CE που αποδίδεται σε τελικά προΐόντα για πιστοποίηση της ποιότητας, αποδεικνύει ότι ο παραγωγός έχει συμμορφωθεί με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα και προδιαγραφές ( Λασκαρίδης & Πατρώνης 2005) [59].

Σημαντικά πλεονεκτήματα των μαρμάρων [59]:

- ▶ Είναι όλα όμορφα στην αισθητική φυσικά δομικά υλικά και προσφέρουν τη δυνατότητα κατασκευής επιφανειών με ιδιαίτερη πολυτέλεια.
- ▶ Η επιφάνειά τους μπορεί να στιλβωθεί και να γυαλίζει, όταν χρησιμοποιούνται για εσωτερικές εφαρμογές.
- ▶ Μπορούν να συνδυάζονται με ευχέρεια με τα άλλα δομικά υλικά και να συμβάλλουν στην επίτευξη ενότητας ανάμεσα στον εξωτερικό και εσωτερικό χώρο.

Με βάση τις φυσικομηχανικές τους ιδιότητες, τα γνήσια μάρμαρα σε σύγκριση με τους γρανίτες [59]:

- ▶ Κατά κανόνα παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδαταπορρόφηση.
- ▶ Κατά κανόνα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην κάμψη.
- ▶ Κατά κανόνα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις θερμοκρασιακές μεταβολές.
- ▶ Κατά κανόνα παρουσιάζουν μικρότερη αντοχή στη θλίψη και στη φθορά από τριβή.
- ▶ Κατά κανόνα είναι λεπτόκοκκα και με ισομεγέθεις κρυστάλλους.
- ▶ Είναι αισθητά φτηνότερα από τους γρανίτες, εξαιτίας του υψηλότερου κόστους κοπής και κατεργασίας των γρανιτών που αποτελούνται από σκλήρα ορυκτά (κυρίως χαλαζία και αστρίους).

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια σύντομη περιγραφή στην έννοια του ασβέστη. Σκοπός της συγγραφής του είναι ο αναγνώστης να έλθει σε μία πρώτη επαφή με αυτή την έννοια και να του δοθούν οι απαραίτητες βασικές γνώσεις για την κατανόηση των επόμενων κεφαλαίων. Πρέπει να τονιστεί ότι ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στους ορισμούς (π.χ. άσβηστος ασβέστης, υδράσβεστος κ.λ.π).

Στην διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης οι χρήσεις του ασβέστη άρχισαν να επεκτείνονται, αλλά παραμένει πρωταρχικά ένα κατασκευαστικό προϊόν, μέχρι την ραγδαία ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα περισσότερο από το 80% της κατανάλωσης του ασβέστη στις Η.Π.Α. χρησιμοποιείτο στις κατασκευές, αλλά πρόσφατα περισσότερο από το 90% χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία [29, 55, 56].

### A2.1 Προέλευση

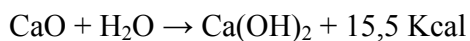
Είναι από τις πιο σημαντικές αερικές κονίες, που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές. Έχει πλήθος εφαρμογών με άριστα αποτελέσματα [41, 52, 55, 56, 60].

Εάν οι κοινοί ασβεστόλιθοι πυρωθούν μεταξύ 800 °C και 1100 °C, το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>), που περιέχουν, θα διασπαστεί στο αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και στο στερεό οξείδιο του ασβεστίου (CaO) ή ενεργό ασβέστιο. Η χημική εξίσωσή της αντιδράσεως είναι [3, 19, 23]:



Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) καλείται άσβεστος ή κεκαυμένη άσβεστος (κοινός ασβέστης). Έχει τη μορφή και το μέγεθος των λίθων από τους οποίους προήλθε και το χρώμα του είναι λευκό [3, 19, 23].

Εάν κατόπιν το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αναμιχθεί με νερό (H<sub>2</sub>O), τότε πραγματοποιείται το λεγόμενο σβήσιμο του ασβέστη και προκύπτει το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)<sub>2</sub>) σύμφωνα με την αντίδραση [3, 19, 23]:



Το τελευταίο αυτό υλικό, που συνήθως χρησιμοποιείται με την μορφή πολτού και σπανιότερα με την μορφή σκόνης, είναι η κονία και καλείται σβησμένος ασβέστης (εσβεσμένη άσβεστος) ή υδράσβεστος [41, 3, 19, 23].

Η υδράσβεστος (Ca(OH)<sub>2</sub>) μαζί με τους πηλούς είναι από τις παλαιότερες συγκολλητικές ύλες, που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την παρασκευή κονιαμάτων. Μόνο κατά τα τελευταία χρόνια σε ορισμένες εργασίες αντικαταστάθηκε από το τσιμέντο [41, 60].

## **A2.2 Παρασκευή**

Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του ασβέστη χρησιμοποιούνται οι άφθονοι σε όλο τον κόσμο ασβεστόλιθοι, οι δολομίτες, τα μάρμαρα και γενικά όλα τα πετρώματα, που περιέχουν μεγάλη αναλογία ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>) [41].

Όλες οι υπόλοιπες προσμίξεις, που περιέχονται στους ασβεστόλιθους, όπως τα οξείδια του μαγνησίου (MgO), του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) κλπ., μετά την πύρωση του ανθρακικού ασβεστίου παραμένουν αναμειγμένα μαζί με τον ασβέστη. Οι προσμίξεις αυτές ελαττώνουν την ποιότητα του. Πρέπει επομένως, να διαλέγουμε εκείνους τους ασβεστόλιθους που περιέχουν τη μεγαλύτερη αναλογία σε ανθρακικό ασβέστιο και τις λιγότερες προσμίξεις [3, 19, 23].



Το πρώτο στάδιο της παρασκευής της κονιάς είναι η πύρωση των ασβεστολίθων [3, 19, 23].

Η πύρωση γίνεται σε ειδικά καμίνια. Παλαιότερα χρησιμοποιούσαν σωροκαμίνια, που κατασκευάζονταν από τους ίδιους τους ασβεστόλιθους που έπρεπε να ψηθούν (Εικόνα 5). Αρχικά έκτιζαν από τους πιο ογκώδεις λίθους μια θολωτή πυρεστία, γύρω και πάνω από την οποία τοποθετούσαν τους υπόλοιπους λίθους κατά σειρά μεγέθους. Κατά διαστήματα δημιουργούσαν οριζόντιους και κατακόρυφους οχετούς για τη διόδο των αερίων. Αφού τελείωναν το κτίσιμο, κάλυπταν εξωτερικά το σωρό με στρώμα πηλού για να μη φεύγει η θερμότητα από τα μεταξύ των λίθων κενά [41].



**Εικόνα 5 : Σωροκαμίνι παρασκευής ασβέστη. Χρησιμοποιείται για παρασκευή μικρών ποσοτήτων και μόνο όπου είναι δύσκολη η μεταφορά υδρασβέστου .**

Ως καύσιμη ύλη χρησιμοποιούσαν ξύλα και θάμνους από τις γύρω περιοχές, τα οποία τοποθετούσαν κατά στρώματα μεταξύ των λίθων [41].

Η πύρωση διαρκούσε περίπου 4 έως 6 μέρες. Μετά, αφού κρύωνε ο σωρός, τον διέλυαν και έπαιρναν τον ασβέστη στον οποίο είχαν μετατραπεί οι ασβεστόλιθοι. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ακόμα, αλλά πολύ λίγο [41].

Σήμερα για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων χρησιμοποιούνται κυρίως:

A. Καμίνια με διακοπτόμενη λειτουργία

B. Καμίνια με συνεχή λειτουργία

A. Τα καμίνια διακοπτόμενης λειτουργίας είναι μόνιμα κτίσματα με εξωτερικούς τοίχους από πέτρες ή τούβλα και με εσωτερική επένδυση από πυρίμαχα τούβλα (Εικόνα 6). Η εσωτερική τους διάμετρος είναι 2 έως 3 m και το ύψος τους 5 έως 7 m. Το πάνω μέρος παραμένει ανοικτό και χρησιμοποιείται για το γέμισμα του καμινιού με τους ασβεστόλιθους, καθώς και για τη διαφυγή των καυσαερίων. Στα πλάγια υπάρχει μια θυρίδα μέσα από την οποία ρίχνεται στο εσωτερικό η καύσιμη ύλη, συνήθως λιθάνθρακας ή λιγνίτης [41, 3, 19].

Τέλος σε ορισμένα καμίνια υπάρχει στο δάπεδο τρύπα (οπή) με σιδερένια κινητή σχάρα, με την οποία γίνεται το ξεφόρτωμα του ασβέστη μετά την ψύξη [41, 3, 19].

Το φόρτωμα γίνεται από πάνω, αφού προηγουμένως κατασκευαστεί στο δάπεδο μια θολωτή πυρεστία, την οποία κτίζουν με ασβεστόλιθους μεγάλου μεγέθους [41, 3, 19].

Σοβαρό μειονέκτημα αυτού του τύπου του καμινιού είναι ότι οι ασβεστόλιθοι των κατωτέρων στρωμάτων θερμαίνονται πιο πολύ από τους ασβεστόλιθους των ανωτέρων, επειδή βρίσκονται κοντά στις φλόγες της καύσιμης ύλης. Συνεπώς η πύρωση του σωρού γίνεται ανομοιόμορφα και η ποιότητα του ασβέστη είναι χαμηλή [41, 3, 19].



**Εικόνα 6: Καμίνι παρασκευής ασβέστη, διακοπτόμενης λειτουργίας.**

Β. Τα καμίνια συνεχούς λειτουργίας είναι συνήθως πιο σύνθετα συγκροτήματα και χρησιμοποιούνται, όταν η παραγωγή ασβέστη πρέπει να είναι μεγάλη. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι: Κατακόρυφα και οριζόντια [41, 3, 19].

Τα κατακόρυφα έχουν συνήθως σχήμα δύο κολουρων κώνων ενωμένων στις βάσεις με τη μεγαλύτερη διάμετρο (Εικόνα 7). Μέγιστη διάμετρος 3 m και ύψος 8 έως 12 m.

Κατασκευάζονται από τειχοποιία ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή από σιδερένιες λαμαρίνες ενισχυμένες με σιδερένια ελάσματα. Εσωτερικά έχουν ισχυρή θερμική και πυρίμαχη μόνωση [41, 3, 19].

Τα χαρακτηριστικά τους σημεία είναι: η χοάνη φορτίσεως στο πάνω τμήμα, οι τρύπες (σε ορισμένο ύψος), μέσα από τις οποίες εισέρχονται οι φλόγες της καύσιμης ύλης μέσα στο καμίνι και ο θάλαμος ψύξεως, στον οποίο καταλήγει ο ασβέστης μετά την πύρωση, για να κρυώσει. Η τροφοδότηση του καμινιού γίνεται με κεκλιμένη μεταφορική ταινία, η οποία μεταφέρει τους ασβεστόλιθους στη χοάνη φορτίσεως που βρίσκεται στο άνω τμήμα ή σε πλάγια θέση του καμινιού [41, 3, 19].



**Εικόνα 7: Κατακόρυφο ασβεστοουργικό καμίνι συνεχούς λειτουργίας.**

### **A2.3 Μεταφορά – Εμπόριο**

Μετά την πύρωση και την ψύξη ο ασβέστης διατίθεται στο εμπόριο σε τεμάχια, όπως αυτά βγήκαν από το καμίνι, χωρίς άλλη κατεργασία. Μετριέται σε Kg, ενώ παλαιότερα τον μετρούσαν σε στατήρες (καντάρια) [41].

Επειδή ο καμένος ασβέστης έχει δυνατή την τάση να ενώνεται με το νερό πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερες προφυλάξεις για την αποθήκευσή του. Οι αποθήκες του ασβέστη πρέπει να είναι ξηροί και καλά στεγασμένοι χώροι [41].

Μπορεί να απορροφήσει εύκολα την ατμοσφαιρική υγρασία και να μετατραπεί σε σκόνη άχρηστη για οποιαδήποτε εργασία. Γι' αυτό και για να αποφύγουμε οποιαδήποτε καταστροφή είναι προτιμότερο αμέσως μετά την παραλαβή του στο εργοτάξιο να γίνεται το σβήσιμο του (η σβέση) και έτσι να παρασκευάζεται υδράσβεστος [41].

### **A2.4 Είδη ασβέστη και ιδιότητές τους**

Η σύσταση και οι ιδιότητες του ασβέστη εξαρτώνται, όπως είπαμε προηγουμένως, από την ορυκτολογική σύσταση των ασβεστολίθων και από τη θερμοκρασία και την κανονικότητα της πυρώσεως. Έτσι διακρίνουμε [41]:

Ασβεστικό ή ασβεστολιθικό ασβέστη, όταν το ενεργό οξείδιο του ασβεστίου περιέχεται σε αναλογία μεγαλύτερη από 85%.

Μαγνησιακό ασβέστη, όταν περιέχει 80 έως 90% οξείδιο του ασβεστίου και μαγνησίου. Στο ποσοστό αυτό το οξείδιο του μαγνησίου δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10 έως 20%.

Δολομιτικό ασβέστη, όταν περιέχει ποσοστό οξειδίου του μαγνησίου ανώτερο από το 20%.

Υδραυλικό ασβέστη, όταν οι ασβεστόλιθοι περιέχουν μικρό ποσοστό (10 έως 20%) αργίλου. Ο υδραυλικός ασβέστης διαφέρει από τους προηγούμενους, γιατί έχει την ιδιότητα να πετρώνει μέσα στο νερό. Ασβέστης αυτού του είδους δεν παρασκευάζεται σήμερα, γιατί στη θέση του χρησιμοποιείται τσιμέντο, που έχει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό αναπτυγμένη την ιδιότητα της πήξεως μέσα στο νερό.

Η καλύτερη ποιότητα ασβέστη είναι η ασβεστολιθική, γιατί περιέχει σε μεγαλύτερη αναλογία το οξείδιο του ασβεστίου, που μόνο αυτό μετατρέπεται μετά το σβήσιμο του στη συγκολλητική ύλη, δηλαδή την υδράσβεστο [29, 41, 52].

## **A2.5 Σβήσιμο ασβέστη**

Το δεύτερο στάδιο παρασκευής της κονίας είναι το σβήσιμο του ασβέστη. Το σβήσιμο γίνεται με την προσθήκη νερού στο οξείδιο του ασβεστίου (τον ασβέστη). Τότε παρατηρείται το εξής φαινόμενο: Τα τεμάχια του ασβέστη διογκώνονται μέχρι διπλασιασμού ή και τριπλασιασμού ακόμη του όγκου τους, όταν πρόκειται για ασβέστη με υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου. Στη συνέχεια σπάνε και τελικά μετατρέπονται σε σκόνη [41].

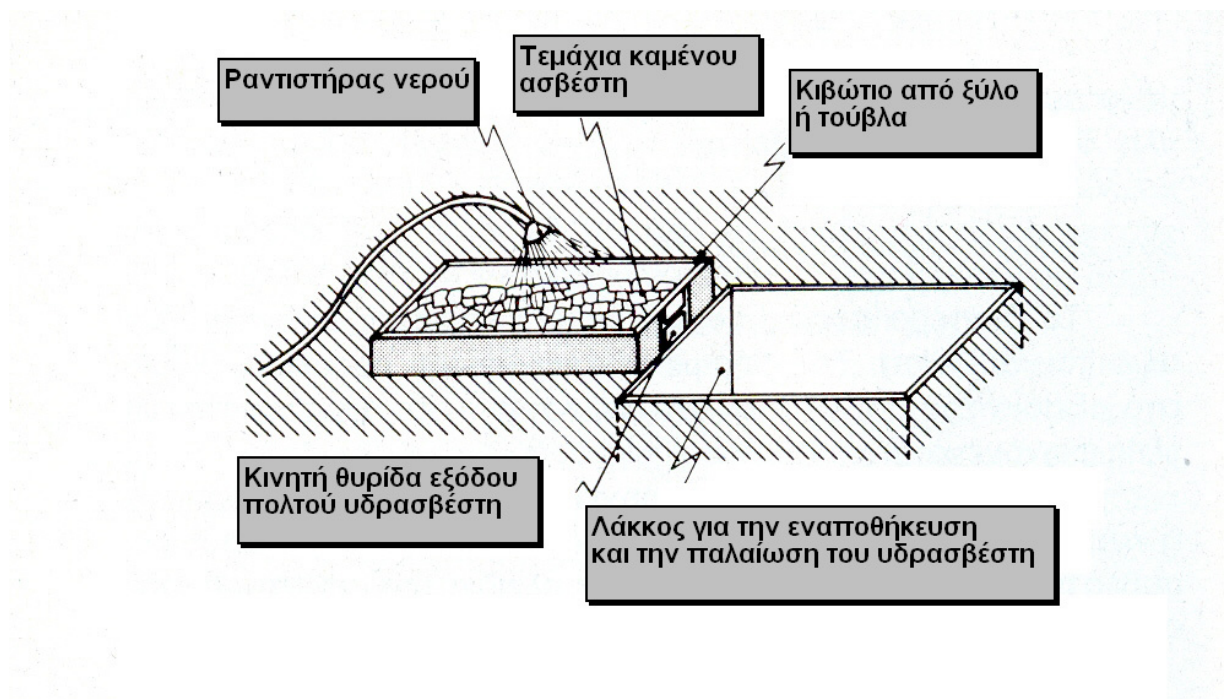
Κατά το σβήσιμο δημιουργείται υψηλή θερμότητα και από τη μάζα του ασβέστη βγαίνει ατμός σφυρίζοντας. Έτσι παράγεται νέο υλικό το υδροξείδιο του ασβεστίου δηλαδή η υδράσβεστος, με εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά από το αρχικό οξείδιο του ασβεστίου. Η θερμότητα που αναπτύσσεται είναι τόσο μεγάλη ώστε η θερμοκρασία μπορεί να φθάσει τους 200 °C. Αυτή είναι η υψηλότερη θερμοκρασία βρασμού του νερού και το νερό που περισσεύει βράζει και εξατμίζεται. Συνεπώς είναι δυνατό να προκληθούν εγκαύματα σοβαρότατα στους εργάτες που ασχολούνται με το σβήσιμο, εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα προφύλαξης [41].

Όταν το προστιθέμενο νερό είναι το απολύτως απαραίτητο για την εκτέλεση της χημικής αντιδράσεως (32% του βάρους του οξειδίου του ασβεστίου), τότε η υδράσβεστος παίρνει

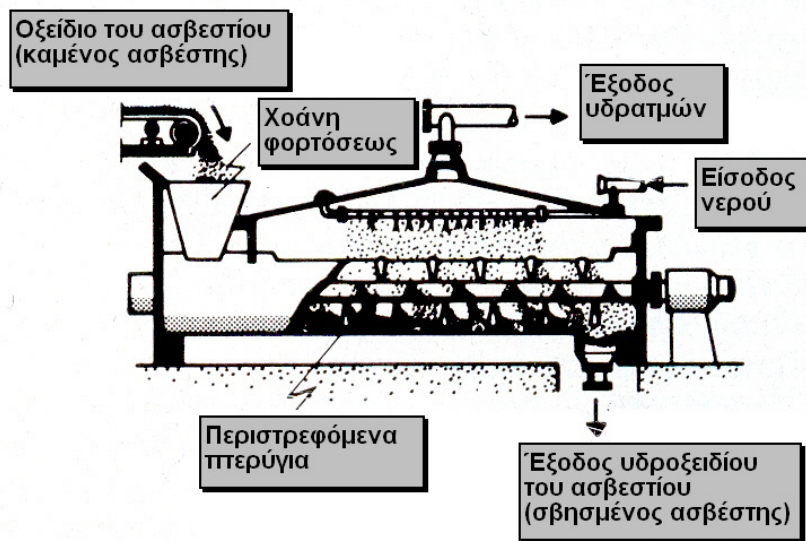
την μορφή λευκής σκόνης και κυκλοφορεί στο εμπόριο μέσα σε χάρτινους σάκους καλά σφραγισμένους και υδατοστεγανούς. Έτσι αποκλείεται η επαφή της σκόνης της υδρασβέστου με την υγρασία και τον ατμοσφαιρικό αέρα [41].

Επειδή όμως κατά κανόνα η υδράσβεστος χρησιμοποιείται με μορφή πολτού, το προστιθέμενο νερό είναι πολύ περισσότερο [41].

Το σβήσιμο του ασβέστη γίνεται μέσα σε ξύλινο ορθογωνικό κιβώτιο (καρούτα) (Εικόνα 8) ή μέσα σε ρηχή δεξαμενή από τούβλα εάν πρόκειται για μονιμότερη εγκατάσταση. Τέλος, εάν θέλουμε μικρές ποσότητες το σβήσιμο γίνεται σε ξύλινο δάπεδο, που περιορίζεται γεωμετρικά με μικρό ανάχωμα από άμμο. Στα εργοστάσια παραγωγής ασβέστη υπάρχει μονιμότερη εγκατάσταση για το σβήσιμο του (Εικόνα 9) [41].



**Εικόνα 8 :** Εγκατάσταση σβησίματος ασβέστη στο εργοτάξιο και λάκκος για την αποθήκευση και παλαίωση της υδρασβέστου [41].



Εικόνα 9 : Μόνιμη εγκατάσταση σβησίματος ασβέστη συνεχούς λειτουργίας με μεγάλη παραγωγή [41].

Η διαδικασία στο εργοτάξιο πρέπει να ακολουθεί την εξής πορεία [41]:

Τοποθετούνται πρώτα τα τεμάχια του ασβέστη επάνω σε όλο το δάπεδο του κιβωτίου, ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευσή τους σε ορισμένα σημεία. Στη συνέχεια ρίχνεται το νερό με τη βοήθεια ραντιστήρα. Το νερό πρέπει να είναι τόσο, ώστε να υπερκαλύπτει τα τεμάχια του ασβέστη κατά τη στιγμή της μέγιστης διόγκωσής του. Συγχρόνως πρέπει να ανακατεύεται δυνατά με ξύλινο φτυάρι από πεπειραμένο εργάτη, έτσι ώστε όλη η μάζα του ασβέστη να έρχεται σε επαφή με το νερό και να ολοκληρώνεται το σβήσιμο.

Μετά το σβήσιμο ρίχνεται ο πολτός μέσα σ' ένα διπλανό λάκκο, όπου παραμένει έως ότου χρησιμοποιηθεί.

Εάν χρησιμοποιηθεί νερό λιγότερο από το απαιτούμενο ή εάν η ανάμιξη δεν είναι ικανοποιητική, τότε ένα μέρος του ασβέστη υπερθερμαίνεται (καίγεται) και δεν



σβήνεται, αλλά μετατρέπεται σε σβώλους και τρίμματα αδρανούς υδρασβέστου, με αποτέλεσμα ο πολτός, που θα προκύψει να είναι κατώτερης ποιότητας.

Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και όταν το νερό είναι πολύ περισσότερο από το απαιτούμενο ή όταν είναι πολύ χαμηλής θερμοκρασίας. Όταν κάνει πολύ κρύο πρέπει να αποφεύγεται το σβήσιμο, κατεβαίνει η θερμοκρασία της αντιδράσεως απότομα, το σβήσιμο διακόπτεται και η υδράσβεστος γίνεται κοκκώδης.

Από τα παραπάνω καταλήγουμε στα εξής μέτρα, που πρέπει να λαμβάνονται κατά το σβήσιμο, που αποτελεί τη σπουδαιότερη εργασία για την παραγωγή υδρασβέστου καλής ποιότητας [41]:

Προσδιορισμός της ποσότητας του νερού που απαιτείται για το σβήσιμο. Όσο πλουσιότερος σε οξειδίο του ασβεστίου είναι ο ασβέστης, τόσο περισσότερο νερό απαιτείται για το σβήσιμο του. Ο προσδιορισμός της ποσότητας αυτής γίνεται εύκολα στο εργοτάξιο. Μέσα σε δοχείο ρίχνονται 2 έως 3 τεμάχια ασβέστη και καλύπτονται με νερό. Μετράμε το χρόνο έναρξης της αντίδρασης και εξετάζουμε τον πολτό. Εάν η ποσότητα του νερού που ρίξαμε στο δοχείο είναι αυτή που πρέπει, τότε ο πολτός πρέπει να είναι πλαστικός και λιπαρός σαν "γιαούρτι" χωρίς σβώλους και τρίμματα.

Δυνατό ανακάτεμα κατά την διάρκεια του σβησίματος.

Αποφυγή χρησιμοποίησης πολύ ψυχρού νερού.

Χρησιμοποίηση μαλακού και χωρίς άλατα νερού. Απαγορεύεται η χρήση θαλασσινού νερού.

Απομάκρυνση των τεμαχίων, που δεν σβήστηκαν και των άλλων προσμειγμάτων, τα οποία ήταν τυχόν αναμειγμένα με τον καμένο ασβέστη.

Παραμονή του πολτού της υδρασβέστου, τουλάχιστον για 15 μέρες πριν από τη χρησιμοποίησή της, μέσα στους ειδικούς λάκκους και ράντισμά της με άφθονο νερό, ώστε να σβήσουν τελείως τα μικρότατα τεμάχια, που κατά τύχη έμειναν άσβηστα. Ο πολτός του σβησμένου ασβέστη (υδράσβεστος) μπορεί να διατηρηθεί για πολύ χρόνο, αρκεί να προφυλαχθεί από την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα, ο οποίος, όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο, προκαλεί τη σκλήρυνσή του. Γι' αυτό πρέπει να καλυφθεί ο λάκκος, στον οποίο βρίσκεται ο πολτός, με ένα στρώμα χώματος ή καλύτερα άμμου, πάχους 30 cm περίπου. Το στρώμα πρέπει να διατηρείται μόνιμα υγρό.

## **A2.6 Κατηγορίες υδρασβέστου**

Η υδράσβεστος διακρίνεται ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε υδροξείδιο του ασβεστίου κολλοειδούς μορφής, σε [41, 3, 19]:

1. Παχύ
2. Ισχνό (αδύνατο)

Η παχιά υδράσβεστος προέρχεται από ασβεστιτικό ασβέστη πλούσιο σε οξείδιο του ασβεστίου, μετά από προσεκτικό σβήσιμό του. Ο όγκος της είναι συνήθως υπερδιπλάσιος από τον όγκο του καμένου ασβέστη. Ο πολτός αυτής της υδρασβέστου είναι πολύ πλαστικός και λιπαρός και δεν περιέχει στερεούς κόκκους. Μπορεί να αναμειχθεί με μεγάλη ποσότητα άμμου για την παρασκευή καλού ασβεστοκονιάματος [41, 19].

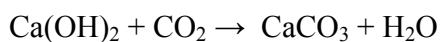
Η αδύνατη υδράσβεστος προέρχεται από δολομιτικό ασβέστη ή από κακό σβήσιμο ασβεστιτικού ασβέστη. Ο όγκος της είναι μικρότερος από το διπλάσιο όγκο του ασβέστη από τον οποίο προήλθε. Είναι άγρια στην αφή και λιγότερο πλαστική από τον παχιά. Για να παρασκευάσουμε το ασβεστοκονίαμα απαιτείται μεγάλη ποσότητα αδύνατης υδρασβέστου, για να προκύψει καλό κονίαμα [41, 19].

Επομένως τα κονιάματα, που γίνονται με αδύνατη υδράσβεστο στοιχίζουν περισσότερο από εκείνα στα οποία χρησιμοποιείται παχιά [41, 19].

## **A2.7 Ιδιότητες υδρασβέστου**

Η κύρια ιδιότητα της υδρασβέστου, που ενδιαφέρει τον κατασκευαστή, είναι η πήξη [41].

Το υδροξείδιο του ασβεστίου  $[Ca(OH)_2]$  ή αλλιώς υδράσβεστος έχει την ιδιότητα να απορροφά εύκολα διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), το οποίο βρίσκεται ελεύθερο στον ατμοσφαιρικό αέρα, και να μεταπίπτει πάλι στην αρχική ένωση από την οποία προέκυψε ο καμένος ασβέστης, δηλαδή σε στερεό ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ). Συγχρόνως εμφανίζεται νερό. Η χημική αυτή αντίδραση παριστάνεται ως εξής [41, 55, 56]:



Σ' αυτή την ιδιότητα βασίζεται η ικανότητα της κονιάς αυτής να πήζει και επομένως να συγκρατεί τους κόκκους της άμμου στερεά συνδεδεμένους μεταξύ τους ή να συγκολλάει του λίθους και τα τούβλα μεταξύ τους, όταν παρεμβληθεί ασβεστοκονίαμα. Το ασβεστοκονίαμα αυτό, όταν σκληρύνει, δεν είναι παρά ασβεστόλιθος, που περιέχει στην μάζα του άμμο [41].

Η υδράσβεστος είναι κατ' εξοχήν κονία αερική, γιατί, όπως αναφέραμε, μόνο με την επαφή της με τον αέρα μπορεί να σκληρυνθεί. Επειδή δε συγχρόνως αποδίδει νερό πρέπει, για να ολοκληρωθεί η σκλήρυνση, να απομακρυνθεί το νερό αυτό. Έτσι οι δύο παράγοντες, που πρέπει να συνυπάρχουν για να στερεοποιηθεί η κονία είναι [41]:

1. Επαφή όλης της μάζας της υδρασβέστου με τον αέρα.
2. Διατήρηση του περιβάλλοντος σε όσο το δυνατό ξηρότερη κατάσταση, για να γίνεται εύκολα η εξάτμιση του νερού.

Παρατηρήθηκε ότι σε χονδρούς τοίχους παλαιών κτιρίων, που βρίσκονται σε υγρά υπόγεια ή θεμέλια δεν είχε ακόμη ολοκληρωθεί η σκλήρυνση του κονιάματος στο εσωτερικό τους αν και είχαν περάσει πολλά χρόνια από την κατασκευή τους [41].

Επίσης παρατηρείται ότι κατά τους χειμερινούς υγρούς μήνες τα ασβεστοκονιάματα σκληραίνουν πολύ αργότερα παρά τους θερινούς, θερμούς μήνες, οπότε η εξάτμιση είναι πολύ εντονότερη [41].

## **A2.8 Είδη και χρήσεις υδρασβέστου**

Η υδράσβεστος χρησιμοποιείται ως συγκολλητική ύλη, κυρίως για την παρασκευή διαφόρων ασβεστοκονιαμάτων [41, 55].

Οι αναλογίες άμμου και υδρασβέστου στα κονιάματα αυτά ποικίλλουν ανάλογα με την ποιότητα της υδρασβέστου (παχιά ή αδύνατη), την κοκκομετρική σύσταση της άμμου (χονδρόκοκκη, λεπτόκοκκη, μέση) και τον σκοπό για τον οποίο προορίζουν τα κονιάματα (κονιάματα για τη δόμηση θεμελίων ή ανωδομών, για την κατασκευή εσωτερικών ή εξωτερικών επιχρισμάτων κλπ.). Επίσης χρησιμοποιείται και σε πιο σύνθετα κονιάματα, όπως είναι τα γυψασβεστοκονιάματα (μείγμα γύψου, ασβέστη και άμμου), θηραϊκόκονιάματα, τα ασβεστοτσιμεντοκονιάματα κλπ [41].

Επίσης χρησιμοποιείται και στα τσιμεντοκονιάματα, γιατί βελτιώνει μερικές ιδιότητες τους [41].

Αν και η αντοχή της υδρασβέστου μετά τη σκλήρυνσή της είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή τσιμέντου, όμως έχει αποδειχθεί ότι μικρή ποσότητα υδρασβέστου (μέχρι 10%), όταν προστεθεί σε καθαρό τσιμεντοκονίαμα, όχι μόνο δεν ελαττώνει την αντοχή του, αλλά αντίθετα αυξάνει ορισμένες ιδιότητές του [41]. Έτσι:

Το καθιστά περισσότερο εργάσιμο, δηλαδή περισσότερο μαλακό και ευκατέργαστο κατά την χρησιμοποίησή του στις οικοδομικές εργασίες.

Διατηρεί για αρκετό χρόνο σχετική εργασία, που είναι απαραίτητη για την κανονική πήξη του τσιμεντού και την αποφυγή ραγισμάτων στο τσιμεντοκονίαμα.

Αυξάνει την ικανότητα προσφύσεως του τσιμεντοκονιάματος επάνω στους λίθους και τα τούβλα, γιατί συγκρατεί την υγρασία του κονιάματος και έτσι διευκολύνει την απορροφητική ενέργεια των υλικών αυτών.

Άλλη χρήση της υδρασβέστου γίνεται στα υδροχρώματα. Χρησιμοποιείται αραιό γάλα υδρασβέστου, δηλαδή διάλυμα υδρασβέστου μέσα σε νερό, στο οποίο ρίχνουμε το χρώμα που θέλουμε. Και εδώ ο ασβέστης ενεργεί ως συγκολλητική ουσία, συνδέει δηλαδή τα μόρια του χρώματος με τις επιφάνειες που θέλουμε να καλύψουμε [41].

Τέλος, τόσο ο καμένος όσο και ο σβησμένος ασβέστης χρησιμοποιούνται πολύ σε διάφορες χημικές βιομηχανίες ως βοηθητική ύλη [41].

## **A2.9 Προδιαγραφές ασβέστη. Απαιτήσεις ποιότητας**

Με βάση τις Ευρωπαϊκές Προδιαγραφές EN 459 – 1, EN 459 – 2 και EN 459 – 3 που αναφέρονται παρακάτω, προβλέπονται οι παρακάτω τύποι άσβεστων: CL 90, CL 80, CL 70, DL 85, DL 80, HL 2, HL 3.5, HL 5, NHL 2, NHL 3.5, NHL 5. Οι πέντε πρώτοι τύποι (CL = Calcium Lime και DL = Dolomitic Lime), αναφέρονται στην ελάχιστη περιεκτικότητα αθροίσματος CaO + MgO, ενώ οι έξι τελευταίοι αναφέρονται για τις υδραυλικές άσβεστους και τις φυσικές υδραυλικές άσβεστους και βασική απαίτηση έχουν τις ελάχιστες αντοχές των στις 28 ημέρες [8, 9].

Το σύστημα πιστοποίησης που έχει προταθεί να ακολουθηθεί από όλα τα κράτη μέλη της CEN είναι το τύπου 2 που προβλέπει δήλωση της πιστότητας του προϊόντος από τον

κατασκευαστή, με πιστοποίηση της εγκυρότητας τού ελέγχου παραγωγής στο εργοστάσιο από αναγνωρισμένο οργανισμό [55, 56, 8, 9].

Ο έλεγχος ποιότητας περιλαμβάνει χημικές αναλύσεις και έλεγχο των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων τόσο στον άσβηστο ασβέστη όσο και στις διάφορες ενυδατωμένες μορφές [55, 56, 8, 9].

Για τον άσβηστο ασβέστη οι τιμές αναφέρονται στην “ως παραλαμβάνεται” ποιότητα ενώ στις άλλες περιπτώσεις (υδράσβεστο, πολτό και υδραυλική άσβεστο) οι τιμές αναφέρονται επί ξηρού. Λεπτομέρειες για την εκτέλεση κάθε αναλύσεως υπάρχουν στην προδιαγραφή EN 459 – 2. Οι χημικές απαιτήσεις ανά ποιότητα άσβεστου (% κατά βάρος) εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα 6 [55, 56, 8, 9].

Πλήθος κατηγοριών	Τύπος οικοδομικού ασβέστη	CaO + MgO	MgO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Διαθέσιμος ασβέστης
1	CL 90	≥ 90	≤ 5 <sup>C</sup>	≤ 4	≤ 2	-
2	CL 80	≥ 80	≤ 5 <sup>C</sup>	≤ 7	≤ 2	-
3	CL 70	≥ 70	≤ 5	≤ 12	≤ 2	-
4	DL 85	≥ 85	≥ 30	≤ 7	≤ 2	-
5	DL 80	≥ 80	≥ 5	≤ 7	≤ 2	-
6	HL 2	-	-	-	≤ 3 <sup>b</sup>	≥ 8
7	HL 3,5	-	-	-	≤ 3 <sup>b</sup>	≥ 6
8	HL 5	-	-	-	≤ 3 <sup>b</sup>	≥ 3
9	NHL 3,5	-	-	-	≤ 3 <sup>b</sup>	≥ 15
10	NHL 3,5	-	-	-	≤ 3 <sup>b</sup>	≥ 9
11	NHL 5	-	-	-	≤ 3 <sup>b</sup>	≥ 3

Πίνακας 6: Χημικές απαιτήσεις ασβέστη κατά EN 459 – 1 [55].

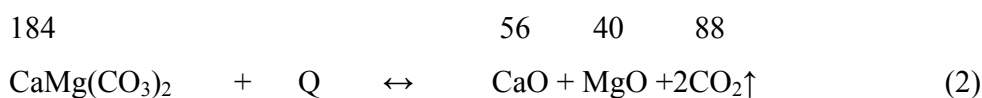
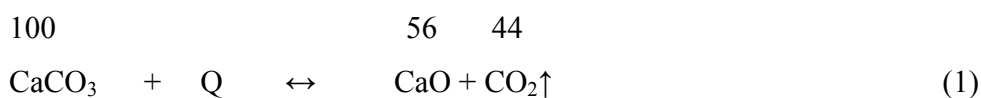
Στον πίνακα 6 οι τιμές είναι εφαρμόσιμες σε όλα τα είδη ασβέστη. Για άσβηστο ασβέστη αυτές οι τιμές ανταποκρίνονται στο τελικό προϊόν. Για όλα τα άλλα είδη ασβέστη (ένυδρο, ασβεστοπολτό και υδραυλικούς ασβέστες) οι τιμές βασίζονται στο προϊόν μετά από την αφαίρεση της υγρασίας και του περιεχόμενου δεσμευμένου νερού. Ο εκθέτης <sup>b</sup> δηλώνει το περιεχόμενο SO<sub>3</sub>. Αν είναι πάνω από 3% και μέχρι 7% είναι επιτρεπτό, εάν η πυκνότητα αποδειχθεί σε 28 ημέρες με νερό που χρησιμοποιήθηκε με βάση τη δοκιμή του EN 196 – 2. Ο εκθέτης <sup>c</sup> δηλώνει το περιεχόμενο MgO. Αν είναι μέχρι 7% είναι αποδεκτό εάν περάσει την δοκιμή πυκνότητας όπως δίδεται στο 5.3 prEN 459-2:2000 [55, 56, 8, 9].





Η βασικότερη χημική ιδιότητα του ασβεστόλιθου είναι η θερμική αποσύνθεσή του, κατά την οποία σχηματίζονται άσβεστος (CaO) και διοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτό το χαρακτηριστικό στηρίζεται η βιομηχανία της ασβέστου, χρησιμοποιώντας μια διεργασία που γενικά είναι γνωστή ως ασβεστοποίηση.

Καθορισμένη χημικά με μοριακά βάρη η αντίδραση ασβεστοποίησης, τόσο για υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθο (1), όσο και για δολομίτη (2) δίνεται παρακάτω :



Πρόκειται για μια ενδόθερμη ετερογενή αντίδραση (περιλαμβάνει δηλαδή δύο φάσεις, στερεή και αέρια) που όταν πραγματοποιείται σε κλειστό σύστημα επηρεάζεται έντονα από τη μερική πίεση της αέριας φάσης ( $P_{\text{CO}_2}$ ). Αύξηση της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης της ασβεστοποίησης [3,19].

Υπάρχουν τρεις βασικοί παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της αντίδρασης αποσύνθεσης των ασβεστόλιθων:

1. Το πέτρωμα πρέπει να θερμαίνεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης των ανθρακικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται.
2. Αυτή η ελάχιστη προαπαιτούμενη τιμή (που πρακτικά όμως είναι μια υψηλή τιμή θερμοκρασίας) πρέπει να διατηρείται για ένα συγκεκριμένο, αλλά αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα.
3. Το αέριο του άνθρακα που παράγεται πρέπει να απομακρύνεται άμεσα.

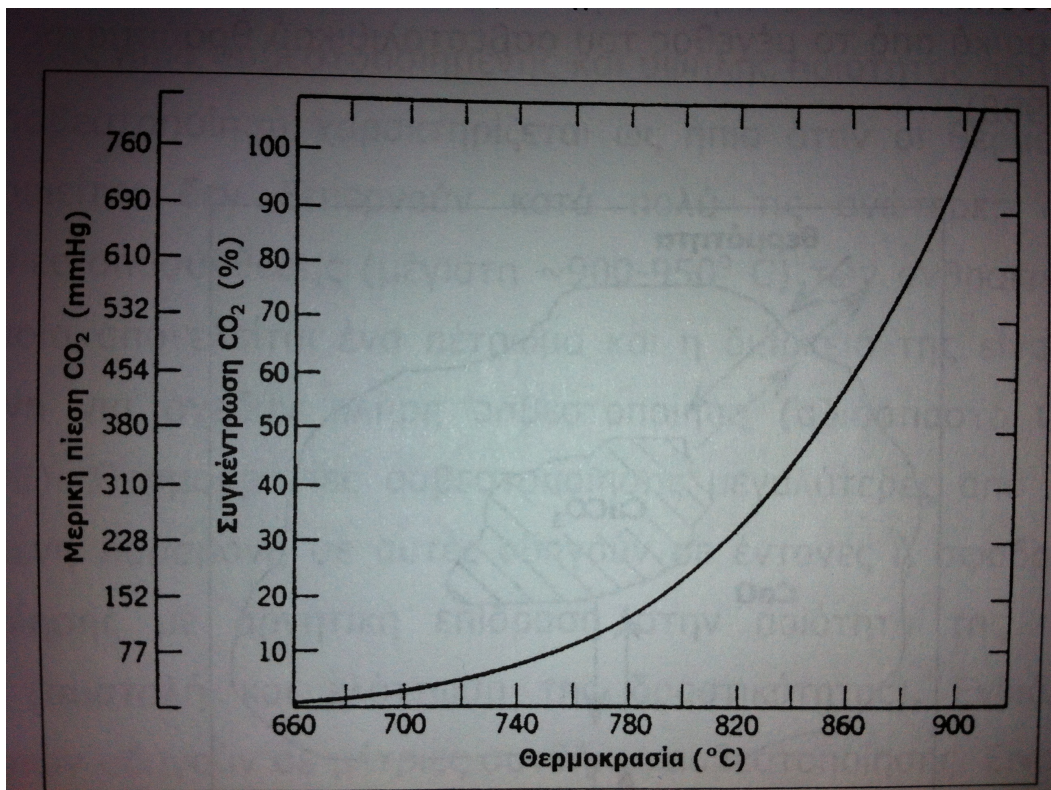
Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις οι ασβεστόλιθοι πριν την ασβεστοποίησή τους προθερμαίνονται σε θερμοκρασίες περίπου 800 °C. Έτσι, η ελεύθερη υγρασία του πετρώματος εξατμίζεται, ενώ μια μικρή ποσότητα οργανικού υλικού που υπάρχει στους περισσότερους ασβεστόλιθους αναφλέγεται. Αυτή η θερμότητα που αναπτύσσεται, εξαιτίας της ανάφλεξης, προστίθεται στη θερμότητα που προσφέρεται στο πέτρωμα, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ελαφρώς νωρίτερα η απαιτούμενη θερμότητα για την ασβεστοποίηση.

Παράλληλα, η προθέρμανση προκαλεί διαστολή στην μικριτική θεμελιώδη μάζα ενός ασβεστόλιθου. Στους αδροκυσταλλικούς ασβεστόλιθους η θερμότητα προκαλεί πίεση στους κρυστάλλους (εξαιτίας διαστολής), οδηγώντας τους σε θραύση. Επομένως, κατά τη στιγμή έναρξης της ασβεστοποίησης το πέτρωμα είναι περισσότερο πορώδες και μπορεί να περιέχει αμέτρητους μικροπόρους και μικρορωγμές διασκορπισμένα σε όλη την επιφάνειά του. Η κατάσταση αυτή των ασβεστολιθικών θραυσμάτων ευνοεί την ασβεστοποίηση και την ευκολότερη είσοδο της θερμότητας στα εσωτερικότερα τμήματά τους. Βέβαια, σύμφωνα με τον Boynton [3], έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις πλήρης κατάρρευση της δομής των ασβεστολιθικών θραυσμάτων και κονιοποίησή τους κατά τη διάρκεια της προθέρμανσης, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η ασβεστοποίηση τους σε κατακόρυφη υψικάμινο. Είναι λοιπόν απαραίτητο πριν την ασβεστοποίηση ενός ανθρακικού πετρώματος να ελεγχθεί πειραματικά η συμπεριφορά του στην προθέρμανση, ώστε να συμπεριληφθεί ή όχι το στάδιο αυτό στη διεργασία της ασβεστοποίησης.

Ο Boynton [3] αναφέρει ότι οι τιμές της θερμοκρασίας αποσύνθεσης του  $\text{CaCO}_3$ , που προσδιορίστηκαν από διάφορους ερευνητές στις αρχές του εικοστού αιώνα, είναι γενικά ακόμη αποδεκτές και ανέρχονται σε 898 °C για πίεση 1 atm σε ένα περιβάλλον με 100%  $\text{CO}_2$ . Ωστόσο, ορισμένες μελέτες τοποθετούν αυτή τη θερμοκρασία στους 902,5 °C [3, 19, 33, 42]. Στην εικόνα 10 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης και της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  στη θερμοκρασία αποσύνθεσης του  $\text{CaCO}_3$  [3]. Η θερμοκρασία για το δολομίτη δεν είναι και πολύ σαφής. Η αντίδραση της θεμικής αποσύνθεσης του  $\text{MgCO}_3$  πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, μεταξύ 402 και 550 °C

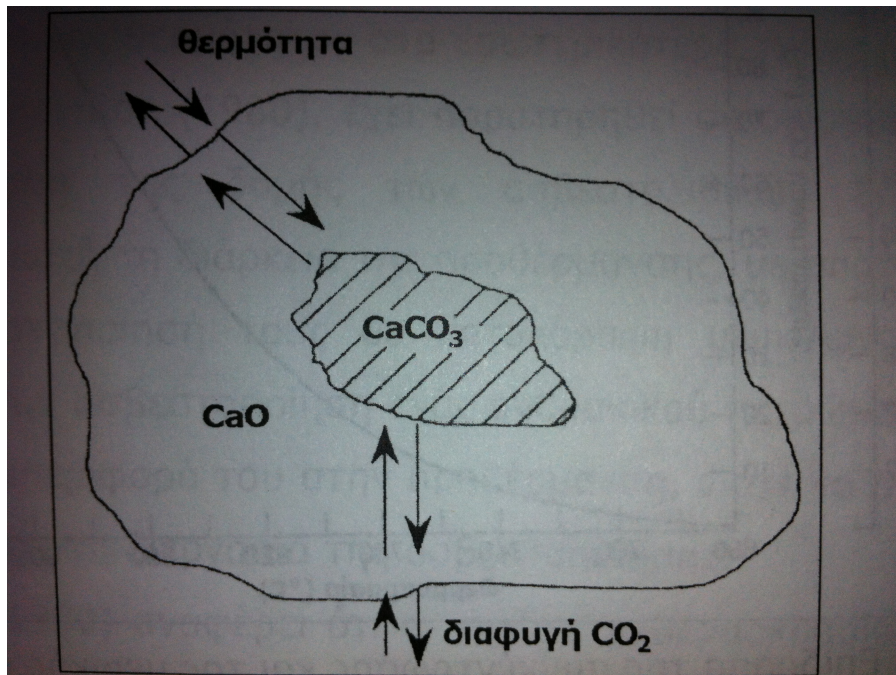
ανάλογα με τη μερική πίεση του CO<sub>2</sub> [3]. Εφόσον η αναλογία MgCO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> διαφέρει μεταξύ των πολλών ειδών δολομιτικού και μαγνησιούχου ασβεστόλιθου, η θερμοκρασία αποσύνθεσης δεν διατηρείται σταθερή και είναι αναγκαίο να προσδιορίζεται σε κάθε είδος πετρώματος.

Επίσης, διαφορές στην κρυσταλλικότητα του πετρώματος φαίνεται να ενισχύουν την ασυμφωνία των δεδομένων. Το MgCO<sub>3</sub> του δολομίτη αποσυνθέεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες απ' ό,τι ο μαγνησίτης. Μια καλή μέση τιμή πλήρους αποσύνθεσης του MgCO<sub>3</sub> ενός υψηλής κρυσταλλικότητας δολομίτη σε πίεση 1 atm και περιβάλλον με 100% CO<sub>2</sub>, είναι οι 800 °C [3]. Το CaCO<sub>3</sub> του δολομίτη αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται δυο στάδια αποσύνθεσης.



Εικόνα 10: Επίδραση της συγκέντρωσης και της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> στη θερμοκρασία αποσύνθεσης του CaCO<sub>3</sub> [33].

Η αποσύνθεση πάντα προχωρεί προοδευτικά από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό (Εικόνα 11). Συνήθως το βάθος της διείδυσης μεταβάλλεται ομοιόμορφα στο εσωτερικό του πετρώματος από όλες τις πλευρές του. Στην πραγματικότητα μια μικρή εξωτερική ή επιφανειακή αποσύνθεση ανθρακικών μορίων μπορεί να εμφανιστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κάτω από ευνοϊκές συνθήκες όπως είναι οι χαμηλές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> που οδηγούν σε χαμηλή μερική πίεση. Ο Azbe [3, 19, 33, 42] έχει καταγράψει σε ασβεστιτικά πετρώματα ίχνη επιφανειακής αποσύνθεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, μέχρι 742 °C. Την ίδια τιμή (~ 740 °C) κατέγραψαν και οι Καντηράνης [10] και Kantiranis et al. [11, 30]. Για να προχωρήσει όμως η ασβεστοποίηση μέχρι το εσωτερικό του ασβεστόλιθου, απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να επιτευχθεί αποσύνθεση στον πυρήνα του ασβεστολιθικού θραύσματος. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του θραύσματος, τόσο μεγαλύτερες θερμοκρασίες απαιτούνται για την αποσύνθεση του πυρήνα, εξαιτίας της αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό του από τις δυνάμεις διαφυγής του αερίου CO<sub>2</sub>. Κατά συνέπεια, με σταθερή την καθαρότητα του πετρώματος, η διαφορά των θερμοκρασιών αποικοδόμησης μεταξύ της επιφάνειας και του πυρήνα μπορεί να είναι από 150 έως 370 °C, εξαρτώμενη βασικά από το μέγεθος του ασβεστολιθικού θραύσματος [3, 19].



Εικόνα 11: Εξέλιξη της ασβεστοποίησης [33].

Σύμφωνα με τον Boynton [3], η ευαίσθητη φύση της αντίδρασης της ασβεστοποίησης, μπορεί να εκδηλωθεί με τον επανασηματισμό ασβεστίτη. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρουσιαστεί, όταν ασβεστοποιούνται πολύ μεγάλα (>15 cm) θραύσματα ασβεστόλιθου. Καθώς η κρίσιμη θερμότητα διαπερνά τη μάζα διερχόμενη από τον πυρήνα, η αποσύνθεση σε ένα περιβάλλον με έλλειψη  $\text{CO}_2$  θα αρχίσει να ασκεί σημαντική πίεση ξεπερνώντας κατά πολύ την ατμοσφαιρική πίεση, φθάνοντας τις 7 atm περίπου σε ακραίες περιπτώσεις. Η θερμοκρασία αυξάνει καθώς η πίεση αυξάνεται και προκαλεί στην ασβεστοποιημένη επιφάνεια ένα υπερβολικό ψήσιμο (>1300<sup>0</sup>C). Αυτό οδηγεί σε συρρίκνωση του πετρώματος, αποφράσσοντας ή περιορίζοντας τους πόρους και τις σχισμές διαμέσου των οποίων διαφεύγει το  $\text{CO}_2$ . Εάν μια τέτοια άσβεστος εκφορτωθεί από την υψικάμινο πριν όλοι οι πυρήνες ασβεστοποιηθούν, παρατηρείται στη συνέχεια μια ελαφρά διάχυση του  $\text{CO}_2$  από τον πυρήνα η οποία μπορεί να απορρηφθεί από την επιφάνεια της ψυχόμενης ασβέστου. Γρήγορη και συνεχόμενη απομάκρυνση του  $\text{CO}_2$  είναι το βασικό ζητούμενο της διαδικασίας παραγωγής της

ασβέστου. Υπάρχει μια βέλτιστη θερμοκρασία ασβεστοποίησης και ένας ρυθμός θέρμανσης για κάθε ασβεστόλιθο ο οποίος μπορεί να προσδιοριστεί μόνο πειραματικά με στόχο την παραγωγή μιας ήπια ασβεστοποιημένης και υψηλής ποιότητας ασβέστου.

Μια ασβεστοποίηση χαρακτηρίζεται ως ήπια όταν οι θερμοκρασίες που πραγματοποιείται δεν ξεπερνούν κατά πολύ τις ανώτερες απαιτούμενες θερμοκρασίες αποσύνθεσης (μέγιστη~900-950<sup>0</sup>C) των ανθρακικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται ένα πέτρωμα και η διάρκειά της είναι η ελάχιστη απαιτούμενη για σχεδόν πλήρη ασβεστοποίηση (αδιάσπαστο CaCO<sub>3</sub> < 4%, Oates [19]). Θερμοκρασίες ασβεστοποίησης μεγαλύτερες από 1300 <sup>0</sup>C και παρατεταμένη παραμονή σε αυτές οδηγούν σε έντονες ή σφοδρές συνθήκες ασβεστοποίησης με αρνητική επίδραση στην ποιότητα της παραγόμενης ασβέστου ( συστολή και ελάττωση της δραστηριότητας). Ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασιών οδηγούν σε μέτριες συνθήκες ασβεστοποίησης. Είναι δυνατόν η παρατεταμένη παραμονή σε μέτριες συνθήκες ασβεστοποίησης να οδηγήσει τελικά σε υπερβολικό ψήσιμο της ασβέστου και ελάττωση της ποιότητάς της. Η ποιότητα μιας ασβέστου χαρακτηρίζεται από τη χημική καθαρότητα, το ξηρό φαινόμενο βάρος, το πορώδες και το ποσοστό του αδιάσπαστου πυρήνα CaCO<sub>3</sub> που περιέχει.

Από την εμπειρία που αποκτήθηκε, είτε από πειραματικές μελέτες, είτε από τη βιομηχανική εφαρμογή της διαδικασίας ασβεστοποίησης, έγινε φανερό ότι υπάρχουν πολλές κρίσιμες μεταβλητές στην παραγωγή της ασβέστου που ακόμα και ξεχωριστά η κάθε μια μπορεί να ασκήσει αρνητικές επιδράσεις στην ποιότητά της. Περισσότερο πολύπλοκο όμως απ' όλα είναι το γεγονός ότι κάθε πέτρωμα έχει τις δικές του ιδιαιτερότητες, περιορισμούς και βέλτιστες συνθήκες οι οποίες μπορούν να εξακριβωθούν μόνο με εργαστηριακές δοκιμές.

Αυτές οι μεταβλητές αναφέρονται περιληπτικά παρακάτω με μια κατά προσέγγιση σειρά σημασίας [3, 19, 33, 42] :

Είδος του πετρώματος.

Φυσικά χαρακτηριστικά ( μέγεθος κόκκων )

Τάση θραύσης των κόκκων με τη θέρμανση.

Είδος και ποιότητα προσμίξεων.

Μέγεθος των θραυσμάτων του ανθρακικού πετρώματος και διαβάθμιση μεγέθους.

Ρυθμός ασβεστοποίησης – προθέρμανση.

Θερμοκρασία ασβεστοποίησης.

Διάρκεια ασβεστοποίησης – χρόνος παραμονής.

Χημική αντιδραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου.

Διαστολή/συστολή των ασβεστολιθικών θραυσμάτων.

Πυκνότητα και πορώδες των ασβεστολιθικών θραυσμάτων.

Ειδική επιφάνεια και συσσωματώσεις των κόκκων ασβέστου.

Ποιότητα και τύπος καύσιμης ύλης.

Φαινόμενα επανασηματισμού  $\text{CaCO}_3$ .

Η μόνη ταξινόμηση [3] των διαφορετικών ασβεστολιθικών τύπων και πιθανώς χιλιάδων άλλων σχετικά καθαρών ανθρακικών φάσεων, που βασίζεται αποκλειστικά στη συμπεριφορά τους κατά την ασβεστοποίηση, περιλαμβάνει τις ακόλουθες τέσσερις πολύ γενικές κατηγορίες :

1. Αυτοί που θραύονται οι κόκκοι και κατακερματίζονται τα ασβεστολιθικά θραύσματα γρήγορα κατά την διάρκεια της προθέρμανσης, ακόμη και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ασβεστοποίησης.
2. Αυτοί που παράγουν μια πορώδη, ενεργή άσβεστο κάτω από τις περισσότερες συνθήκες ασβεστοποίησης και δύσκολα παθαίνουν συστολή σε υψηλές θερμοκρασίες.
3. Αυτοί που παράγουν μια συμπαγή, μη δραστική άσβεστο χαμηλού πορώδους ακόμη και κάτω από τις μετριότερες συνθήκες ασβεστοποίησης.

4. Αυτοί που παράγουν μια πορώδη, ενεργή άσβεστο κάτω από μέτριες συνθήκες θερμοκρασίας και μια πυκνότερη, χαμηλού πορώδους άσβεστο κάτω από έντονες συνθήκες ασβεστοποίησης.

Η κατηγορία 1 είναι ουσιαστικά μη εφαρμόσιμη στη βιομηχανία της ασβέστου. Η κατηγορία 3 είναι λιγότερο καλή εφόσον για τις περισσότερες χρήσεις μιας ασβέστου επιλέγεται μια πορώδης, ενεργή άσβεστος. Η κατηγορία 2 είναι ένας επιθυμητός τύπος πετρώματος εφόσον μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες εφαρμογές της ασβέστου. Ωστόσο, για πολλαπλή χρησιμότητα, η κατηγορία 4 είναι ελαφρά προτιμότερη από την 2, επειδή μέσω ρυθμίσεων στις συνθήκες ασβεστοποίησης μπορεί να παραχθεί μια άσβεστος ειδικά προσαρμοσμένη για την κάλυψη συγκεκριμένων αναγκών.

Η προσαρμοστικότητα που προσφέρεται από ένα τέτοιο πέτρωμα, εάν συνδυαστεί και με υψηλή χημική ποιότητα, γίνεται ένα αδιαμφισβήτητο πλεονέκτημα για την επίτευξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που απαιτούνται για τις διάφορες εφαρμογές της ασβέστου. Το κλειδί για την παραγωγή μιας τέτοιας ασβέστου είναι η υψικάμινος, ο σχεδιασμός της και οι μέθοδοι λειτουργίας της.



Ως δραστικότητα μιας ενεργής ασβέστου ορίζεται η ένταση με την οποία αυτή αντιδρά με το νερό για το σχηματισμό υδρασβέστου [1, 3, 6, 8, 9, 14, 15, 18, 19, 21, 30, 42, 55, 56].

#### A4.1 Μέθοδοι υπολογισμού δραστικότητας

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι υπολογισμού της δραστικότητας. Πέντε όμως είναι οι βασικές μέθοδοι που περιγράφονται στην διεθνή βιβλιογραφία. Η πρώτη περιγράφεται στο Γερμανικό πρότυπο DIN 19611 (1983) [6] και αναφέρεται στο ποσοστό του CaO που είναι διαθέσιμο για να αντιδράσει με το νερό. Η δεύτερη περιγράφεται στο Αμερικάνικο πρότυπο ASTM C110 ( 1995) [33] όπου μετριέται ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης μέσα σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η τρίτη περιγράφεται σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 459-2:2010 [8, 9] και απαιτεί αρχικά τον προσδιορισμό της μέγιστης θερμοκρασίας κατά την αντίδραση του συστήματος νερού-ασβέστη. Ακολούθως η δραστικότητα, ισούται με τη θερμοκρασία που δίνεται από τον τύπο  $80\% \cdot T_{\max} + 20\% \cdot T_{\text{αρχ}}$ . Η τέταρτη που είναι και η απλούστερη μεθοδολογία ποσοτικού προσδιορισμού της δραστικότητας είναι αυτή που περιγράφεται από τους Baziotis et al. [1, 3, 14, 15, 19, 42]. Συγκεκριμένα η δραστικότητα υπολογίζεται ως η διαφορά της μέγιστης θερμοκρασίας που μετρήθηκε στο νερό, από την τιμή της αρχικής θερμοκρασίας του νερού. Η πέμπτη είναι η πρότυπη μέθοδος SABS 8241 και μετρά την ικανότητα όξινης ουδετεροποίησης του μη σβησμένου ασβέστη [21].

Αρκετές άλλες μέθοδοι έχουν προταθεί κατά καιρούς οι οποίες όμως συσχετίζονται με τις παραπάνω βασικές.

Στην παρούσα διατριβή κρίθηκε ως αποτελεσματικότερη η τρίτη και η τέταρτη μεθοδολογία και αυτές εφαρμόστηκαν στα πειράματα μας.

#### **A4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την δραστικότητα.**

Ο Καντηράνης κ.α. [10, 11, 12, 13, 30, 31, 32, 33] μελετώντας τη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου από κυβικά δοκίμια των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας και χρησιμοποιώντας ως μεθοδολογία υπολογισμού το Γερμανικό πρότυπο DIN 19611 (1983), παρατήρησε ότι οι συνθήκες ασβεστοποίησης επηρεάζουν σημαντικά τη δραστικότητα μόνο στα μικρά μεγέθη δοκιμίων, ενώ οι υψηλότερες δραστικότητες παρατηρούνται στα κυβικά δοκίμια των 8 cm και ξεπερνούν το 97% διαθέσιμο CaO.

Σύμφωνα με τον Oates [19] η δραστικότητα σχετίζεται έντονα με το φαινόμενο ειδικό βάρος. Αύξηση του φαινόμενου ειδικού βάρους συνεπάγεται σημαντική μείωση της δραστικότητας μιας ασβέστου. Αύξηση του ειδικού βάρους μιας ασβέστου μπορεί να προκληθεί μόνο κάτω από έντονες συνθήκες ασβεστοποίησης. Οι συνθήκες αυτές όμως οδηγούν σε συρρίκνωση και μείωση του πορώδους. Επομένως, οι έντονες συνθήκες ασβεστοποίησης που πολλές φορές επιλέγονται για την πλήρη ασβεστοποίηση ( 0% πυρήνας ) οδηγούν σε σημαντική μείωση της δραστικότητας της παραγόμενης ασβέστου. Σύμφωνα με τους Campbell et al. [4] και Xu et al. [25] μικρές ποσότητες χαλαζία και αργιλοπυριτικών ορυκτών μειώνουν σημαντικά το διαθέσιμο CaO της ασβέστου, ενώ η παρουσία Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και φθορίτη οδηγούν σε σημαντική μείωση του ενεργού CaO της ασβέστου.

Σύμφωνα με τους Becker [2] και Li et al. [16] η δραστικότητα μιας ασβέστου εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των θραυσμάτων της που ενυδατώνονται. Μικρότερα μεγέθη συνεπάγονται υψηλότερη δραστικότητα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των δοκιμών δραστηριότητας επηρεάζονται έντονα από τις προσμίξεις που μπορεί να υπάρχουν στο νερό ενυδάτωσης. Έτσι, για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα πρέπει η ενυδάτωση να γίνεται με απιονισμένο νερό. Επίσης, πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διάρκεια αποθήκευσης και προετοιμασίας του δείγματος για τις δοκιμές, επειδή είναι δυνατόν να απορροφηθούν υγρασία και ελεύθερο CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα και να μειωθεί πλασματικά η δραστηριότητα του εξεταζόμενου υλικού.

Σύμφωνα με τους Dheilly et al. [5] η ενυδάτωση του CaO και ο επανασηματισμός CaCO<sub>3</sub> είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες υποβάθμισης της ποιότητας μιας ενεργής ασβέστου. Οι ιδανικές συνθήκες διατήρησής της σε βιομηχανική κλίμακα είναι : σχετική υγρασία μέχρι 30%, θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 40 °C και χρόνος αποθήκευσης λιγότερος από 10 ημέρες.

### **A4.3 Η παράμετρος R<sub>DIN</sub> ως εργαλείο ποιοτικού ελέγχου του ασβέστη [21]**

Ο ασβέστης και τα ανθρακικά πετρώματα είναι υλικά συχνά χρησιμοποιούμενα σε έναν μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, στις οποίες συγκαταλέγονται η κατεργασία ύδατος καθώς επίσης και οι βιομηχανίες παραγωγής χάλυβα και σιδηροκραμάτων. Ο ασβέστης λαμβάνεται με την ασβεστοποίηση του ασβεστόλιθου και η ποιότητα του θα πρέπει να ελεγχθεί προκειμένου να ικανοποιήσει τις προσδοκίες πελατών. Γενικά διεξάγονται αρκετές βιομηχανικά αποδεκτές δοκιμές στον μη σβησμένο ασβέστη για να εξασφαλιστεί η συμμόρφωσή του με τις προδιαγραφές. Πολύ σημαντική είναι η δοκιμή δραστηριότητας που περιγράφεται σε μια Γερμανική διαδικασία DIN που την περιέχει ο Ευρωπαϊκός κανόνας 12485 19962 και περιγράφει την κινητική όσον αφορά τον βαθμό επιτάχυνσης που το υλικό θα αντιδράσει με το νερό για να παραγάγει μια υπολογισμένη αξία R<sub>DIN</sub> ή αξία χημικής δραστηριότητας. Η τελευταία δοκιμή δίνει υποθετικά έναν δείκτη χημικής δραστηριότητας του μη σβησμένου ασβέστη. Σε αυτό το μοντέλο υπολογισμού της δραστηριότητας, η παράμετρος R<sub>DIN</sub> προκύπτει από τη διαίρεση 2400 (40 °C × 60

sec/min) με το χρόνο (σε sec) κατά τον οποίο αυξήθηκε η θερμοκρασία στη τιμή των 60°C . Η δραστηριότητα του ασβέστη, με βάση την παράμετρο  $R_{DIN}$ , διακρίνεται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες:  $R_{DIN}>30$  αρκετά δραστικός ασβέστης,  $10<R_{DIN}<30$  δραστικός ασβέστης και  $R_{DIN}<10$  μη δραστικός ασβέστης.

Για τις χαλυβουργικές διεργασίες και τις εφαρμογές επεξεργασίας απόβλητων αποχέτευσης, απαιτείται ασβέστης τουλάχιστον κάποιας χημικής δραστηριότητας. Αυτή η επιλογή απορρέει από την υπόθεση ότι ο ασβέστης υψηλής χημικής δραστηριότητας κατέχει την απαραίτητη χημική δραστηριότητα για να αντιδράσει γρήγορα και επίσης για να σβήσει καλά στο νερό. Ένα από τα κύρια προβλήματα που οι πελάτες συναντούν όταν αγοράζουν τον ασβέστη περιστρέφονται γύρω από την χημική δραστηριότητα του. Αν και η λογική προβλέπει μια σχέση μεταξύ της διαθέσιμης περιεκτικότητας σε ασβέστη και της χημικής δραστηριότητας του, ο βαθμός της δεν μπορεί να υπολογιστεί από τις βασικές αρχές. Αυτό επιδεινώνεται περαιτέρω από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια διαδικασίας παραγωγής και από την μεταβαλλόμενη χημική φύση και προέλευση των ίδιων των υλικών και ιδιαίτερα του νοτιοαφρικανικού εμπορικού ασβέστη.

Εντούτοις, ένα συχνά ξεχασμένο γεγονός που μπορεί σε πολλές περιπτώσεις να εξηγήσει τα φτωχά αποτελέσματα της χημικής δραστηριότητας ως αποτέλεσμα των δοκιμών είναι η ίδια η μέθοδος δοκιμής. Η πρότυπη διεργασία DIN απαιτεί μια ποσότητα 150 g μη σβησμένου ασβέστη με ένα μέγεθος μεταξύ 1 mm και 4.75 mm που προστίθενται σε 600 g  $H_2O$  στους 20°C. Το νερό βρίσκεται σε ένα θερμοστατικά απομονωμένο εμπορευματοκιβώτιο. Κρίσιμος είναι ο χρόνος που χρειάστηκε η θερμοκρασία του νερού να ανέλθει στους 60 °C. Θα πρέπει να ερευνηθεί η επίδραση των διαφορετικών μεταβλητών της μεθόδου, π.χ. μοριακό μέγεθος, συνολικά ποσά νερού και ασβέστη και διάφορες αναλογίες στερεών και υγρών στις αποκτηθείσες τιμές χημικής δραστηριότητας.

Τέλος, τονίζεται ότι η αναφορά στη συγκεκριμένη μεθοδολογία γίνεται για λόγους πληρέστερης κάλυψης του αντικειμένου. Όπως θα φανεί στη συνέχεια στο πειραματικό μέρος, η δραστηριότητα στη συγκεκριμένη μελέτη προσδιορίστηκε διαφορετικά.

#### **A4.4 Πειραματική εφαρμογή της παραμέτρου $R_{DIN}$ [21]**

Εμπορικός μη σβησμένος ασβέστης κονιορτοποιήθηκε και κοσκινίστηκε σε κλάσματα διαφόρων μεγεθών, που κυμαίνονται από  $< 75$  mm έως  $4.75$  mm, τα οποία ασβεστοποιήθηκαν στους  $950^{\circ}\text{C}$  για  $1$  h για να εξασφαλιστεί ότι μόνο το  $\text{CaO}$  ήταν το παρόν υλικό. Η απαραίτητη μάζα για κάθε δοκιμή ζυγίστηκε έπειτα και προστέθηκε στο επιλεγμένο ποσό νερού στους  $20^{\circ}\text{C}$ . Το μίγμα ανακατώθηκε με έναν μηχανικό αναδευτήρα με  $300$  περιστροφές/min και η άνοδος θερμοκρασίας ελέγχθηκε με ένα συνηθισμένο θερμόμετρο και χρονόμετρο. Τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις κάθε δοκιμαστικής διαδικασίας διεξήχθησαν για να ληφθούν οι επαναλαμβανόμενες τιμές. Οι τιμές  $R_{DIN}$  υπολογίστηκαν έπειτα σε κάθε περίπτωση. Σε επιλεγμένες περιπτώσεις καθορίστηκε ο ποσοστιαία διαθέσιμος ασβέστης κατά την έναρξη της δοκιμής και μετά το πέρας αυτής. Μια πρόσθετη δοκιμή που εισήχθη σε αυτήν την έρευνα για να προσπαθήσουν να διαπιστώσουν την διαφορά μεταξύ των χημικών δραστηριοτήτων διαφορετικών τύπων ασβέστη, είναι και ο προσδιορισμός της παραγόμενης ποσότητας χονδρόκοκκης άμμου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σβησίματος του ασβέστη. Για αυτόν το λόγο, το μίγμα αντίδρασης μεταξύ νερού και ασβέστη μεταφέρθηκε σε κόσκινο με μέγεθος πόρου  $0.5$  mm για έλεγχο μετά από τη δοκιμή χημικής δραστηριότητας. Η λογική πίσω από αυτό ήταν ότι οποιοσδήποτε σβησμένος ασβέστης θα διαμόρφωνε πολύ λεπτά σωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου που θα περνούσαν εύκολα μέσω από αυτό το μέγεθος κόσκινου, ενώ τα πιο χονδροειδή, μη ένυδρα μέρη και οι ακαθαρσίες θα παγιδεύονταν από αυτό το μέγεθος κόσκινου. Αφήσανε το υπόλειμμα που παγιδεύτηκε στο κόσκινο να χάσει κάθε ίχνος υγρασίας σε έναν φούρνο για χρονικό διάστημα  $3$  h και σε θερμοκρασία  $100^{\circ}\text{C}$ . Έπειτα το αφήσανε να ψυχθεί για να το βουρτσίσουνε ήπια με ένα πινέλο έως ότου όλη η λεπτή σκόνη να αφαιρεθεί και να μείνουν μόνο τα πιο χονδροειδή και σκληρά στερεά σωματίδια στο κόσκινο. Αυτό το τελικό υπόλειμμα ζυγίστηκε για να υπολογίσουν το ποσοστό χονδρόκοκκου άμμου ως ποσοστό της αρχικής μάζας του ασβέστη που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμή.

#### **A4.5 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων σύμφωνα με την Γερμανική διαδικασία DIN [21]**

Από στοιχειώδεις θερμοδυναμικούς υπολογισμούς μπορεί να ειπωθεί ότι η προσθήκη 150 g CaO σε 600 g H<sub>2</sub>O μπορεί να αυξήσει τη θερμοκρασία του νερού από 20°C σε περισσότερο από 80°C (παραμελώντας μικρή ποσότητα θερμότητας που μεταφέρθηκε στο περιβάλλον). Εντούτοις, όπως με όλους τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, δεν παρέχονται πληροφορίες όσον αφορά την κινητική της διαδικασίας σβησίματος του ασβέστη, η οποία καθορίζει την χημική δραστικότητα του υλικού. Το τελευταίο επηρεάζεται από τις πρακτικές εκτιμήσεις όπως το μέγεθος κόκκων του υλικού που τελεί υπό δοκιμή, τη χημική σύνθεσή του, καθώς επίσης και τους όρους παραγωγής και αποθήκευσης.

Όσον αφορά την ίδια τη δοκιμή, το κύριο σημείο που θεωρείται μεμπτό, είναι το ευρύ φάσμα επιτρεπόμενων μεγεθών κόκκων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Εντούτοις, τα συνολικά ποσά υλικών που χρησιμοποιήσαν στη δοκιμή και η συνιστώμενη αναλογία υγρού/στερεού, μπόρεσαν επίσης να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της. Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των προηγούμενων αναφερθεισών παραμέτρων, κάποιος πρέπει να είναι σε θέση να διακρίνει τους ασβέστες διαφορετικής χημικής δραστικότητας, ανεξάρτητα από το αν αυτές οι διαφορές οφείλονται στις χημικές συνθέσεις τους, ή τις συνθήκες παραγωγής και αποθήκευσης.

Η λογική θα προέβλεπε ότι το μέγεθος κόκκων επιδρά στην τιμή σβησίματος του ασβέστη και επομένως στην μετρημένη χημική δραστικότητα του ασβέστη. Σε αυτή την περίπτωση, το μεγάλο μέγεθος κόκκων που επιτρέπεται για την διαδικασία δοκιμής θα πρέπει να παραγάγει τις διάφορες τιμές χημικής δραστικότητας εάν οι κατανομές μεγέθους κόκκων ποικίλλουν κατά ένα μεγάλο εύρος μεταξύ των δοκιμασμένων δειγμάτων. Επομένως η πρώτη μεταβλητή που ερεύνησαν ήταν επίδραση του μεγέθους σωματιδίων στη μετρημένη χημική δραστικότητα. Τα αποτελέσματα που συλήχθησαν συνοψίζονται στον πίνακα 7.

Particle size (mm)	Reactivity/ R <sub>DIN</sub> value	% Grit (m/m)	Δ AvCaO (%)
2.0 to 4.75	152 ± 2.0	2.5 ± 0.4	24.2 ± 0.6
1.0 to 2.0	148 ± 2.5	1.3 ± 0.3	24.0 ± 0.4
0.5 to 1.0	113 ± 3.0	1.1 ± 0.1	26.1 ± 0.2
0.075 to 0.5	75 ± 1.5	0.03 ± 0.01	27.6 ± 0.3
< 0.075	26 ± 3.5	0.02 ± 0.01	26.1 ± 0.4

Πίνακας 7 : Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων στην δραστικότητα του ασβέστη [21].

Τα αποτελέσματα που παρουσίασαν στον πίνακα 7, δείχνουν σαφώς ότι αυτό το μέγεθος κόκκων έχει μια σημαντική επιρροή στην μέτρηση της χημικής δραστικότητας. Στη σειρά μεγέθους από 1.0 mm έως 4.75 mm η ικανότητα χημικής δραστικότητας που μετριέται μένει λίγο πολύ σταθερή. Κάποιος μπορεί επομένως να συμπεράνει ότι κατά την χρήση μιας ποικιλίας μεγεθών κόκκων που επιβάλλονται από την διαδικασία έρευνας, η χημική δραστικότητα δεν θα πρέπει να επηρεάζεται από την μεταβαλλόμενη κατανομή μεγέθους κόκκων μεταξύ των διάφορων δειγμάτων που αξιολογούνται. Αυτό είναι σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες που διαπιστώνουν ότι δεν υπάρχει καμιά σημαντική διαφορά μεταξύ της χημικής δραστικότητας των 5 mm και 3 mm των κόκκων ασβέστη. Επιπλέον, φαίνεται ότι η συνολική ποσότητα του ασβέστη που σβήστηκε κατά τη διάρκεια της δοκιμής παραμένει λίγο πολύ ίδια σε όλες τις σειρές κόκκων. Αυτό υπογραμμίζει για άλλη μια φορά ότι δεν χρειάζεται απαραίτητα ένας συσχετισμός μεταξύ της χημικής δραστικότητας και της ποσότητας ασβέστη που θεωρητικά χρειάζεται για το σβήσιμο του. Η ποσοστιαία χονδρόκοκκη άμμος δεν φαίνεται να είναι τόσο ευαίσθητο μέτρο εκτίμησης της χημικής δραστικότητας και επομένως δεν συστήνεται για χρήση έτσι ώστε να διακριθεί η χημική δραστικότητα των διαφόρων τύπων ασβέστη. Οι εργοστασιάρχες ασβέστη στη βιομηχανία λειτουργούν συνήθως με το να χρησιμοποιούν 3 έως 4 μέρη νερού για 1 μέρος μη σβησμένου ασβέστη. Στην διαδικασία δοκιμής συστήνουν μια αναλογία 4:1 του νερού στον ασβέστη. Αυτό οδηγεί στην απόφαση να περιληφθεί μια αξιολόγηση διαφορετικών αναλογιών χημικής

δραστηκότητας νερού και στερεών στην συγκεκριμένη έρευνα. Ο Πίνακας 8 συνοψίζει τα αποτελέσματα που συνήχθησαν εν προκειμένω.

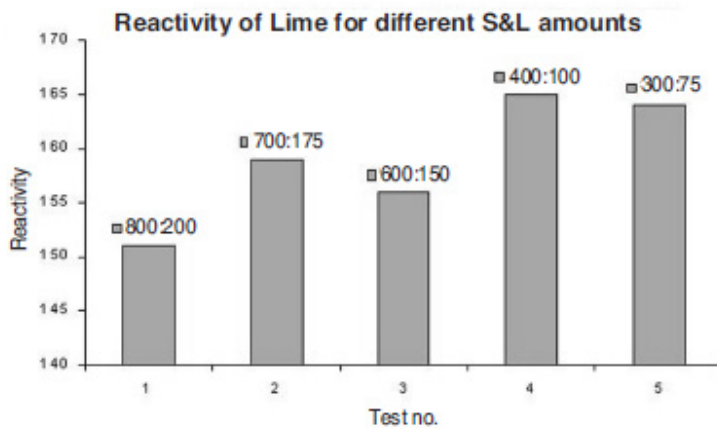
<b>Lime:water ratio</b>	<b>R<sub>DIN</sub> value</b>	<b>% Grit (m/m)</b>
1:2 (150g/300 ml)	334 ± 15.5	Not determ.
1:3 (150g/450 ml)	244 ± 4.9	0.8 ± 0.2
1:4 (150g/600 ml)	160 ± 2.2	0.7 ± 0.1
1:5 (150g/750 ml)	85 ± 0.6	0.7 ± 0.3
1:6 (150g/900 ml)	Not determ.	0.7 ± 0.3

**Πίνακας 8: Η επίδραση της αναλογίας του νερού στην δραστηκότητα του ασβέστη [21].**

Τα αποτελέσματα που παρουσίασαν στον πίνακα 8, δείχνουν ότι υπάρχει μια άμεση σχέση στη μείωση των τιμών χημικής δραστηκότητας με την αύξηση στην ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται στη δοκιμή. Αυτό μπορεί εύκολα να εξηγηθεί από τις θερμοδυναμικές εξισώσεις που προβλέπουν μια άμεση αναλογικότητα μεταξύ του ποσού θερμότητας που απαιτείται και της μάζας νερού της οποίας η θερμοκρασία πρέπει να αυξηθεί. Αυτό που είναι ενδιαφέρον εν τούτοις, είναι ότι το ποσό της χονδρόκοκκης άμμου που παράγεται σε κάθε περίπτωση είναι ανεξάρτητο από τις τιμές χημικής δραστηκότητας που μετρήθηκαν. Αυτό επιβεβαιώνει προηγούμενες ενδείξεις που έδειχναν ότι η παραγόμενη ποσότητα χονδρόκοκκης άμμου είναι ένα φτωχό μέτρο εκτίμησης της χημικής δραστηκότητας του ασβέστη. Οι δοκιμές που χρησιμοποιούν 150 g του ασβέστη και 300 mL του νερού είχαν ως αποτέλεσμα την ανεπαρκή κατάσβεση του ασβέστη και παρήγαγαν μια εκρηκτική και βίαια αντίδραση. Η δυσκολία στη μέτρηση χημικής δραστηκότητας σε τέτοιες περιπτώσεις απεικονίζεται στην μεγάλη πρότυπη απόκλιση που προκύπτει. Ένας πειρασμός που προκύπτει συχνά στα εργαστήρια, ειδικά όταν ένα ανεπαρκές υλικό είναι διαθέσιμο για τον σκοπό



αξιολόγησης, είναι να μειωθούν οι απαραίτητες ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται σε μια μέθοδο που καθορίζεται από αναλογικά ποσά. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει στην άντληση αναξιόπιστων αποτελεσμάτων. Για αυτόν το λόγο γίνονται τροποποιήσεις στα ποσά ασβέστη και νερού που χρησιμοποιούνται κατά την δοκιμή για την εκτίμηση της χημικής δραστηκότητας ενώ η αναλογία μεταξύ τους παραμένει σταθερή στις 1 προς 4. Τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται σε αυτήν την εργασία παριστάνονται γραφικά στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: Επίδραση αναλογίας ασβέστη/νερού στην δραστηκότητα του ασβέστη [21].

Τα στοιχεία δείχνουν ότι οι τιμές χημικής δραστηκότητας παραμένουν λίγο πολύ ίδιες εντός του πειραματικού λάθους. Φαίνεται να υπάρχει η τάση για υψηλότερες τιμές χημικής δραστηκότητας όταν χρησιμοποιούνται μικρότερα ποσά από εκείνα που επιβάλλει η πρότυπη μέθοδος δοκιμής.

Καταδεικνύει περίτρανα ότι η δοκιμή για την διαπίστωση της χημικής δραστηκότητας παράγει αποτελέσματα αρκετά αξιόπιστα για την χρησιμοποίηση της μεθόδου ως μέτρο έρευνας της διαδικασίας σβησίματος του ασβέστη.



**B****ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ****B1**

Σκοπός πειραματικού μέρους

**B2**

Δομή πειραματικού μέρους

**B3**

Μελέτη και χαρακτηρισμός ανθρακικών πετρωμάτων

**B4**

Έψηση ασβεστόλιθου και παραγωγή ασβέστη

**B5**

Μελέτη του ασβέστη

**B6**

Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων



Στο κεφάλαιο αυτό εξηγούνται οι λόγοι για τους οποίους γίνεται η διπλωματική εργασία. Αναλύονται οι στόχοι της έρευνάς μας.

### **B1.1 Τοποθέτηση του θέματος**

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθούν η δραστικότητα ασβεστών που προέρχονται από διαφορετικά ανθρακικά πετρώματα.

Το πέτρωμα ασβεστόλιθος έχει κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Μερικά από αυτά είναι η χημική σύσταση, η ορυκτολογική σύσταση, η δομή και το μέγεθος των κόκκων. Στην εργασία αυτή μελετώνται αυτά τα χαρακτηριστικά.

Τα δείγματα θα υποστούν μια σειρά πειραμάτων με αποτέλεσμα να παραχθεί ασβέστης. Το προϊόν αυτό θα εξεταστεί ως προς την δραστικότητά του.

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά ανθρακικά πετρώματα. Τα δύο ανθρακικά πετρώματα είναι μάρμαρα και τα άλλα δύο είναι ασβεστόλιθοι. Χαρακτηριστικό της επιλογής των δειγμάτων αυτών είναι ότι το ένα μάρμαρο και ο ένας ασβεστόλιθος έχουν παρόμοια χημική σύσταση. Πιο συγκεκριμένα έχουμε ένα μάρμαρο και έναν ασβεστόλιθο πλούσια σε ασβέστιο και ένα μάρμαρο και ένα ασβεστόλιθο πλούσια σε μαγνήσιο. Τα προηγούμενα συνοψίζονται στον πίνακα 9.

Ονομασία δείγματος	Κωδικός δείγματος	Περιεκτικότητα σε MgO %	Περιεκτικότητα σε CaO %
Μάρμαρο 1	L1	21,48	30,96
Μάρμαρο 2	L2	0,82	55,45
Ασβεστόλιθος 3	L7	19,24	33,39
Ασβεστόλιθος 4	L8	0,65	53,96

**Πίνακας 9: Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.**

Σκοπός είναι να βρεθεί η σχέση μεταξύ ανθρακικού πετρώματος και δραστηριότητας ασβέστη. Η δραστηριότητα ενός ασβέστη αποτελεί μέτρο της ποιότητας του. Οπότε εξετάζοντας το πέτρωμα και συλλέγοντας τα «κατάλληλα» στοιχεία, συμπεραίνεται ότι ο συγκεκριμένος ασβεστόλιθος θα δώσει ασβέστη καλής ποιότητας. Έτσι αν ο ασβεστόλιθος είναι καλής ποιότητας θα έχει περισσότερες πιθανότητες εκμετάλλευσης. Στην παγκόσμια βιομηχανία ο ασβέστης έχει πάρα πολλές χρήσεις. Όμως στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό από τις χρήσεις του είναι στις δομικές εφαρμογές. Στην παρούσα διπλωματική όταν λέμε την έννοια <<ασβέστης καλής ποιότητας>> θα εννοούμε μόνο για δομικές εφαρμογές και για καμία άλλη χρήση του.

Δεδομένου ότι όλες οι μέχρι στιγμής μετρήσεις αφορούν το κλάσμα 1.6-2 cm και προκειμένου να έχουμε μια ένδειξη της επίπτωσης και του μεγέθους του ασβεστολίθου στην δραστηριότητα, θραύστηκε το δείγμα L8 σε μικρότερα τεμάχια και στα προκείμενα δείγματα μετρήσαμε την δραστηριότητα του μόνο στην θερμοκρασία των 1050 °C. Επίσης πήραμε και ένα μεγαλύτερο θραύσμα του και μετρήσαμε την δραστηριότητα του. Στόχος της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας είναι να δούμε σε πολύ αρχικό στάδιο την εξάρτηση της δραστηριότητας από το μέγεθος των ανθρακικών θραυσμάτων. Στις ασβεστοβιομηχανίες ως πρώτη ύλη για παραγωγή ασβέστη δομικών εφαρμογών

χρησιμοποιούνε ασβεστόλιθο πλούσιο σε ασβέστιο. Για αυτό τον λόγο επιλέξαμε τον ασβεστόλιθο L8 Τα προηγούμενα συνοψίζονται στον πίνακα 10.

Όνομασία δείγματος	Κωδικός δείγματος
Ασβεστόλιθος (L8) μικρό θράυσμα	L8_S
Ασβεστόλιθος (L8) μεγάλο θράυσμα	L8_B

**Πίνακας 10: Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.**





### B2.1 Επιλογή των δειγμάτων:

Μετά από προσεκτική βιβλιογραφική μελέτη και σε συνεργασία με το Ι.Γ.Μ.Ε. επιλεχθήκαν τα ανθρακικά πετρώματα που θα μελετήσουμε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Από κατάλληλα λατομεία προμηθευτήκαμε δύο μάρμαρα και δύο ασβεστόλιθους. Το χαρακτηριστικό που έχουν τα επιλεγμένα δείγματα είναι πως ανά δύο έχουν χημική σύσταση παραπλήσια. Συνεπώς το ενδιαφέρον στην συγκεκριμένη διπλωματική έγκειται πως θα συγκριθούν οι δραστηριότητες ενός ασβεστόλιθου και ενός μαρμάρου πλούσιων σε μαγνήσιο (ομοίως και σε ασβέστιο). Δηλαδή παίρνοντας σαν σταθερά την χημική σύσταση συγκρίνεις δομή όπως π.χ. μέγεθος και ανάπτυξη κρυστάλλων σε σχέση με την δραστηριότητα.

### B2.2 Φάσεις του πειραματικού μέρους

Η μελέτη χωρίζεται σε τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος μελετάται ο ασβεστόλιθος, στο δεύτερο μέρος γίνεται ή έψηση του ασβεστόλιθου και η παραγωγή του ασβέστη και στο τρίτο μέρος μελετάται ο ασβέστης.

Πρώτη φάση του πειραματικού μέρους: **Μελέτη και χαρακτηρισμός ανθρακικών πετρωμάτων.**

Στην φάση αυτή έγιναν τα παρακάτω πειράματα:

Κοσκίνισμα των ασβεστόλιθων. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα 1,6 - 2 cm. Επίσης για το δείγμα L8 (όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο

κεφάλαιο, σελ. Χχ) έγινε θραύση σε κλάσμα μικρότερο 3 mm, και άλλο ένα θραύσμα 5 - 6 cm.

Χημική ανάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων με την μέθοδο ICP.

Προσδιορισμός ορυκτών φάσεων των ανθρακικών πετρωμάτων με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Επιβεβαίωση της ορυκτολογικής καθώς και «χαρτογράφηση» της χημικής σύστασης των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Στο στάδιο αυτό έγιναν και παρατηρήσεις στην μορφολογία των δειγμάτων.

Μελέτη της δομής και προσδιορισμός του μέσου μεγέθους κόκκων των δειγμάτων με πετρογραφικό μικροσκόπιο. Στο στάδιο αυτό έγιναν παρατηρήσεις και στις ορυκτές φάσεις συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των προηγούμενων μεθόδων. Δόθηκε επίσης η δυνατότητα παρατηρήσεων με την μέθοδο φασματοσκοπίας Raman. Τα συμπεράσματα που βγήκαν από την μέθοδο Raman ήταν σε πλήρη συμφωνία με τα συμπεράσματα από το πολωτικό μικροσκόπιο. Συνεπώς δεν θα ασχοληθούμε περισσότερο με αυτή τη μέθοδο αφού ο ρόλος της ήταν επαλήθευση προηγούμενων αποτελεσμάτων.

Δεύτερη φάση του πειραματικού μέρους: **Έψηση ασβεστόλιθου και παραγωγή ασβέστη.**

Έψηση των ανθρακικών πετρωμάτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (900°C, 1050 °C και 1200 °C) και για καθορισμένο χρόνο (2 h). Προέκυψαν 12 διαφορετικά δείγματα ασβέστη. Επίσης έψηση του ενός ασβεστόλιθου και μόνο στην θερμοκρασία 1050 °C για επιπλέον δύο διαφορετικά μεγέθη. Στο στάδιο αυτό υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης κάθε ανθρακικού πετρώματος ανάλογα με την θερμοκρασία έψησης.

Τρίτη φάση του πειραματικού μέρους: **Μελέτη και χαρακτηρισμός των προκυπτουσών ποιοτήτων ασβέστη.**

Προσδιορισμός της δραστικότητας (reactivity) των δειγμάτων του ασβέστη.

Προσδιορισμός ορυκτών φάσεων των ασβεστών με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Προσδιορισμός CaO και MgO με βάση το πρότυπο EN459-2.

### **B2.3 Επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων**

Στην φάση αυτή έχει ολοκληρωθεί πλέον το πειραματικό μέρος και έχει συλλεχθεί ένα πλήθος πληροφοριών τα οποία πρέπει να ερμηνευθούν. Για την διευκόλυνση του αναγνώστη δημιουργήθηκαν πίνακες, έτσι ώστε να μην «χάνεται» στα άπειρα νούμερα των πειραμάτων. Αρχικά από την βιβλιογραφία θα συγκριθούν τα αποτελέσματα. Στη συνέχεια θα κατασκευαστούν καμπύλες συσχετισμού των αποτελεσμάτων σε περιβάλλον Windows με χρήση του λογισμικού Excel. Από αυτές τις καμπύλες θα βγουν κάποια συμπεράσματα για τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Τέλος, θα υπάρξουν γενικά συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας καθώς και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα. Αν ο αναγνώστης επιθυμεί να δει αναλυτικά τα αποτελέσματα κάποιων πειραμάτων καθώς και κάποιες άλλες λεπτομέρειες θα συμβουλευθεί το παράρτημα.

## B2.4 Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διαδικασίας

Όλη η ανωτέρω μεθοδολογία, παρουσιάζεται συνοπτικά στην εικόνα 13.

<b>Μελέτη ασβεστόλιθου</b>
Κοσκίνισμα ασβεστόλιθων
ICP
XRD
SEM
Πετρογραφικό μικροσκόπιο
<b>Έψηση ασβεστόλιθου – Παραγωγή ασβέστη</b>
Έψηση στους 900°C, 1050 °C και 1200 °C για 2 h
<b>Μελέτη ασβέστη</b>
Προσδιορισμός δραστηκότητας
XRD
Χημική ανάλυση (MgO και CaO)
<b>Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων</b>
<b>Συμπεράσματα</b>
<b>Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα</b>

Εικόνα 13: Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διαδικασίας.

## **B3** Μελέτη & χαρακτηρισμός ανθρακικών πετρωμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται η πρώτη φάση του πειραματικού μέρους. Περιγράφονται περιληπτικά οι αρχές κάθε μεθόδου και στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Τέλος, παρουσιάζονται παρατηρήσεις που θα βοηθήσουν στην συνέχεια της εργασίας.

### **B3.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα**

Η πρώτη εργασία που πραγματοποιήθηκε ήταν να κοσκινιστούν τα δείγματα με μια σειρά τυπικών κοσκίνων ASTM – ANALYSENSIEB RETSCH (Εικόνα 14). Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται στο κόσκινο με τη μεγαλύτερη οπή, από το οποίο, ανάλογα με το είδος του δείγματος διέρχεται όλη η ποσότητα. Στη συνέχεια με οριζόντιες και κάθετες κινήσεις, που περιοδικά συνοδεύονται με προσεκτικές ανατινάξεις του δείγματος, γίνεται το κοσκίνισμα του υλικού. Το υλικό που διέρχεται από το κόσκινο συλλέγεται σε κατάλληλες πλατύστομες λεκάνες. Το κοσκίνισμα θεωρείται ότι έληξε όταν τοποθετώντας ένα άσπρο χαρτί κάτω από το κόσκινο διαπιστώνεται ότι δεν διέρχεται άλλο υλικό. Η διαδικασία του κοσκινίσματος, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω, μπορεί να γίνει και με ειδικές μηχανές κοσκινίσματος (Εικόνα 15). Στις συσκευές αυτές τα κόσκινα τοποθετούνται το ένα επάνω στο άλλο με το κόσκινο μεγαλύτερης οπής στην κορυφή και υποδοχέα συλλογής του λεπτότερου υλικού στο τέλος [39, 60]. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στη χρήση των μηχανών αυτών για την διαπίστωση της λήξης του κοσκινίσματος. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα 1,6 - 2 cm. Επιπροσθέτως για ένα ανθρακικό πέτρωμα (L8) χρησιμοποιήσαμε κλάσμα μικρότερο των 3 mm και ένα θραύσμα 5 - 6 cm.



Εικόνα 14 : Τυπική σειρά κοσκίων [39, 60].



Εικόνα 15 : Συσκευή κοσκίνησης (μοντέλο RP08) [39, 60].

Χημική ανάλυση ανθρακικών πετρωμάτων με φασματοσκοπία εκπομπής με διέγερση πλάσματος (Inductively coupled plasma spectroscopy-ICP)

## **B3.2 Φασματοσκοπία εκπομπής με διέγερση πλάσματος (ICP – AES)**

### **B3.2.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου**

Η φασματοσκοπία εκπομπής είναι γνωστή για τις αναλυτικές δυνατότητές της εδώ και αρκετές δεκαετίες. Ωστόσο τα όργανα φασματοσκοπίας εκπομπής με διέγερση πλάσματος [ Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometers (ICP-AES ή απλά ICP)] έχουν εξελιχθεί και η χρήση τους έχει καθιερωθεί σχετικά πρόσφατα, ώστε τώρα πια να βρίσκονται σχεδόν σ' όλα τα σύγχρονα αναλυτικά εργαστήρια. Τα όργανα αυτά παρουσιάζουν τεράστιες αναλυτικές δυνατότητες. Είναι δυνατόν να κυμαίνονται από περίπου 1 ppm ως πολλές δεκάδες %, πάρα πολλών τύπων γεωλογικών ή άλλων δειγμάτων π.χ. πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων, διαλυμάτων, κραμάτων, μετάλλων. Πάντως λόγω των πολύ χαμηλών ορίων ανιχνευσιμότητας τα όργανα ICP χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων. Αρχικά τα ICP σχεδιάστηκαν σχεδόν αποκλειστικά για ανάλυση δειγμάτων που ήδη βρίσκονται σε υγρή φάση, κυρίως διαλύματα. Τελευταία έχουν βρεθεί τεχνικές για απευθείας ανάλυση αερίων, ατμών ή ακόμη και στερεών.

#### **B3.2.1.1 Αρχή της μεθόδου**

Στη μέθοδο της φασματοσκοπίας εκπομπής με διέγερση πλάσματος το δείγμα φέρεται σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές, στις οποίες όχι μόνο έχουμε ατομοποίηση του δείγματος, αλλά δημιουργούνται ιόντα και μάλιστα διεγερμένα. Τα διεγερμένα ιόντα επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους ιοντική κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία, η οποία μετρείται και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των στοιχείων που ενδιαφέρουν.

#### **B3.2.1.2 Πορεία ανάλυσης**

Όπως είναι γνωστό ως πλάσμα χαρακτηρίζεται κατάσταση της ύλης η οποία περιέχει εκτός από άτομα και ουδέτερα μόρια, ένα ικανοποιητικό ποσοστό (> 1%) ηλεκτρονίων και θετικών ιόντων σε σχεδόν ίσες ποσότητες. Οι δύο βασικές ιδιότητες του πλάσματος

είναι ότι άγει τον ηλεκτρισμό και επηρεάζεται από μαγνητικό πεδίο. Το πλάσμα λοιπόν στην φασματοσκοπία εκπομπής αυτού του κεφαλαίου χρησιμοποιείται ως πηγή διέγερσης.

Στα όργανα ICP το πλάσμα αποτελείται από υψηλής ενέργειας ιονισμένα ευγενή αέρια (συνήθως αργό) ή πιο σπάνια από οξυγόνο. Δημιουργείται όταν π.χ. αργό βρεθεί σε ειδικό καυστήρα στη κεφαλή του οποίου εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο και ηλεκτρικό πεδίο (ραδιοσυχνότητας) με την βοήθεια ενός επαγωγικού πηνίου. Κατά το αρχικό στάδιο της εναύσεως του πλάσματος παράγονται μερικά ελεύθερα ηλεκτρόνια αργού με τη βοήθεια ηλεκτρικού σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια αυτά τάχιστα επιταχύνονται από τα πεδία και επιφέρουν περαιτέρω ιονισμό του αργού, δηλαδή δημιουργούν κατάσταση πλάσματος. Το πλάσμα είναι κατά πολύ θερμότερο από την φλόγα ή τους φούρνους που χρησιμοποιούνται σε άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους, πράγμα που παρέχει τη δυνατότητα για αποσύνθεση οποιουδήποτε τύπου δείγματος, αλλά επίσης και για διέγερση και / ή ιονισμό των ατόμων και ιοντική εκπομπή.

Τα περισσότερα δείγματα, που όπως αναφέρθηκε είναι σε κατάσταση διαλύματος, εισάγονται στο πλάσμα σε μορφή αερολύματος (αεροζόλ), δηλαδή νέφους πολύ λεπτομερών σταγονιδίων. Το αεροζόλ αυτό οδηγείται στο κέντρο του πλάσματος με τη βοήθεια ενός εκνεφωτή. Όταν μια σταγόνα δείγματος εισαχθεί στο πλάσμα εντός ολίγου χρόνου αφυδατώνεται (γίνεται στερεό), εξατμίζεται (γίνεται αέριο), ατομοποιείται (δημιουργούνται άτομα) και ιονίζεται (σχηματίζονται ιόντα). Ακόμα στο μικρό αυτό χρονικό διάστημα τόσο τα άτομα όσο και τα ιόντα διεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία. Η υπεροχή του πλάσματος έναντι των άλλων μεθόδων οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία του που υπερβαίνει τους 6000 ° C και φτάνει περίπου τους 10000 °C. Στην υψηλή αυτή θερμοκρασία περιορίζονται σημαντικά πολλές παρεμβολές που παρουσιάζονται στους φούρνους και την φλόγα άλλων μεθόδων φασματοσκοπίας.

Η ακτινοβολία από το πλάσμα είναι πολυχρωματική. Η ανάλυση της στα διάφορα μήκη κύματος που την αποτελούν γίνεται είτε σε ένα περιστρεφόμενο μονοχρωμάτορα, ο οποίος μετρά ακτινοβολία ενός μήκους κύματος για κάποια ορισμένη γωνία κάθε φορά, ή



σε ένα πολυχρωμάτορα, ο οποίος μπορεί να μετρήσει πολλά διαφορετικά μήκη κύματος ταυτόχρονα. Η πραγματική μέτρηση γίνεται έπειτα από ένα φωτοευαίσθητο ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή).

Με την ίδια τεχνική των άλλων φασματοσκοπικών μεθόδων η ποιοτική ανάλυση γίνεται από την ανίχνευση ακτινοβολιών συγκεκριμένου μήκους κύματος, ενώ η ποσοτική ανάλυση γίνεται με βάση καμπύλες αναφοράς, που δημιουργούνται από ένα ή δύο πρότυπα διαλύματα και ένα τυφλό. Οι καμπύλες αναφοράς του ICP είναι γενικά γραμμικές σε περιεκτικότητες με διαφορά πάνω από 4-6 φορές μεγέθους.

Τα κατώτερα όρια ανιχνευσιμότητας του ICP στα περισσότερα στοιχεία ευρίσκονται στην τάξη του ppb. Αν και δεν είναι αδύνατον, γενικά δεν προσδιορίζονται για διάφορους λόγους τα στοιχεία C, O, N, H, F, CL, τα ευγενή αέρια και τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του ουρανίου. Το ανώτερο όριο ανιχνευσιμότητας ενός στοιχείου κυμαίνεται συνήθως από  $10^4$  ως  $10^6$  φορές το κατώτερο όριο ανιχνευσιμότητας. Έτσι υπάρχει εξαιρετικά μεγάλη περιοχή μετρήσεων συγκεντρώσεως και αραιώση του δείγματος δεν είναι απαραίτητο να είναι μεγάλη. Άλλο πλεονέκτημα του ICP είναι η δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων. Η τελική μέτρηση από την εισαγωγή του δείγματος στο πλάσμα για όλα τα στοιχεία ταυτόχρονα γίνεται εντός χρόνου περίπου δύο λεπτών. Επίσης η ακρίβεια και η επαναληπτικότητα της μεθόδου κρίνεται γενικά επαρκέστατη για τα περισσότερα ιχνοστοιχεία. Τέλος οι παρεμβολές είναι σχετικά πολύ λίγες, ίσως οι λιγότερες από κάθε άλλη τεχνική ατομικής φασματοσκοπίας. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα φασματόμετρο ICP (Εικόνα 16).



**Εικόνα 16 : Φασματόμετρο ICP**

### **B3.2.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης και παρατηρήσεις**

Χημικές αναλύσεις του αρχικού ακατέργαστου πετρώματος πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας με διέγερση πλάσματος. 500 γρ. αρχικού δείγματος θρυμματίστηκαν σε τεμάχια περίπου 0.3 εκ., τα οποία έπειτα από ανάμιξη και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος, περίπου 200 γρ., κονιοποιήθηκαν σε μύλο καρβιδίων βολφραμίου. Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας εκπομπής με διέγερση πλάσματος (ICP-ES), έπειτα από τήξη με  $\text{LiBO}_2$  και διαλυτοποίηση με νιτρικό οξύ της σκόνης πετρώματος. Απομακρύνθηκε το κρυσταλλικό νερό με θέρμανση στους  $1000^\circ\text{C}$  για περίπου 1 ώρα. Η απώλεια πύρωσης (LOI) προσδιορίστηκε από τη συνολική μεταβολή του βάρους. Τα όρια ανιχνευσιμότητας για τα κύρια στοιχεία είναι (σε %κ.β.):  $<0.04$  για  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $<0.03$  για το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $<0.01$  για τα  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας φαίνονται στον πίνακα 11:

Δείγμα	L1	L2	L7	L8
SiO <sub>2</sub>	0,32	0,21	0,22	1,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,04	0,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	-	-	0,17
MgO	21,48	0,82	19,24	0,65
CaO	30,96	55,45	33,39	53,96
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,08	0,09	0,05
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0,2
CO <sub>2</sub>	46,70	43,30	46,70	42,60
Σύνολο	99,58	99,89	99,68	99,93

**Πίνακας 11: Χημική ανάλυση ανθρακικών πετρωμάτων**

Από τον πίνακα 11 παρατηρούμε ότι τα δύο μάρμαρα (L1 και L2) διαφέρουν στην περιεκτικότητα του MgO και CaO. Το L1 είναι πλούσιο σε Mg και φτωχό σε Ca, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στο L2. Το ίδιο ισχύει και για τους ασβεστόλιθους (L7 και L8), με τον L7 να είναι πλούσιος σε Mg και τον L8 να είναι πλούσιος σε Ca.

### **B3.3 Προσδιορισμός ορυκτών με περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

#### **B3.3.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου**

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ , των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg [27, 28, 43, 47]:

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

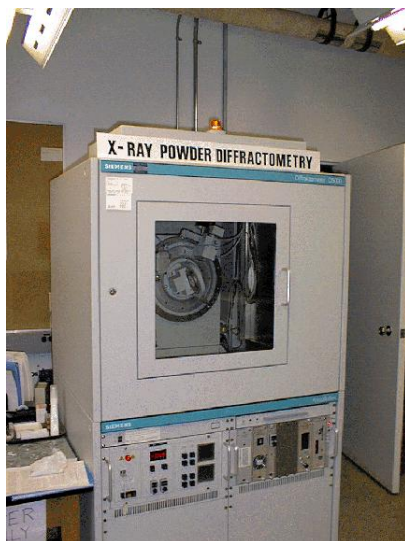
Το  $n$  παίρνει τιμές 1, 2, 3, ... και ονομάζεται τάξη της περίθλασης. Τα προσδιορισθέντα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (Ποιοτική ανάλυση) [27, 28, 43, 47].

Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$  [27, 28, 43, 47].

Τα δείγματα προς ανάλυση πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο ομογενή. Για τον λόγο αυτό το δείγμα κονιοποιείται και ομογενοποιείται. Η σκόνη τοποθετείται στον δειγματοφορέα και με την χρήση γυαλιού αποκτά επίπεδη επιφάνεια. Ο δειγματοφορέας τοποθετείται στο περιθλασίμετρο και μέσω του υπολογιστή αρχίζει η ανάλυση του δείγματος [27, 28, 43, 47]. Κάθε δείγμα ακτινοβολήθηκε από 2 έως και 75 μοίρες.

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το D5000 της εταιρείας SIEMENS (Εικόνα 17). Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω H/Y και η αξιολόγηση τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι, ότι η προετοιμασία είναι απλή και όχι χρονοβόρα. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι, ότι για μη κρυσταλλικές ενώσεις δεν υπάρχουν ευδιάκριτες κορυφές στα ακτινοδιαγράμματα για να αναγνωριστούν. Επίσης όταν το δείγμα περιέχει περισσότερες από μια ενώσεις είναι δυνατόν οι κορυφές να αλληλοκαλύπτονται [27, 28, 43, 47].



Εικόνα 17 : Φασματόμετρο περίθλασης ακτίνων Χ.

### **B3.3.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης και παρατηρήσεις**

Τα εξαγόμενα αποτελέσματα από τα ανθρακικά πετρώματα με την μέθοδο XRD φαίνονται στον πίνακα 12:

Δείγμα	Ασβεστίτης C	Δολομίτης D	Άλλα ορυκτά	Ποιοτική αποτίμηση
L1	NAI	NAI	OXI	C<<<<D
L2	NAI	OXI	NAI	C>>>>D
L7	NAI	NAI	OXI	C<<<<D
L8	NAI	OXI	OXI	C>>>>D

**Πίνακας 12 : Ορυκτά ανθρακικών πετρωμάτων.**

Τα ακτινοδιαγράμματα των ανθρακικών πετρωμάτων παρατίθενται στο παράρτημα.

Από την μελέτη με την μέθοδο XRD παρατηρείται ότι τα ανθρακικά πετρώματα L1 και L2 έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό δολομίτη. Το γεγονός ήταν αναμενόμενο λόγω της χημικής ανάλυσης με την μέθοδο ICP. Συνεπώς ως τώρα δημιουργήθηκε μια εικόνα για την χημική και ορυκτολογική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων. Επίσης παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής  $\text{CaCO}_3$  έχουν τα ανθρακικά πετρώματα L2 και L8.

### **B3.4 Μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

#### **B3.4.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου**

Υπάρχουν πολλά όργανα που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να παρατηρηθούν μικροσκοπικά αντικείμενα. Η διακριτική ικανότητα (δηλ. το πόσο κοντά πρέπει να βρίσκονται δύο αντικείμενα για να διακρίνονται σαφώς) των διαφόρων μικροσκοπιών εξαρτάται από το μήκος κύματος του μέσου παρατήρησης. Για παράδειγμα στον αέρα η διακριτική ικανότητα ενός κοινού οπτικού μικροσκοπίου μπορεί να φτάσει τα 3000 Å, στο λάδι τα 2000 Å και στο υπεριώδες τα 1000 Å. Έτσι για μεγαλύτερη διακριτική

ικανότητα χρειάζεται ακτινοβολία σημαντικά μικρότερου μήκους κύματος από το ορατό. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται ηλεκτρονικά μικροσκόπια με ακτινοβολία από δέσμη ηλεκτρονίων και διακριτική ικανότητα που φτάνει την τάξη των 10 Å, δηλ. περίπου 5 φορές τη διάμετρο των ατόμων. Βέβαια σε γραμμικούς επιταχυντές, όπου εκεί απαλείφεται το σφάλμα της σφαιρικής εκτροπής, η διακριτική ικανότητα φτάνει και το 1 Å, επιτρέπεται δηλαδή παρατήρηση στο βάθος της εσωτερικής δομής της ύλης (π.χ. ενός πρωτονίου), χωρίς ωστόσο να είναι δυνατή η απευθείας εμφάνιση του ειδώλου του αντικειμένου. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – Scanning Electron Microscope), το οποίο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων ως μέσο παρατήρησης, επιτυγχάνει μεγεθύνσεις από 10 ως 1.000.000 φορές. Ακόμη στα πλεονεκτήματα των οργάνων SEM καταγράφονται η ευκολία μεταβολής της μεγέθυνσης, το μεγάλο βάθος παρατήρησης (βάθος εστίασης) και η στερεογραφική τρισδιάστατη εικόνα που παρέχουν [27, 28, 43, 47].

Τα όργανα SEM έχουν πλήθος εφαρμογών σε πολλές επιστήμες (π.χ. γεωλογία, φυσική μεταλλουργία, βιολογία κτλ.). Είναι ευνόητο ότι επιτρέπουν την παρατήρηση σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις ορυκτών, απολιθωμάτων, δομών πετρωμάτων, συνδετικού υλικού, κ.α. Η εξέλιξη της ιζηματολογίας τις τελευταίες δεκαετίες οφείλει πολλά στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Περιβαλλοντικές μελέτες επίσης χρησιμοποιούν το SEM. Τα σύγχρονα SEM εφοδιασμένα με κατάλληλους ανιχνευτές σχεδόν υποκαθιστούν τον ηλεκτρονικό μικροαναλυτή και τις συσκευές καθοδοφωταύγειας, αφού πλέον μπορούν να δώσουν ταυτόχρονα και πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική χημική σύσταση του δείγματος, καθώς επίσης και για την εσωτερική δομή του αντίστοιχα [27, 28, 43, 47].

Η πρόσπτωση «σημειακής» δέσμης ηλεκτρονίων σε δείγμα επιφέρει εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE – Secondary Electrons), ηλεκτρονίων οπισθοσκεδάσεως (BSE – Back Scattered Electrons), ακτίνων – X και ακτινοβολίας καθοδοφωταύγειας από διάμετρο περίπου 100 Å. Η δέσμη σαρώνει το δείγμα (όπως στην τηλεοπτική οθόνη) και ανιχνεύονται τα εκπεμπόμενα σήματα από τις σαρωμένες περιοχές. Αυτά εστιάζονται σε φθορίζουσα οθόνη και μετά σε φωτογραφικό φιλμ ή εκτυπωτή [27, 28, 43, 47].

Επειδή υπάρχει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών ενός SEM, υπάρχουν πολλά είδη δειγμάτων που μπορούν να παρατηρηθούν. Πάντως σε όλες τις περιπτώσεις πρέπει να ακολουθούνται τα παρακάτω [27, 28, 43, 47]:

Η επιφάνεια του δείγματος πρέπει να είναι καθαρή. Για να παρατηρηθεί η εσωτερική δομή πρέπει να προηγηθεί κοπή, λείανση και στίλβωση. Σε μερικές περιπτώσεις το δείγμα προσβάλλεται χημικά ή ιοντικά.

Η αρχική μορφολογική δομή πρέπει να διατηρηθεί. Ευαίσθητα στο κενό δείγματα πρέπει να τυγχάνουν ιδιαίτερης μεταχείρισης (π.χ. να αφυδατώνονται, να σταθεροποιούνται μηχανικά, να ξηραίνονται ή να καταψύχονται).

Το δείγμα δεν πρέπει να αποκτά ηλεκτροστατικό φορτίο. Η κατακράτηση του φορτίου αποφεύγεται επιμεταλλώνοντας το δείγμα, παρατηρώντας το με χαμηλή τάση επιτάχυνσης της δέσμης των ηλεκτρονίων ή κάτω από χαμηλή πίεση. Για την παρατήρηση λεπτομερειών της επιφάνειας του δείγματος, η επιμετάλλωση του πρέπει να γίνει σε όσο το δυνατόν μικρότερο πάχος. Υπάρχουν διάφορες συσκευές επιμετάλλωσης δειγμάτων. Για παρατήρηση της μορφολογίας είναι προτιμότερη η επιμετάλλωση με χρυσό, ενώ καλύτερα ποσοτικά και ποιοτικά αποτελέσματα σε λεπτές τομές πετρωμάτων ή μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων λαμβάνονται επιμεταλλώνοντας με άνθρακα.

Γενικά η λειτουργία των διαφόρων μερών που διέρχονται οι διάφορες ακτινοβολίες στο SEM γίνεται με υψηλό κενό. Αυτό για να μην σκεδάζονται ή απορροφώνται τα πρωτογενή και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, καθώς και οι άλλες ακτινοβολίες από τα μόρια του αέρα. Τα κυριότερα μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως είναι το πυροβόλο ηλεκτρονίων, οι φακοί εστίασης δέσμης, η τράπεζα του δείγματος, οι ανιχνευτές και το σύστημα ηλεκτρονικών υπολογιστών και οργάνων παρατήρησης [27, 28, 43, 47].



### **B3.4.2 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις**

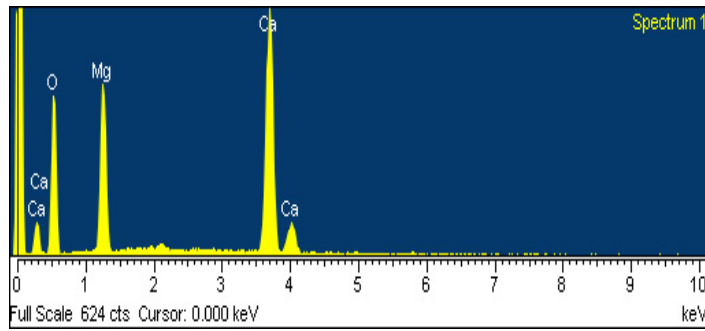
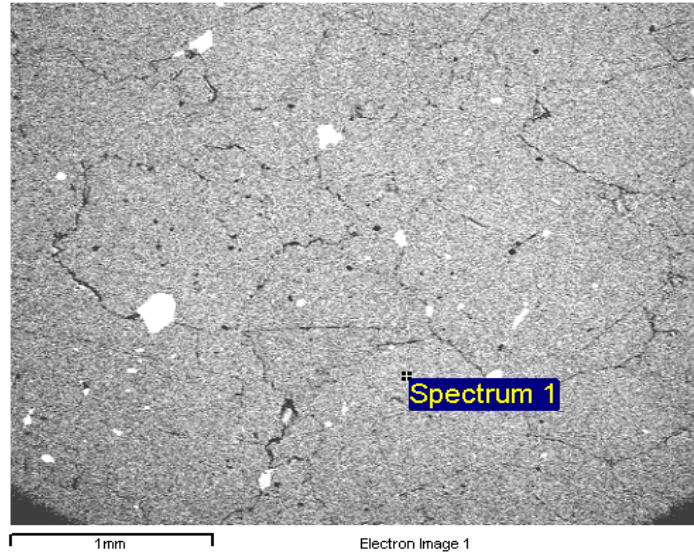
Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM – 5600 (Εικόνα 18), εφοδιασμένο με στοιχειακό μικροαναλυτή OXFORD LINK ISIS 3000 (EDXS). Τα δείγματα επιμεταλλώθηκαν με άνθρακα για ποσοτική και ποιοτική μελέτη.



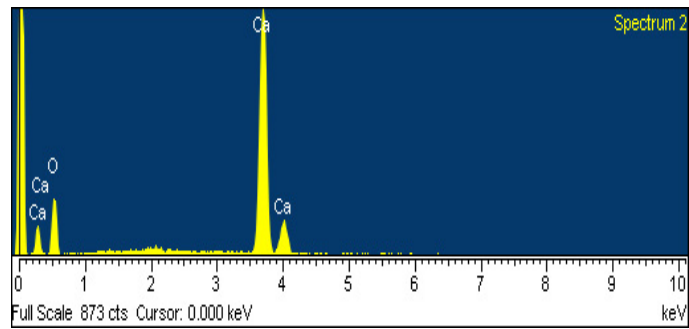
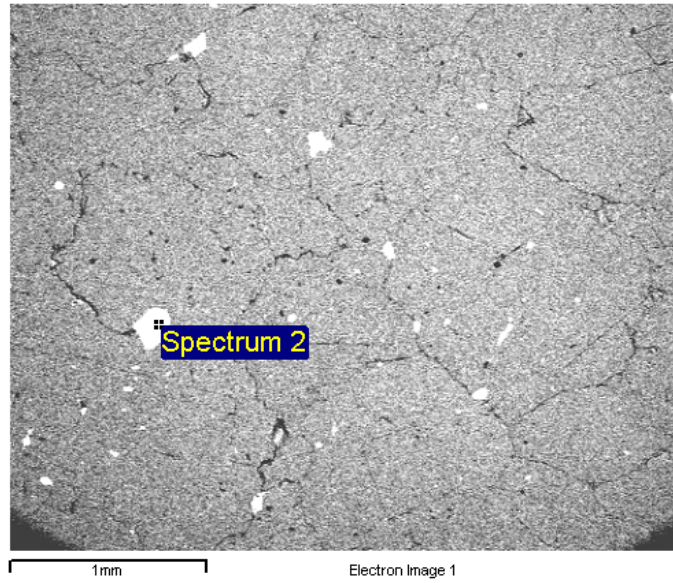
**Εικόνα 18 : Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.**

Στη μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαιώθηκε η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, που είχε προσδιοριστεί με την μέθοδο XRD. Τα ορυκτά του πίνακα 12 παρατηρήθηκαν και στο SEM.

### Δείγμα L1:

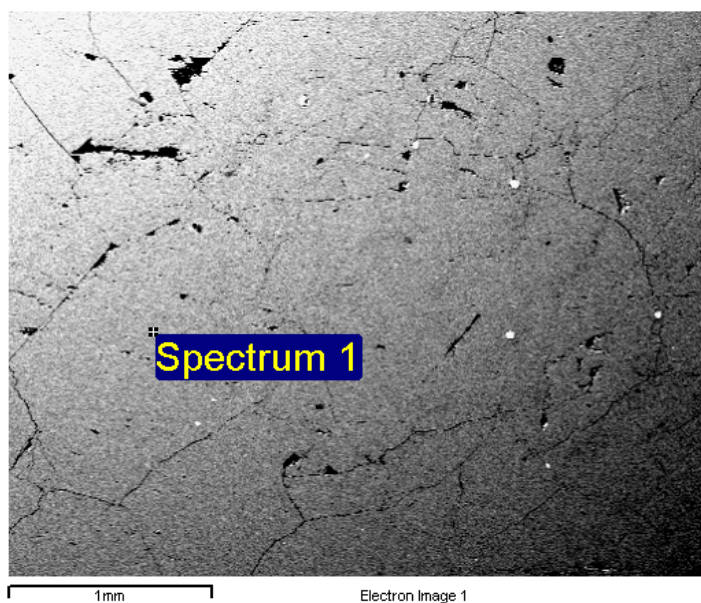


**Εικόνα 19: Αδρομερείς κρύσταλλοι δολομίτη που αποτελούν την κύρια μάζα του πετρώματος L1.**

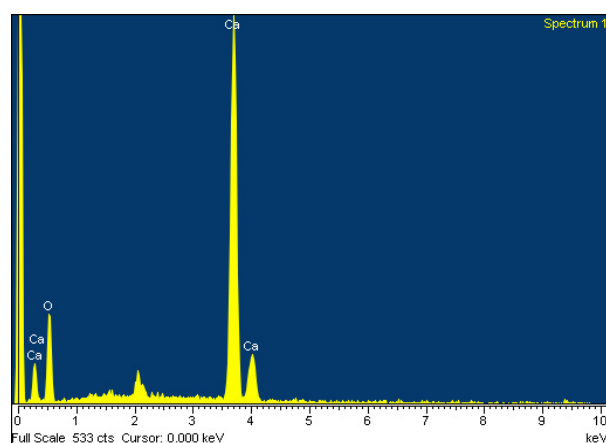


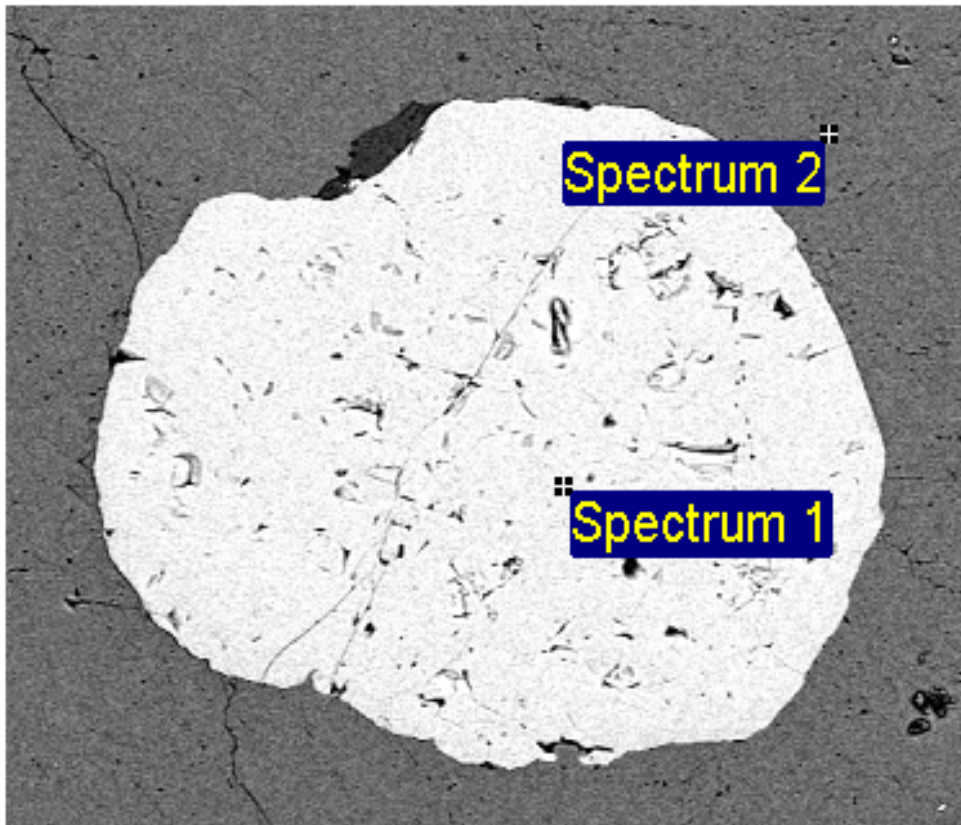
**Εικόνα 20: Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην κύρια μάζα του πετρώματος L1.**

## Δείγμα L2:



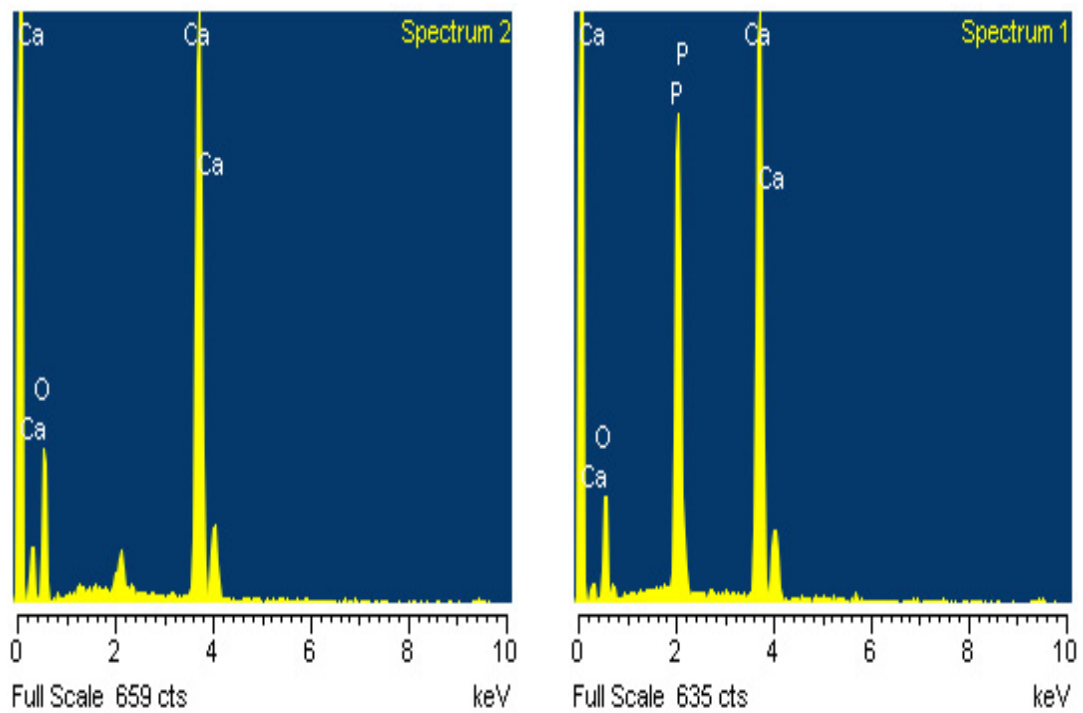
Εικόνα 21: Αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης και το χαρακτηριστικό φάσμα που δείχνει τη σύστασή του ( $\text{CaCO}_3$ ).





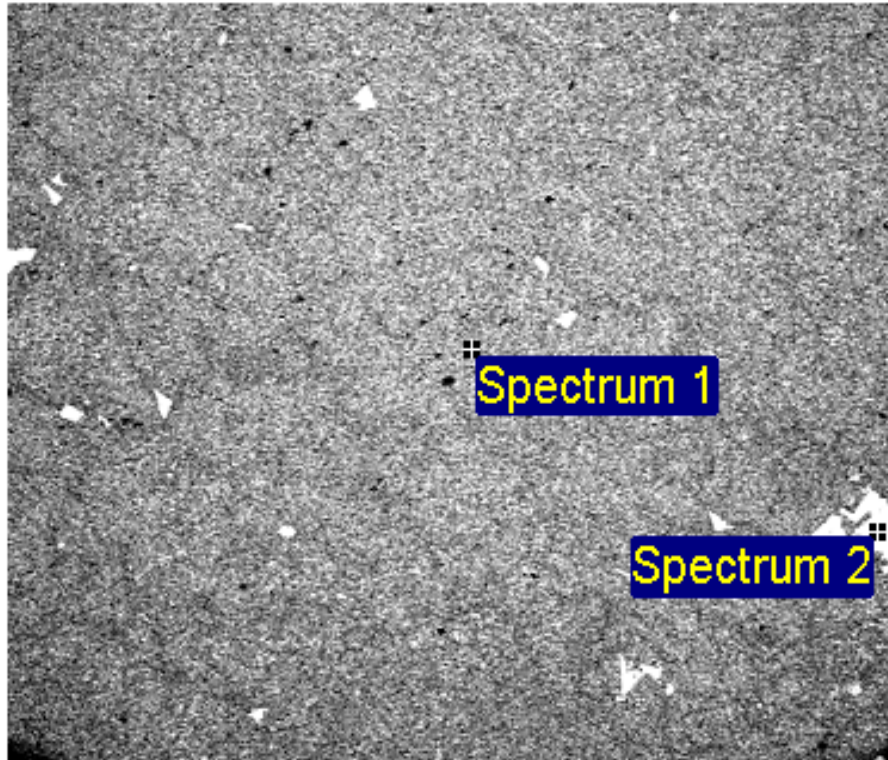
200µm

Electron Image 1



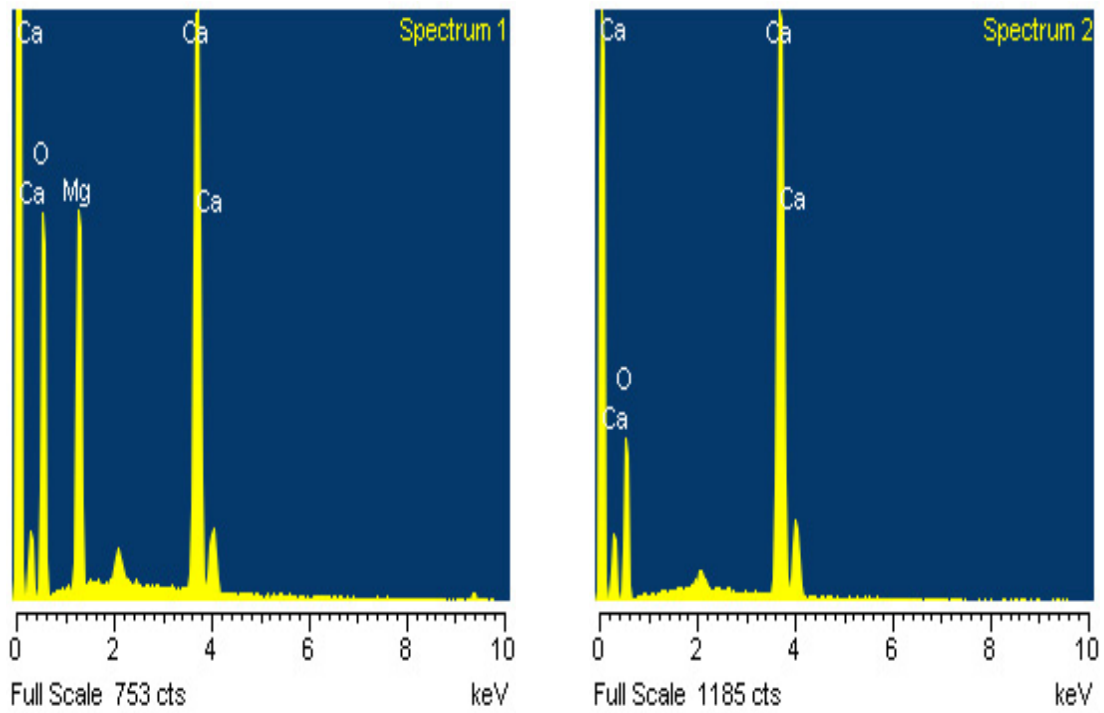
**Εικόνα 22: Κρύσταλλος απατίτη που βρίσκεται μέσα στην κόρια ασβεστίτη. Παραθέτουμε τα χαρακτηριστικά φάσματα χημικής σύστασης για τον απατίτη και τον ασβεστίτη.**

**Δείγμα L7:**



1mm

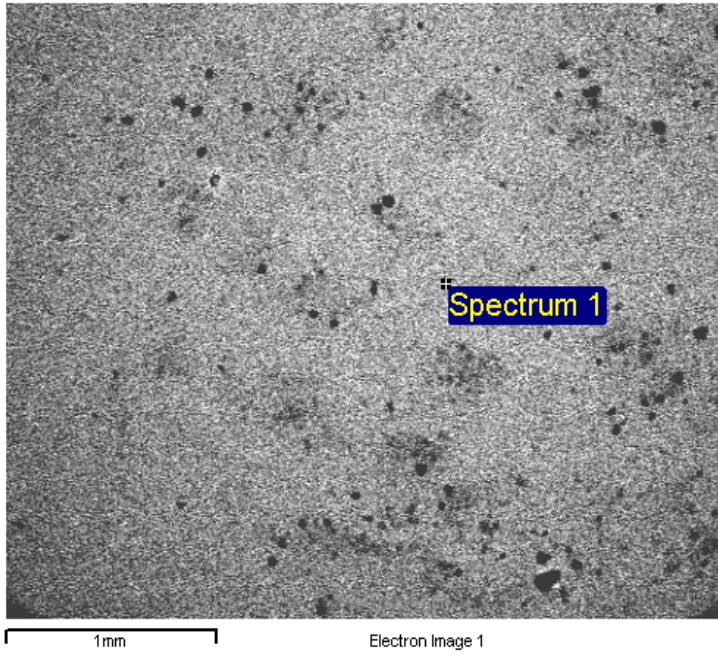
Electron Image 1



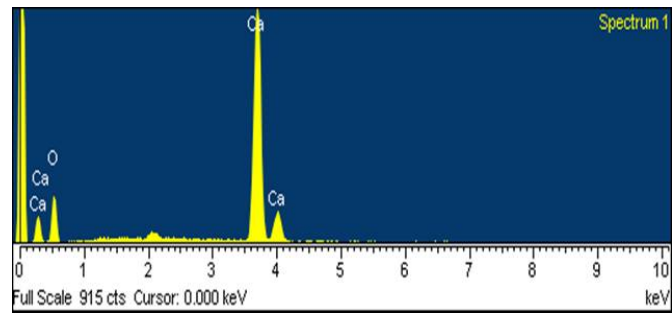
**Εικόνα 23: Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη (spectrum #2) στην κύρια δολομιτική (spectrum #1) μάζα του πετρώματος L7.**



### Δείγμα L8:



Εικόνα 24: Ομοιόμοφοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην κόρια μάζα του πετρώματος L8.



Από τις προηγούμενες εικόνες συμπεραίνεται ότι τα ορυκτά που θα παίξουν τον κύριο ρόλο στην έκβαση αυτής της εργασίας είναι ο ασβεστίτης και ο δολομίτης όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 13:

Δείγμα	Ασβεστίτης C	Δολομίτης D
L1	ΝΑΙ	ΝΑΙ
L2	ΝΑΙ	ΟΧΙ
L7	ΝΑΙ	ΝΑΙ
L8	ΝΑΙ	ΟΧΙ

**Πίνακας 13 : Ορυκτά ανθρακικών πετρωμάτων.**

### **B3.5 Μελέτη των δειγμάτων με πολωτικό μικροσκόπιο**

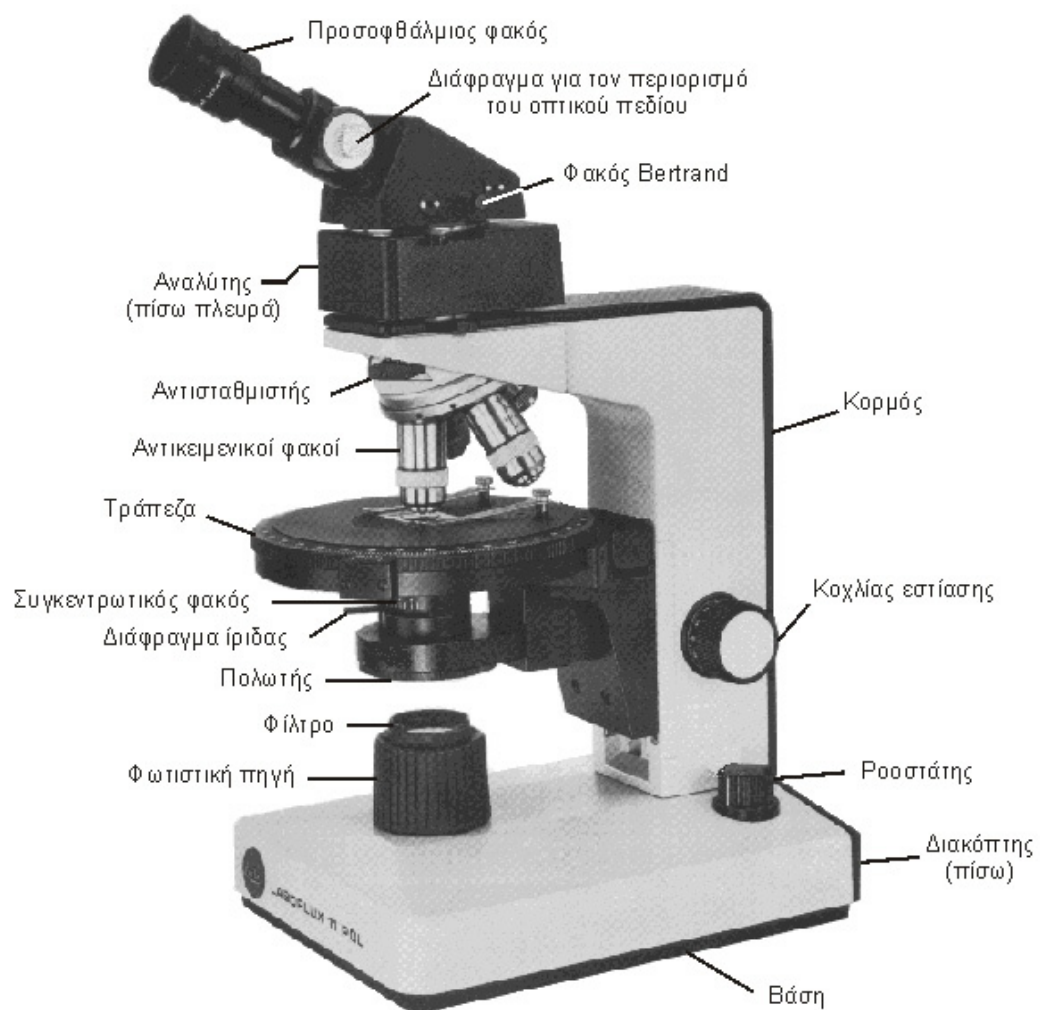
#### **B3.5.1 Αρχή της μεθόδου και μέρη του οργάνου**

Το πολωτικό ή πετρογραφικό μικροσκόπιο διαφέρει από το κοινό μικροσκόπιο που χρησιμοποιείται στις βιολογικές και ιατρικές επιστήμες στο ότι έχει στρεφόμενη τράπεζα και δύο πολωτικά φίλτρα, τον πολωτή και τον αναλυτή. Υπάρχουν διάφοροι τύποι πολωτικών ή πετρογραφικών μικροσκοπίων, που μολονότι διαφέρουν μεταξύ τους σε κάποιες λεπτομέρειες έχουν βασικά την ίδια σχεδίαση και κατασκευή [26, 27, 28]. Παρακάτω περιγράφεται το μοντέλο LABORLUX 11 POL (Εικόνα 25) της LEITZ που χρησιμοποιήθηκε για την μεταπτυχιακή εργασία.

Τα κυριότερα μέρη του πολωτικού μικροσκοπίου φαίνονται αναλυτικά στην εικόνα 25. Δεν γίνεται αναλυτική περιγραφή του κάθε μέρους διότι ξεφεύγει από τους σκοπούς της εργασίας. Αναφέρεται απλώς η λειτουργία του πολωτή και του αναλυτή.

Ο πολωτής είναι τοποθετημένος αμέσως πάνω από τη φωτιστική πηγή. Αποτελείται από ένα πολωτικό φίλτρο, που μετατρέπει το φυσικό φως σε ευθύγραμμο πολωμένο. Στο συγκεκριμένο μικροσκόπιο η διεύθυνση κράδανσης του πολωτή είναι Α-Δ. Ο πολωτής έχει τη δυνατότητα περιστροφής ώστε η διεύθυνση κράδανσης του πολωμένου φωτός να λαμβάνει διάφορες θέσεις [26, 27, 28].

Ο αναλυτής βρίσκεται πάνω από τους αντικειμενικούς φακούς και παρεμβάλλεται στην πορεία του φωτός κατά βούληση. Είναι όμοιος με τον πολωτή, έχει όμως διεύθυνση κράδανσης Β-Ν δηλαδή κάθετη σε αυτή του πολωτή. Όταν ο αναλυτής παρεμβάλλεται στην πορεία του φωτός, τότε ο πολωτής και ο αναλυτής είναι διασταυρωμένοι και η παρατήρηση γίνεται με πολωτή και αναλυτή ή με διασταυρωμένα Nicols. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει τίποτε στην τράπεζα του μικροσκοπίου το πεδίο παρατήρησης φαίνεται σκοτεινό, διότι το πολωμένο φως που φθάνει στον αναλυτή έχει διεύθυνση κράδανσης κάθετη και επομένως δεν περνά. Όταν ο αναλυτής απομακρυνθεί από την πορεία του φωτός, τότε το πεδίο είναι φωτεινό. Ο πολωτής και ο αναλυτής είναι παράλληλοι και η παρατήρηση γίνεται μόνο με πολωτή ή με παράλληλα Nicols. Ο πολωτής και ο αναλυτής αναφέρονται και ως Nicol [26, 27, 28].



Εικόνα 25: Πολωτικό μικροσκόπιο [26, 27, 28].

### **B3.5.2 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις**

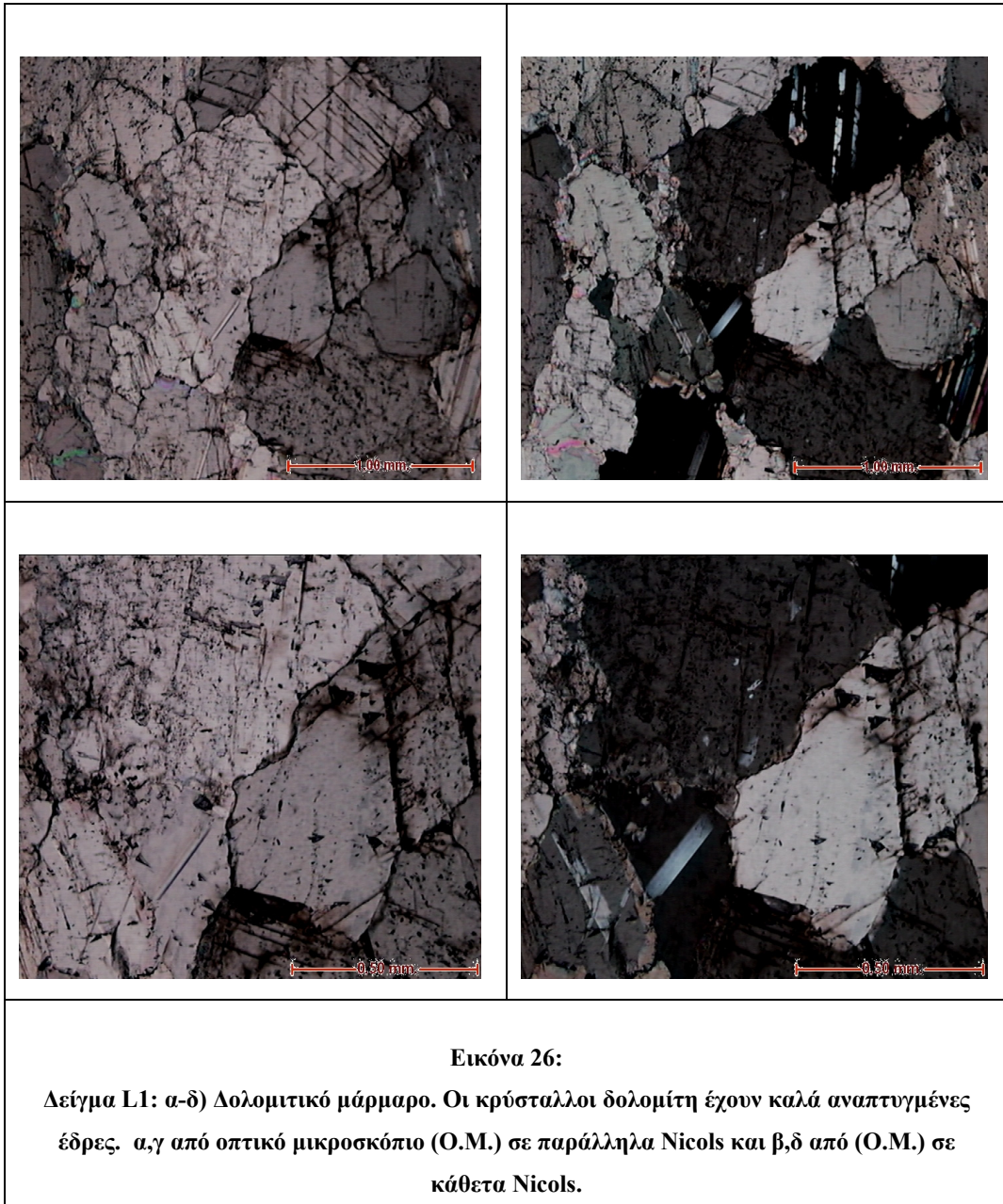
Κύρια πηγή πληροφοριών για τον ιστό και την σύσταση ενός ανθρακικού πετρώματος είναι η εξέταση λεπτών τομών με την χρήση του πολωτικού μικροσκοπίου. Για την εργασία δημιουργήθηκαν 4 λεπτές τομές ασβεστολίθων, οι οποίες εξετάστηκαν στο πολωτικό μικροσκόπιο.

Κατά την μελέτη ενός πετρώματος με την χρήση του πολωτικού μικροσκοπίου πρέπει να καθοριστούν και να περιγραφούν τρία στοιχεία. Το πρώτο είναι τα ιστολογικά χαρακτηριστικά του πετρώματος. Το δεύτερο είναι το είδος των διαφόρων ορυκτών συστατικών. Πρέπει να τονιστεί ότι στο στάδιο αυτό της έρευνας το στοιχείο αυτό είναι περιττό. Αυτό συμβαίνει διότι τα ορυκτά προσδιορίστηκαν τόσο με το XRD όσο και με το SEM. Συνεπώς η παρατήρηση αυτή θα έχει σημασία επαλήθευσης των προηγούμενων μεθοδολογιών. Τέλος, το τρίτο στοιχείο είναι η ημιποσοτική συμμετοχή των διαφόρων ορυκτών συστατικών.

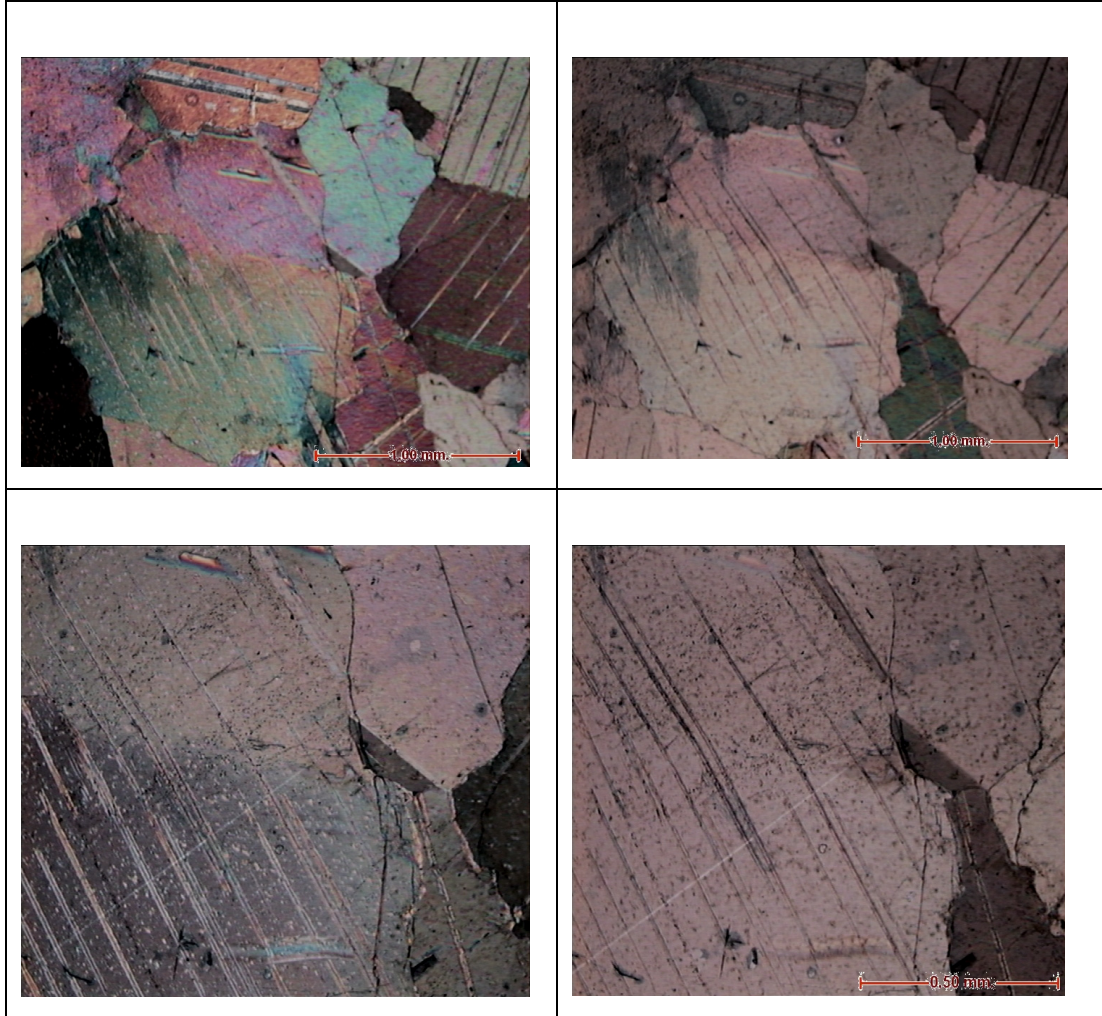
Στην συνέχεια παρατίθενται για κάθε δείγμα φωτογραφίες από την μελέτη με το πολωτικό μικροσκόπιο. Για κάθε δείγμα δίνεται και μια έκθεση μικροσκοπικής εξέτασης. Ο τυποποιημένος τρόπος περιγραφής μιας λεπτής τομής ενός πετρώματος βοηθάει στην παρατήρηση όλων όσων είναι χρήσιμα και απαραίτητα για τον προσδιορισμό τύπου, ιστού, σύστασης και μερικές φορές και της προέλευσης του πετρώματος [26, 27, 28].

## Μάρμαρα

Δείγμα L1: Μεσοκρυσταλλικό δολομιτικό μάρμαρο αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους έως υπιδιόμορφους απροσανατόλιστους κρυστάλλους δολομίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0,42-0,55 mm.



Δείγμα L2: Αδροκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη. Υπάρχει σχετικά υψηλός δείκτης ομοιογένειας των κρυστάλλων. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 1,08-1,29 mm.

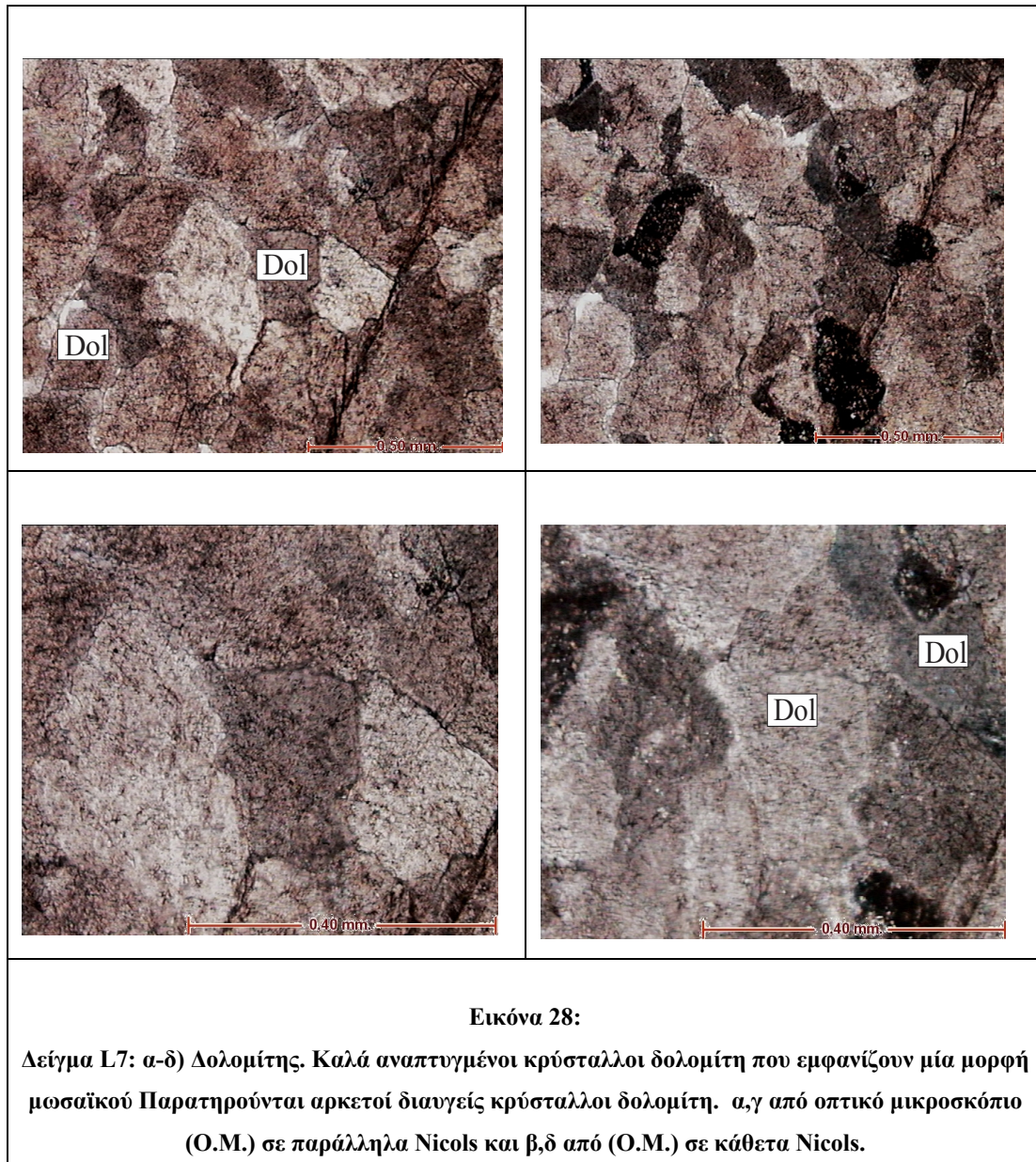


**Εικόνα 27:**

**Δείγμα L2: α-δ) Αδροκρυσταλλικό μάρμαρο που αποτελείται εξολοκλήρου από ευμεγέθεις κρυστάλλους ασβεστίτη. α,β, γ από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και δ από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols.**

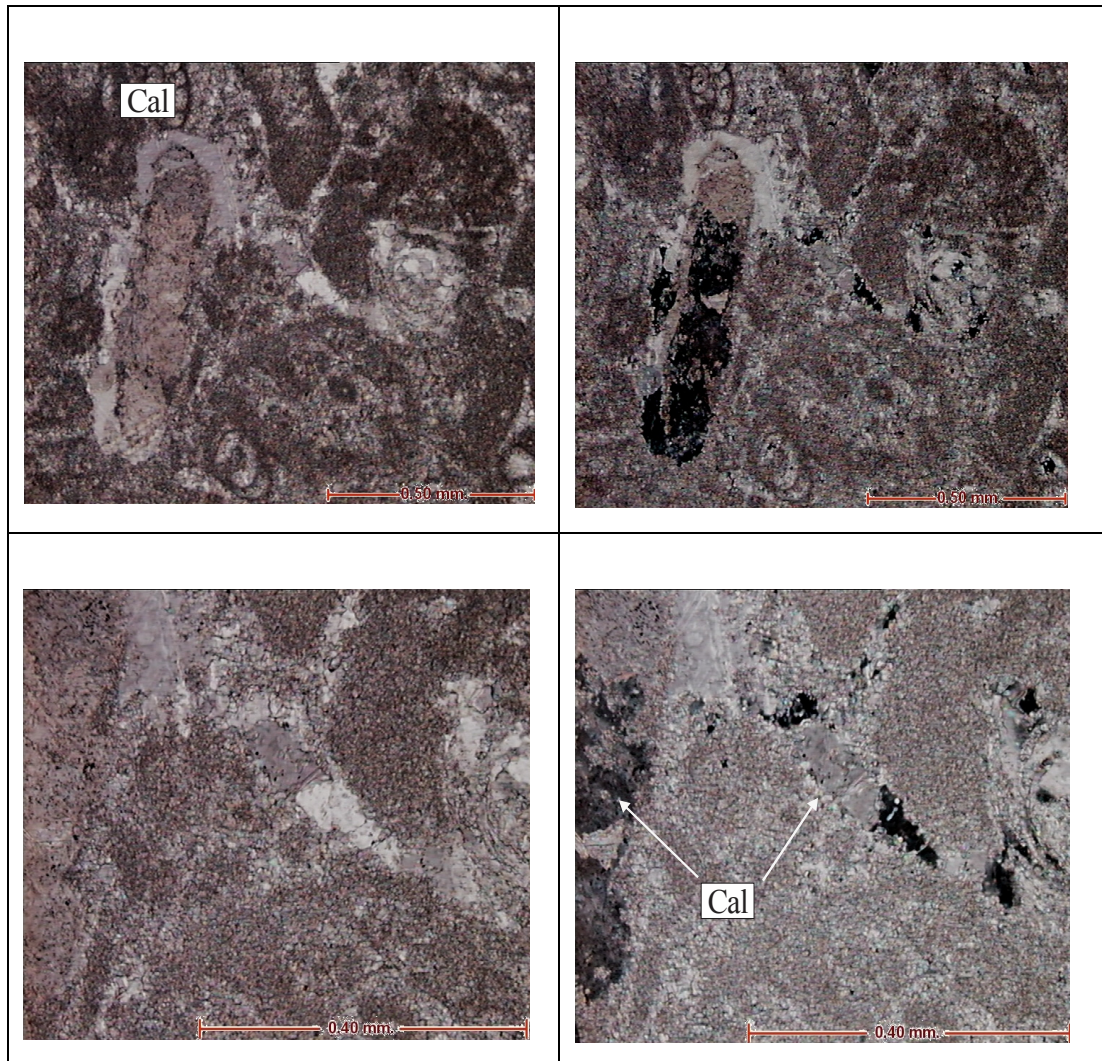
## Ασβεστόλιθοι

Δείγμα L7: Δολομιτικός ασβεστόλιθος. Αποτελείται κατεξοχήν από ιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους δολομίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0,21-0,24 mm.





Δείγμα L8: Απολιθωματοφόρος βιομικριτικός ασβεστόλιθος. Το μέσο μέγεθος κόκκων είναι μικρότερο από 0,001 mm. Εξάιρεση αποτελούν οι φακοειδείς σχηματισμοί, φλεβιδίων, που φθάνουν τα 0,01 mm και δευτερογενώς έχουν πληρωθεί από σπαριτικό ασβεστίτη.



**Εικόνα 29:**

**Δείγμα L8: α-δ) Απολιθωματοφόρος ασβεστόλιθος αποτελούμενος από ευδιάκριτα απολιθώματα και φακοειδείς σχηματισμούς που έχουν πληρωθεί δευτερογενώς από ασβεστίτικο-δολομιτικό υλικό. α,γ από οπτικό μικροσκόπιο (O.M.) σε παράλληλα Nicols και β,δ από (O.M.) σε κάθετα Nicols.**

### B3.5.2.1 Προσδιορισμός μέσου και μέγιστου μεγέθους κόκκων

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων αναλύεται στα παρακάτω βήματα:

Προσεκτική φωτογράφιση με μικρή μεγέθυνση (αποτύπωση μεγάλης επιφάνειας),  
Περαιτέρω φωτογράφιση μέχρι κάλυψης όλης της επιφάνειας της λεπτής τομής (κάθε λεπτή τομή καλύφθηκε από X φωτογραφίες)

Εισαγωγή φωτογραφιών στο πρόγραμμα COREL DRAW (ver 13),

Μέτρηση μέγιστης-ελάχιστης διάστασης κόκκου (βάσει κλίμακας φωτογραφίας),

Από κάθε φωτογραφία μετρήθηκε το 70-80% των κόκκων,

Δημιουργία φύλλου EXCEL με σκοπό την εισαγωγή των δεδομένων τιμών σε κελιά,

Εξαγωγή μέσων τιμών και μέγιστου μεγέθους κόκκων.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 14 :

Δείγμα	Μέσο Μέγεθος (σε mm)	Μέγιστο Μέγεθος (σε mm)
L1	0.42-0.55	0.7-1.0
L2	1.08-1.29	2.1-2.2
L7	0.21-0.24	0.25-0.33
L8	<0.001	<0.001

**Πίνακας 14: Μέσο και μέγιστο μέγεθος κόκκων των τεσσάρων δειγμάτων.**

Από τον πίνακα 14 παρατηρούμε ότι ανάμεσα στα δυο μάρμαρα (L1-L2) το μικρότερο μέσο μέγεθος κόκκων έχει το δείγμα L1, ενώ αντίστοιχα για τους ασβεστόλιθους (L7-L8), το μικρότερο μέσο μέγεθος έχει το L8. Αν συγκρίνουμε και τα τέσσερα δείγματα μαζί βλέπουμε ότι το μικρότερο μέσο μέγεθος έχει το L8, ενώ το μεγαλύτερο έχει το L2. Αντίστοιχα το μέγιστο μέγεθος κόκκων για τα μάρμαρα έχει το L2 και για τους ασβεστόλιθους το L7. Την μικρότερη τιμή μέγιστου μεγέθους και από τα τέσσερα δείγματα έχει το L8 ενώ αντίστοιχα την μεγαλύτερη τιμή έχει το L2.

Η έψηση των ανθρακικών πετρωμάτων έγινε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 900 °C, 1050 °C και 1200 °C. Οι χρόνοι παραμονής σε κάθε θερμοκρασία ήταν 2 h. Ο ρυθμός προθέρμανσης ήταν 10 °C/min. Με τον όρο ρυθμό προθέρμανσης περιγράφεται η ταχύτητα με την οποία αυξάνεται η θερμοκρασία μέχρι να επιτευχθεί η προεπιλεγμένη θερμοκρασία ασβεστοποίησης. Διατηρήσαμε σταθερό το μέγεθος των θραυσμάτων και τον χρόνο έψησης. Όπως έχει αναφερθεί για την πειραματική ασβεστοποίηση των ανθρακικών θραυσμάτων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα 1,6 – 2 cm καθώς και υλικό μικρότερο των 3 mm και ένα μεγάλο θραύσμα μόνο όμως για το ασβεστόλιθο L8.

Αρχικά ζυγίζεται ένα χωνευτήριο πλατίνας. Έστω W1 g το βάρος του χωνευτηρίου. Μετά τοποθετείται μια ποσότητα (περίπου 300g) ανθρακικού πετρώματος στο χωνευτήριο πλατίνας και ζυγίζεται. Έστω ότι είναι W2 g το βάρος του χωνευτηρίου της πλατίνας και του ανθρακικού πετρώματος πριν από την έψηση. Συνεπώς το βάρος του ασβεστόλιθου είναι (W2 - W1) g. Τοποθετούμε το χωνευτήριο πλατίνας με το ανθρακικό πέτρωμα σε ειδικό εργαστηριακό φούρνο τύπου Thermawatt (Tmax = 1400 °C, ±2 °C) (εικόνες 30, 31) για να ξεκινήσει η διαδικασία της έψησης. Μέσω του λογισμικού του εργαστηριακού φούρνου δημιουργούμε τρία προγράμματα έψησης, ένα για την κάθε θερμοκρασία έψησης (900 °C, 1050 °C και 1200 °C). Το κάθε πρόγραμμα έψησης αποτελείται από τρία στάδια.

Στο πρώτο στάδιο ρυμίζουμε την θερμοκρασία που θέλουμε να φτάσουμε π.χ. στους 900 °C και σε πόσο χρόνο θέλουμε για να φτάσει. Για να υπολογίσουμε τον χρόνο που θέλουμε για να φτάσουμε στην θερμοκρασία στόχο, επιλέγουμε για όλα τα δείγματα ένα σταθερό ρυθμό προθέρμανσης 10 °C/min και θεωρούμε ως αρχική θερμοκρασία τοποθέτησης των δειγμάτων στον φούρνο τους 25 °C. Συνεπώς για να φτάσουμε στους 900 °C, 1050 °C και 1200 °C θα χρειαστούμε χρονικά διάστημα 1 h 27,5 min, 1 h 42,5 min και 1 h 57,5 min αντίστοιχα.

Στο δεύτερο στάδιο ρυμίζουμε τον εργαστηριακό φούρνο να διατηρήσει την θερμοκρασία στόχο για σταθερό χρονικό διάστημα 2 h.

Στο τρίτο στάδιο ανοίγουμε τον φούρνο και βγάζουμε το χωνευτήριο πλατίνας που περιέχει τον ασβέστη. Κλείνουμε αμέσως τον φούρνο και μέσω του λογισμικού του έχουμε ρυθμίσει ένα σταθερό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας, έτσι ώστε μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να έχει ψυχθεί ο φουρνός και να μπορέσει να γίνει η επόμενη έψηση.

Το χωνευτήριο της πλατίνας που περιέχει τον ασβέστη είναι μόλις βγει από τον φούρνο σε πύρινη κατάσταση (σχεδόν κόκκινο). Αφήνουμε το χωνευτήριο να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 5 λεπτά έτσι ώστε ο ασβέστης να πάρει το γνωστό λευκό του χρώμα. Ο αρχικός χρόνος ψύξης των 5 λεπτών διατηρήθηκε σταθερός για όλα τα πειράματα της ασβεστοποίησης. Είναι πολύ σημαντικό να μην αλλάζει για να υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ των δειγμάτων. Στην συνέχεια το χωνευτήριο με τον ασβέστη τοποθετείται σε ξηραντήρα για 45 λεπτά (εικόνα 32). Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που έχει το δείγμα, αφήσαμε ένα μικρό άνοιγμα στο ξηραντήρα για να γίνεται ομαλότερα η ψύξη και να μην υπάρξει κίνδυνος να μετακινηθεί το κάλυμα του ξηραντήρα. Ο χρόνος ψύξης των 45 λεπτών διατηρήθηκε σταθερός για όλα τα πειράματα της ασβεστοποίησης. Στην συνέχεια βγάζουμε την πλατίνα με τον ασβέστη από τον ξηραντήρα και την ζυγίζουμε πάλι. Έστω ότι είναι  $W_3$  g το βάρος του χωνευτηρίου και του ασβεστόλιθου μετά από την θέρμανση. Συνεπώς η μείωση του βάρους ( $W_2 - W_3$ ) g πληροφορεί συνολικά για το περιεχόμενο νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και τυχόν ποσοστά αλογόνων που υπάρχουν στο δείγμα. Στο στάδιο αυτό ο ασβεστόλιθος μετατράπηκε σε ασβέστη.

Επομένως η απώλεια βάρους είναι [42]:

$$\text{Α.π. \% κ.β.} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} 100$$

Τέλος γίνεται μια διόρθωση στην απώλεια βάρους, αφαιρώντας την υγρασία. Μετά την μέτρηση της απώλειας βάρους, βγάζουμε τον ασβέστη από το χωνευτήριο της πλατίνας τον τοποθετούμε σε ειδική σακούλα η οποία κλείνει αεροστεγώς. Τέλος η σακούλα τοποθετείται σε ξηραντήρα έτσι ώστε να διατηρήσει τα ασβεστοποιημένα δοκίμια (εικόνα 32). Γενικά για την διατήρηση των εργαστηριακών ασβεστών υπάρχουν ειδικοί αφυγραντές με ειδικές συνθήκες σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας [33]. Στην παρούσα μελέτη δεν υπήρχε τέτοια συσκευή στο εργαστήριο και αρκεστήκαμε στην αποθήκευση των δειγμάτων σε ξηραντήρα. Σύμφωνα με τους Dheilley et al. [5] οι ιδανικές συνθήκες διατήρησης της ασβέστου σε βιομηχανική κλίμακα είναι: 30%, θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 40 °C και χρόνος αποθήκευσης λιγότερος από 10 ημέρες.



Εικόνα 30: Φούρνος τύπου Thermawatt.



**Εικόνα 31: Εισαγωγή των δειγμάτων στο φούρνο (χωνευτήριο πλατίνας με ανθρακικό πέτρωμα).**



**Εικόνα 32: Διατήρηση των ασβεστοποιημένων δοκιμίων σε ξηραντήρα**

#### B4.1 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα πέντε δείγματα, φαίνονται στον πίνακα 15:

Ονομασία δείγματος	Απώλειας βάρους (%)
Έγψηση στους 900 ° C	
Q1	40,36
Q2	24,82
Q7	37,79
Q8	24,75
Έγψηση στους 1050 ° C	
Q1	47,27
Q2	43,77
Q7	47,13
Q8	43,89
Έγψηση στους 1200 ° C	
Q1	47,23
Q2	43,84
Q7	46,93
Q8	43,96

Ονομασία δείγματος	Απώλειας βάρους (%)
Έψηση στους 1050 ° C	
Q8_S	43,88
Q8_B	43,82

**Πίνακας 15 : Απώλεια πύρωσης ασβεστόλιθων.**

Από τον πίνακα 15 παρατηρούμε ότι στους 900°C την μεγαλύτερη απώλεια βάρους για τα μάρμαρα έχει το Q1 ενώ αντίστοιχα για τους ασβεστόλιθους το Q7. Την μικρότερη απώλεια βάρους στους 900°C εμφανίζει το L8 και την μεγαλύτερη το Q1.

Για τους 1050° C αντίστοιχα την μεγαλύτερη απώλεια βάρους εμφανίζει για τα μάρμαρα το Q1 και για τους ασβεστόλιθους το Q7. Την μικρότερη τιμή στους 1050°C εμφανίζει το Q2 και την μεγαλύτερη το Q1.

Για τους 1200°C παρατηρούμε πάλι ότι το μάρμαρο με την μεγαλύτερη απώλεια βάρους είναι το Q1 και για τους ασβεστόλιθους το Q7. Την μικρότερη τιμή στους 1200°C εμφανίζει το Q2 και την μεγαλύτερη το Q1.

Τέλος για την σύγκριση στους 1050°C για το δείγμα Q8 σε μικρό και μεγάλο μέγεθος, παρατηρούμε ότι η απώλεια βάρους είναι αμελητέα.

Αν παρατηρήσουμε και τα τέσσερα δείγματα μας και στις τρεις θερμοκρασίες έψησης, θα δούμε ότι την μέγιστη τιμή απώλειας βάρους εμφανίζει το Q1 στους 1050°C ενώ αντίστοιχα την μικρότερη τιμή το Q8 στους 900°C.



### B5.1 Προσδιορισμός CaO και MgO [8]

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων Ca και Mg έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 12485:2001. Για την προετοιμασία του αρχικού διαλύματος, ζυγίστηκαν 0.25 g δείγματος σε ένα χωνευτήρι πλατίνας προσθέτοντας παράλληλα 1.5 g τετραβορικού λιθίου. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 1000 °C μέχρι να παραχθεί ένα διαυγές τήγμα. Ακολούθως το χωνευτήριο σκεπάστηκε και αφέθηκε να ψυχθεί. Το ψυχρό τήγμα διαλύθηκε προσθέτοντας 50 ml υδροχλωρικού οξέος, υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση στους 100 °C. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο των 250 ml προσθέτοντας ποσότητα νερού μέχρι την χαραγή.

Το CaO προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση με διάλυμα EDTA σε pH=13, έπειτα από την προσθήκη δείκτη Ca (caloncarboxylic acid indicator) και αλλαγή του χρώματος που φανερώνει την τελική κατάσταση. 25 ml διαλύματος μεταφέρονται σε δοχείο 400 ml προσθέτοντας 150 ml νερού και 5 ml τρι-εθανολαμίνης (1:1).

Η τιμή του pH του διαλύματος τέθηκε στο 13 με την προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου (4M). Κατά τη διάρκεια τη τιτλοδότησης η τιμή του pH διατηρούνταν >13. Τιτλοδότηση του διαλύματος γίνεται με προσθήκη EDTA (0.04M) σε 0.1 g δείκτη ασβεστίου (caloncarboxylic acid). Το EDTA αρχικά αντιδρά με τα ελεύθερα ιόντα ασβεστίου κι έπειτα με τα ιόντα που είναι δεσμευμένα στον δείκτη, προκαλώντας απότομη μεταβολή του χρώματος από κόκκινο σε μπλε.

Όμοια, το ολικό CaO+MgO προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση με EDTA, σε τιμή pH=10. 25 ml διαλύματος μεταφέρθηκαν σε δοχείο στο οποίο προστέθηκαν 150 ml νερού. Ακολούθως, προστέθηκαν 5 ml διαλύματος τρι-εθανολαμίνης (1:1) θέτοντας το pH=10.5 με την προσθήκη ρυθμιστού διαλύματος (ammonium chloride /ammonium hydroxide).

Εν συνεχεία, στο 90% του διαλύματος EDTA που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του CaO προστίθενται 0.1 g δείκτη Eriochrome Black T και το διάλυμα τιτλοδοτείται μέχρι την αλλαγή του χρώματος από κόκκινο σε μπλε. Κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης, αρχικά το EDTA αντιδρά με τα ελεύθερα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου κι έπειτα με εκείνα που είναι δεσμευμένα με τον προστιθέμενο δείκτη. Η διαφορά μεταξύ του ολικού CaO+MgO και του CaO, δίνει το περιεχόμενο σε MgO.

Τα αποτελέσματα για τα δείγματα Q1 – Q8 στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες είναι τα εξής:

Δείγμα	MgO	CaO
Q1	%W/W	%W/W
900	31.3	52.8
1050	36.9	59.9
1200	33.7	56.7

Δείγμα	MgO	CaO
Q2	%W/W	%W/W
900	0.909	68.8
1050	1.052	95.5
1200	1.318	92.3

Δείγμα Q7	MgO %W/W	CaO %W/W
900	32.6	57.2
1050	33.1	63.6
1200	32.5	56.2

Δείγμα Q8	MgO %W/W	CaO %W/W
900	0.954	90.7
1050	1.057	93.1
1200	1.024	92.4

**Πίνακας 16: Ποσοστά σε MgO και CaO των τεσσάρων δειγμάτων ασβέστη στις τρεις θερμοκρασίες που προέκυψαν από την χημική ανάλυση.**

Παρατηρούμε ότι και για τα τέσσερα δείγματά μας και στις τρεις θερμοκρασίες τα ποσοστά που βγάλαμε από την χημική ανάλυση είναι πολύ μεγαλύτερα για το CaO ( % w/w) σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του MgO (% w/w).

Αυτή η διαφορά γίνεται ακόμα πιο αισθητή στα δείγματα Q2, Q8 το οποίο είναι απολύτως δικαιολογημένο καθώς τα συγκεκριμένα δείγματα γνωρίζουμε ότι είναι πιο πλούσια σε ασβέστιο.

Σε αντίθεση με τα δείγματα Q1, Q7 που αυτή η διαφορά (% w/w) είναι πολύ μικρότερη λόγω του ότι είναι δείγματα πολύ πιο πλούσια σε μαγνήσιο.

Τέλος παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό σε CaO (% w/w) εμφανίζουν και τα τέσσερα δείγματά μας στην θερμοκρασία των 1050° C.

Στην ίδια θερμοκρασία εμφανίζονται τα μεγαλύτερα ποσοστά και του MgO (% w/w) τα οποία σαφέστατα είναι πολύ μικρότερα από αυτά του CaO.

## B5.2 Προσδιορισμός ορυκτών με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η αρχή της μεθόδου παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 7. Η μέθοδος εφαρμόστηκε μόνο για τα δείγματα Q1 – Q8 στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα από τους ασβέστες με την μέθοδο XRD φαίνονται στον πίνακα 17:

Δείγμα Q1	MgO	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
900	NAI	NAI	NAI	NAI
1050	NAI	NAI	NAI	OXI
1200	NAI	NAI	NAI	OXI

Δείγμα Q2	MgO	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
900	OXI	NAI	OXI	NAI
1050	OXI	NAI	NAI	OXI
1200	OXI	NAI	OXI	OXI

Δείγμα Q7	MgO	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
900	NAI	NAI	NAI	NAI
1050	NAI	NAI	OXI	OXI
1200	NAI	NAI	OXI	OXI

Δείγμα Q8	MgO	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
900	OXI	NAI	OXI	NAI
1050	OXI	NAI	OXI	OXI
1200	OXI	NAI	OXI	OXI

Πίνακας 17: Ορυκτολογική ανάλυση ασβέστη με την μέθοδο XRD.

Το δείγμα Q1 στους 900° C απο το διάγραμμα μας βλέπουμε ότι έχει MgO, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> και CaCO<sub>3</sub>. Στους 1050° C όπως και στους 1200° C έχει MgO, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> αλλά δεν έχει CaCO<sub>3</sub>.

Για το δείγμα Q2 στους 900° C παρατηρούμε ότι έχει CaO και CaCO<sub>3</sub> και δεν έχει MgO και Ca(OH)<sub>2</sub>. Στους 1050° C έχει CaO Ca(OH)<sub>2</sub> και δεν έχει MgO και CaCO<sub>3</sub>. Στους 1200° C έχει μόνο CaO.

Το δείγμα Q7 στους 900° C έχει MgO, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> και CaCO<sub>3</sub>. Αντίστοιχα στους 1050° C όπως και στους 1200° C έχει MgO και CaO και δεν έχει Ca(OH)<sub>2</sub> και CaCO<sub>3</sub>.

Για το δείγμα Q8 παρατηρούμε ότι στους 900° C έχει CaO, CaCO<sub>3</sub> και δεν έχει MgO και Ca(OH)<sub>2</sub>. Ενώ αντίστοιχα για τους 1050° C και 1200° C βλέπουμε ότι έχει μόνο CaO.

Τέλος θα κάνουμε μια σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων Q1 και Q7 (πλούσια σε μαγνήσιο) καθώς και μεταξύ των δειγμάτων Q2 και Q8 (πλούσια σε ασβέστιο).

Για τα δείγματα Q1, Q7 στους 900° C εμφανίζουν τα ίδια αποτελέσματα και στους 1050° C και 1200° C η μόνη διαφορά τους είναι οτι το Q1 εμφανίζει και Ca(OH)<sub>2</sub> πέραν απο MgO, CaO και στις δύο θερμοκρασίες σε αντίθεση με το δείγμα Q7.

Για τα δείγματα Q2,Q8 παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα στους παραπάνω πίνακες είναι τα ίδια και στους 900° C και στους 1200° C ενώ εμφανίζουν την μοναδική διαφορά στους 1050° C όπου το δείγμα Q2 έχει πέραν απο CaO και Ca(OH)<sub>2</sub> σε αντίθεση με το δείγμα Q8.

## **B5.3 Δραστικότητα ασβέστη**

### **B5.3.1 Πειραματική διάταξη**

Η διαδικασία που περιγράφεται εφαρμόστηκε και στα 14 δείγματα ασβέστη, που προέκυψαν από την έψηση των ασβεστόλιθων. Πρέπει να τονιστεί ξανά ότι τα δείγματα του ασβέστη αποθηκεύτηκαν σε σακούλες που είναι κλεισμένες αεροστεγώς για να μην έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι υπάρχει κίνδυνος επανθράκωσης του ασβέστη ( $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ).

Για την μέτρηση της δραστικότητας δημιουργήσαμε την διάταξη της εικόνας 33. Για την δημιουργία αυτής της διάταξης βασιστήκαμε στο ευρωπαϊκό πρότυπο μεθόδων εξέτασης του δομικού ασβέστη EN – 459:2 2010 [8]. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα θερμιδόμετρο. Όταν ο ασβέστης έρθει σε επαφή με το νερό, τότε γίνεται μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση. Ο ασβέστης μετατρέπεται σε υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Το φαινόμενο αυτό είναι το λεγόμενο σβήσιμο του ασβέστη, που αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος. Πρέπει να παρατηρηθεί το μέγιστο της θερμοκρασίας, που θα φτάσει αυτή η αντίδραση, καθώς και πόσο χρόνο η θερμοκρασία θα αυξάνει μέχρι να φτάσει αυτό το μέγιστο. Η δραστικότητα θα εκφραστεί σε συνάρτηση με την ποσότητα του  $\text{H}_2\text{O}$  και το χρόνο που θα χρειαστεί ώστε να φτάσει την μέγιστη θερμοκρασία. Δηλαδή θα γίνει καταγραφή της ποσότητας του  $\text{H}_2\text{O}$  που θα δώσει την βέλτιστη θερμοκρασία και τα αποτελέσματα θα συγκριθούν για κάθε δείγμα. Όποιος ασβέστης δώσει την μέγιστη θερμοκρασία στον μικρότερο χρόνο, έχει την καλύτερη δραστικότητα. Όμως σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο ο υπολογισμός της δραστικότητας ακολουθεί μια άλλη λογική που θα αναλύσουμε παρακάτω.

Η συσκευή μέτρησης δραστικότητας περιγράφεται ως εξής (Εικόνα 34): Χρειάζεται ένα δοχείο Dewar. Σκοπός είναι να υπάρχουν οι λιγότερες απώλειες θερμότητας. Για αυτό τον λόγο το δοχείο Dewar περιβάλλεται σε ένα κιβώτιο με αδιαβατικά τοιχώματα. Στην συνέχεια χρειάζεται ένα θερμόμετρο μεγάλης ακριβείας, ώστε να βρίσκεται το μεγαλύτερο μέρος του μέσα στο δοχείο Dewar. Το σύστημα δοχείο Dewar – μονωμένο

κιβώτιο – ψηφιακό θερμόμετρο συμπληρώνεται με ένα μηχανικό σύστημα ανάδευσης. Το ψηφιακό θερμόμετρο είναι συνδεδεμένο με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος έχει κατάλληλο λογισμικό για την ακβριβή καταγραφή των δεδομένων του πειράματος.

Αναλυτικότερα τα μέρη της πειραματικής διάταξης σύμφωνα με το πρότυπο EN – 459:2 2010 είναι τα εξής:

Η συσκευή αποτελείται από τα 6 μέρη (σε γενικές γραμμές έχει περιγραφεί και προηγουμένως):

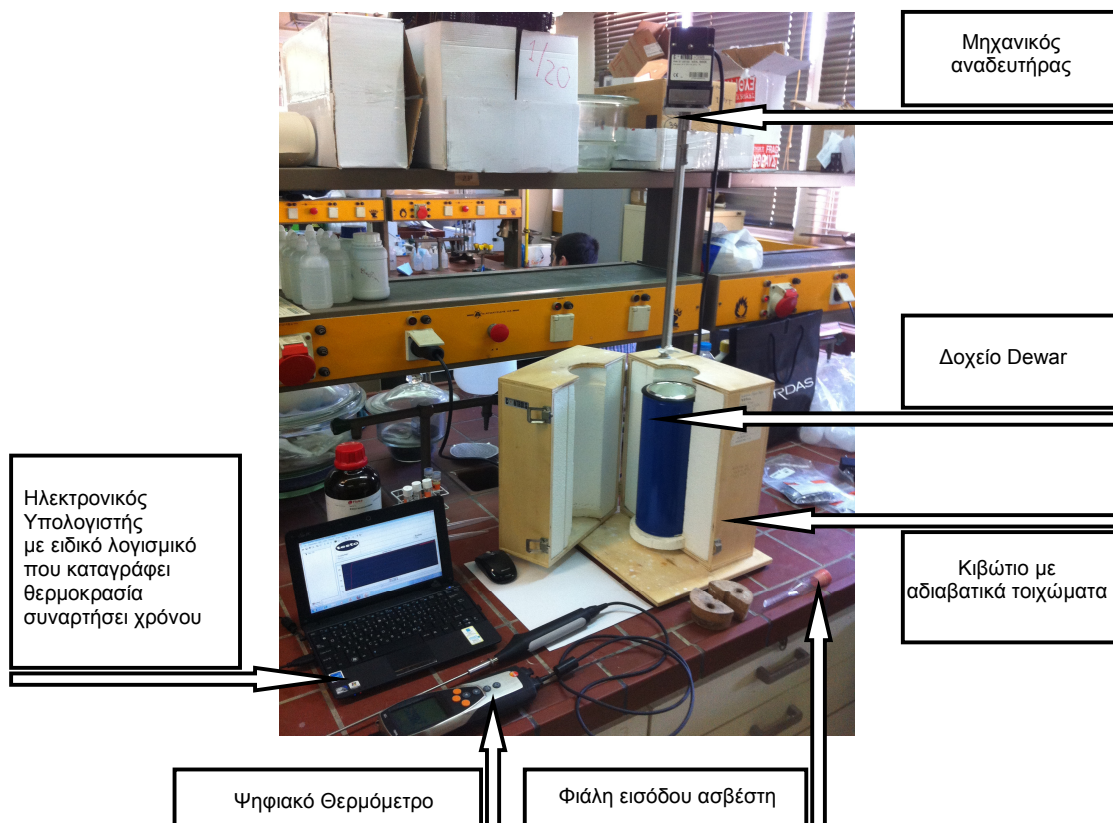
1. Ισοθερμικό δοχείο 1000mL, εσωτερικής διαμέτρου περίπου 77mm, εσωτερικού ύψους περίπου 235mm.
2. Κινητήρας ανάδευσης, ( $300 \pm 10$ ) στροφών ανά λεπτό, υπό φορτίο.
3. Βάθρο και στήριγμα.
4. Αναδευτήρας με λεπίδες κατασκευασμένος από κατάλληλα πλαστικά, διαμέτρου περίπου 60mm και πάχους περίπου 4mm.

Σημείωση: μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τύποι αναδευτήρων αν οδηγούν σε ίδια αποτελέσματα για τη δραστηριότητα.

5. Πλαστικό, ανοιγόμενο καπάκι με ένδειξη, άνοιγμα για τροφοδοσία και κατάλληλη οπή στην οποία εφαρμόζει το θερμόμετρο του ισοθερμικού δοχείου.
6. Καλιμπραρισμένο θερμόμετρο 0-100 °C με ακρίβεια 0,5 °C και υψηλό συντελεστή ανταπόκρισης (χρόνος προσαρμογής από 20 σε 60 °C σε λιγότερο από 10sec). Το βάθος διείσδυσης πρέπει να είναι περίπου 160mm από την αντίστοιχη οπή στο πάνω μέρος του καπακίου.

Επιπρόσθετα, πρέπει να χρησιμοποιηθούν τα παρακάτω:

- Ένα μηχάνημα εγγραφής/καταγραφής των μετρήσεων θερμοκρασίας.
- Συσκευή ζυγίσματος και τροφοδοσίας, κατασκευασμένη από ανοξείδωτο ατσάλι.



**Εικόνα 33 : Πειραματική διάταξη μέτρησης δραστηριότητας ασβέστη (πριν την τοποθέτηση του CaO).**





Εικόνα 34 : Πειραματική διάταξη μέτρησης δραστηριότητας ασβέστη (κατά την διάρκεια της αντίδρασης  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

### **B5.3.2 Πειραματική διαδικασία**

Αρχικά ζυγίζονται περίπου 62,5 g ασβέστης. Για να εξασφαλίσουμε ότι το δείγμα αντιστοιχεί στο προϊόν που θέλουμε να δοκιμάσουμε, το αποθηκεύουμε σε ένα ξηραντήρα. Η απορρόφηση ακόμη και μικρής ποσότητας υγρασίας, επηρεάζει την μορφή της καμπύλης ενυδάτωσης. Μόλις βγει ο ασβέστης από τη σακούλα για τη ζύγιση αυτή πρέπει να κλειστεί γρήγορα. Υπάρχει ο κίνδυνος της επανθράκωσης.

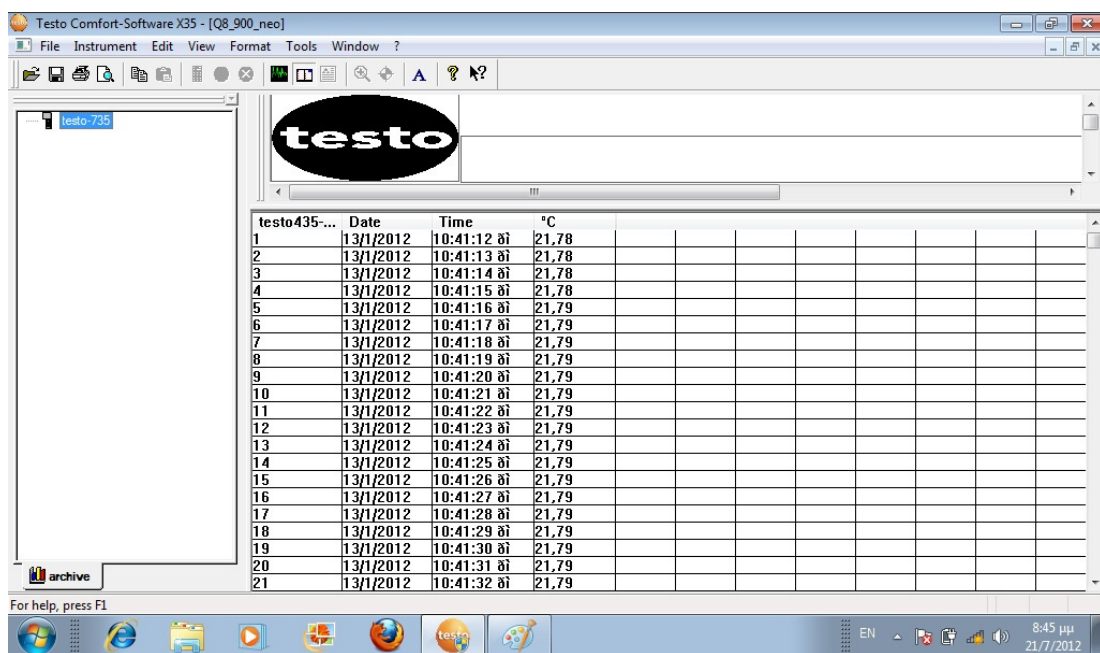
Στη συνέχεια 62,5 g ασβέστη κονιοποιούνται για 5 min σε μηχανικό τριβείο από αχάτη, έτσι ώστε το κλάσμα του  $\text{CaO}$  να παρουσιάζει υπόλειμμα στα 90 μ περίπου  $10\% \pm 2\%$ .

Κατόπιν μπαίνει η σκόνη που προέκυψε σε κάψα πορσελάνης και αποθηκεύεται σε ξηραντήρα. Ταυτόχρονα γεμίζονται 250 mL απεσταγμένου νερού σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο των 500 mL και τοποθετούνται στο δοχείο Dewar. Αφού γεμίσουμε το ισοθερμικό δοχείο με 250 mL απεσταγμένο νερό στους 20 °C ( $T_0$ ), εισάγουμε το θερμόμετρο και τον αναδευτήρα και παρακολουθούμε τη θερμοκρασία καθώς ο αναδευτήρας γυρνά στις  $(300 \pm 10)$  στροφές ανά λεπτό. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να αποκλίνει από τους 20 °C περισσότερο από 0,5 °C. Το δείγμα ασβέστου πρέπει επίσης να έχει θερμοκρασία γύρω στους 20 °C.

Για να υπάρχουν σωστά πειραματικά αποτελέσματα, πρέπει με το που θα σχηματιστεί η σκόνη του CaO, να ξεκινήσει το πείραμα. Σε περίπτωση που δεν γίνει αυτό και υπάρξει σημαντική χρονική καθυστέρηση, τα αποτελέσματα θα είναι λάθος. Σαν παράδειγμα αναφέρεται ότι σε κάποια δοκιμαστικά πειράματα, καθυστέρησε το πείραμα περίπου για 3 – 4 min. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος ήταν κατά την αντίδραση του CaO με το νερό να εκλυθεί ελάχιστη θερμότητα. Δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν σχεδόν μηδενική. Θα μπορούσε κάλλιστα να υποθέσει κάποιος τρίτος που παρατηρούσε το πείραμα, ότι το υλικό δεν ήταν ασβέστης. Τέλος, προσέχοντας το παραπάνω σημείο, τα πειραματικά αποτελέσματα ήταν τα αναμενόμενα.

Ενώ ο αναδευτήρας γυρνά, εισάγουμε τη ζυγισμένη ποσότητα του δείγματος μονομιάς μέσα στο δοχείο Dewar που ήδη περιέχει τα 250 mL με το απεσταγμένο νερό. Η στιγμή αυτή θεωρείται ο αρχικός χρόνος της δοκιμής. Η προσθήκη της σκόνης του ασβέστη μέσα στο δοχείο Dewar γίνεται μέσω της ειδικής γυάλινης υποδοχής που υπάρχει στην κορυφή του κιβωτίου (εικόνα 34). Εξασφαλίζουμε ότι το περιεχόμενο του δοχείου αναμιγνύεται πλήρως καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής. Για ασβέστη που πυκνώνει σημαντικά, χρειάζεται να αυξήσουμε τη ταχύτητα του κινητήρα όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης φτάσει τους 60 °C. Το αποτέλεσμα της προσθήκης του ασβέστη στο νερό είναι η καταγραφή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο στο ειδικό λογισμικό (εικόνα 35) που έχει ο ηλεκτρονικός υπολογιστής που συνδέεται το ψηφιακό θερμόμετρο (εικόνα 34). Οι τιμές της θερμοκρασίας σημειώνονται ανά 1 sec με ακρίβεια 2 δεκαδικών

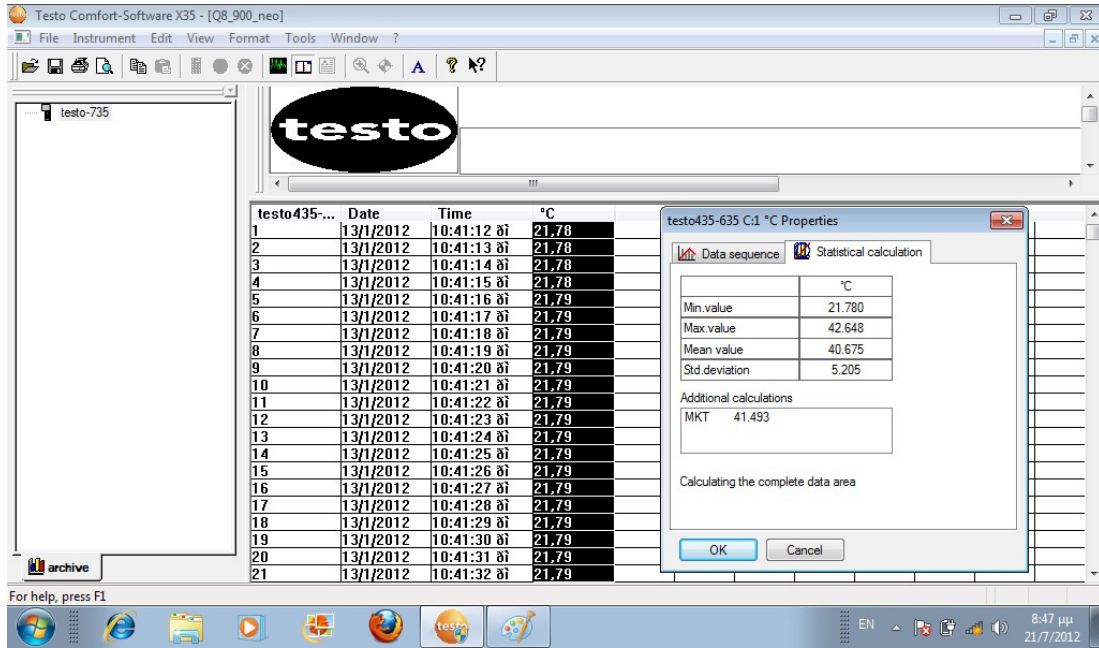
ψηφίων. Το λογισμικό δίνει την δυνατότητα απευθείας απεικόνισης της γραφικής παράστασης  $T (^{\circ}\text{C}) - t (\text{sec})$  (εικόνα 37) ή μόνο των τιμών  $T (^{\circ}\text{C}) - t (\text{sec})$  (εικόνα 35) και μετά το τέλος του πειράματος στατιστικής ανάλυσης των δεδομένων (εικόνα 36). Πριν από το ρίξιμο του ασβέστη μέσα στο νερό είναι πολύ σημαντική η αρχική θερμοκρασία του θερμομέτρου.



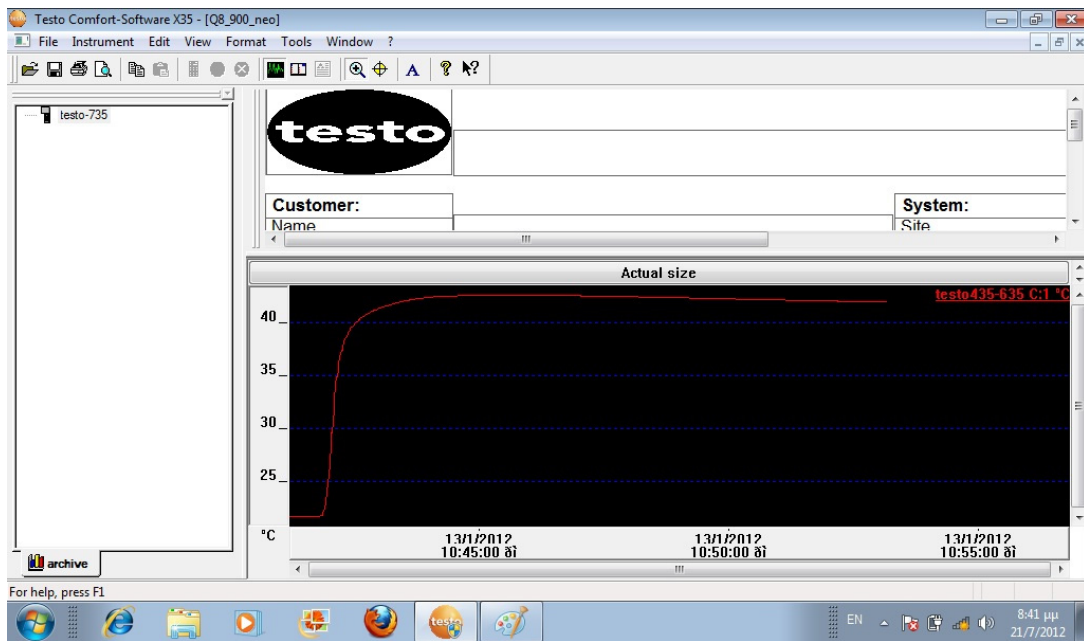
The screenshot shows the 'Testo Comfort-Software X35' interface. The main window displays a table of measurement data. The table has four columns: 'Date', 'Time', and '°C'. The data rows are numbered 1 through 21. The temperature values are consistently around 21.78 to 21.79 °C. The interface also includes a menu bar (File, Instrument, Edit, View, Format, Tools, Window), a toolbar, and a 'testo' logo.

testo435-...	Date	Time	°C
1	13/1/2012	10:41:12 δ	21,78
2	13/1/2012	10:41:13 δ	21,78
3	13/1/2012	10:41:14 δ	21,78
4	13/1/2012	10:41:15 δ	21,78
5	13/1/2012	10:41:16 δ	21,79
6	13/1/2012	10:41:17 δ	21,79
7	13/1/2012	10:41:18 δ	21,79
8	13/1/2012	10:41:19 δ	21,79
9	13/1/2012	10:41:20 δ	21,79
10	13/1/2012	10:41:21 δ	21,79
11	13/1/2012	10:41:22 δ	21,79
12	13/1/2012	10:41:23 δ	21,79
13	13/1/2012	10:41:24 δ	21,79
14	13/1/2012	10:41:25 δ	21,79
15	13/1/2012	10:41:26 δ	21,79
16	13/1/2012	10:41:27 δ	21,79
17	13/1/2012	10:41:28 δ	21,79
18	13/1/2012	10:41:29 δ	21,79
19	13/1/2012	10:41:30 δ	21,79
20	13/1/2012	10:41:31 δ	21,79
21	13/1/2012	10:41:32 δ	21,79

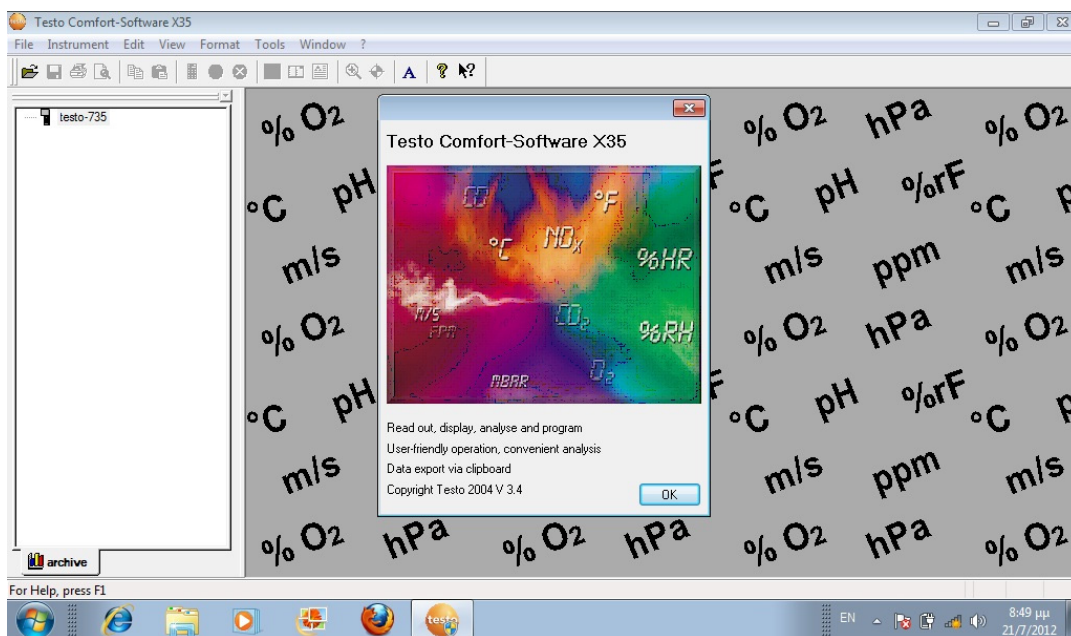
Εικόνα 35 : Λογισμικό μέτρησης δραστηκότητας (T - t).



Εικόνα 36: Λογισμικό μέτρησης δραστηκότητας (T - t) και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 37: Λογισμικό μέτρησης δραστηκότητας (γραφική παράσταση T – t).



Εικόνα 38 : Τεχνικά χαρακτηριστικά προγράμματος μέτρησης δραστηκότητας.

### B5.3.3 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις

### B5.3.4 Πρώτος τρόπος υπολογισμού δραστηκότητας [1]

Η απλούστερη μεθοδολογία ποσοτικού προσδιορισμού της δραστηκότητας είναι αυτή που περιγράφεται από τους Baziotis et al. [1]. Συγκεκριμένα η δραστηκότητα υπολογίζεται ως η διαφορά της μέγιστης θερμοκρασίας που μετρήθηκε στο νερό, από την τιμή της αρχικής θερμοκρασίας του νερού.

Στον πίνακα 18 υπάρχει ένας συνολικός – συγκριτικός πίνακας της δραστηκότητας του ασβέστη. Οι αναλυτικοί πίνακες αποτελεσμάτων παρατίθενται στο παράρτημα.

Όνομασία δείγματος	Δραστικότητα (°C)	Χρόνος (sec)
<b>Δείγματα των 900 °C</b>		
Q1	22.78	120
Q2	24.15	139
Q7	25.34	144
Q8	20.87	253
<b>Δείγματα των 1050 °C</b>		
Q1	53.21	2060
Q2	59.49	458
Q7	50.11	2574
Q8	54.78	205
<b>Δείγματα των 1200 °C</b>		
Q1	51.9	2414
Q2	44.96	3742
Q7	45.75	3007
Q8	53.68	1284

Όνομασία δείγματος	Δραστικότητα (°C)	Χρόνος (sec)
<b>Δείγματα των 1050 °C</b>		
Q8_B	60.07	311
Q8_S	56.44	180

**Πίνακας 18: Δραστικότητα ασβέστη.**

Απο τον πίνακα 18 παρατηρούμε ότι στους 900° C τη μεγαλύτερη δραστικότητα απο τα μάρμαρα εμφανίζει το δείγμα L2 ενώ για τους ασβεστόλιθους το L7. Στους 1050° C την μεγαλύτερη δραστικότητα εμφανίζει πάλι το δείγμα L2 για τα μάρμαρα ενώ για τους ασβεστόλιθους το δειγμα L8. Τέλος στους 1200° C το L1 είναι το μάρμαρο αυτή τη φορά με τη μεγαλύτερη δραστικότητα και για τους ασβεστόλιθους το L8 αντίστοιχα. Θα συγκρίνουμε τη δραστικότητα του δείγματος L8 στους 1050° C σε μικρό και μεγάλο

μέγεθος και θα παρατηρήσουμε ότι τη μεγαλύτερη δραστικότητα εμφανίζει το δείγμα με το μεγαλύτερο μέγεθος. Αν συγκρίνουμε και τα τέσσερα δείγματα μας και στις τρεις θερμοκρασίες, θα δούμε ότι τη μεγαλύτερη δραστικότητα εμφανίζει το δείγμα L2 στους 1050° C, ενώ αντίστοιχα τη μικρότερη δραστικότητα εμφανίζει το L8 στους 900° C.

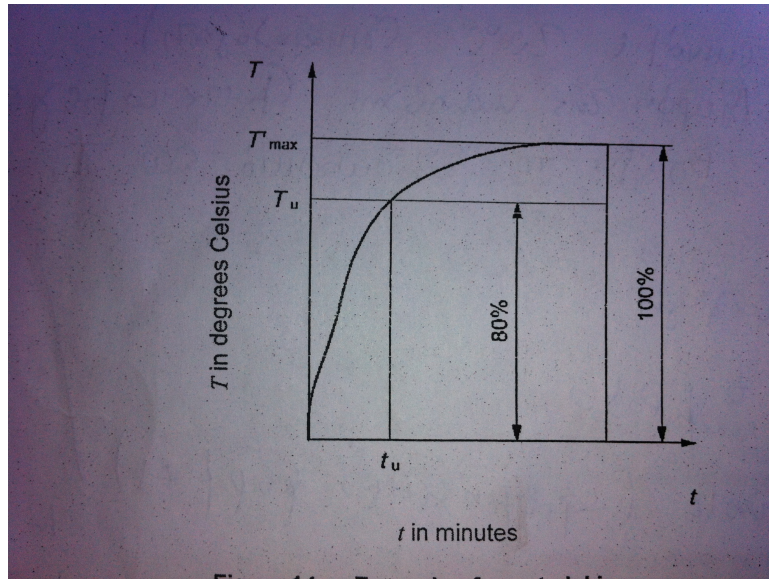
### **B5.3.5 Δεύτερος τρόπος υπολογισμού δραστικότητας [8]**

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ( EN 459-2:2010 (E) ) η διαδικασία με την οποία έγιναν οι μετρήσεις έχει ως εξής :

Κάνουμε το διάγραμμα των τιμών θερμοκρασίας (σε βαθμούς Celsius) συναρτήσει του χρόνου (λεπτά) για να παράγουμε την καμπύλη ενύδρωσης όπως φαίνεται στην εικόνα 39. Η αντίδραση της ενύδρωσης του άσβεστη θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί 100 τις εκατό, τη χρονική στιγμή που έχουμε φτάσει στη μέγιστη θερμοκρασία ( $T'_{max}$ ). Για παράδειγμα, στο σημείο που φαίνεται στην εικόνα 39. Η δραστικότητα του άσβεστη πρέπει να αναφέρεται στον χρόνο ( $t_u$ ), που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση κατά 80 %. Η θερμοκρασία  $T_u$  ορίζεται ως η θερμοκρασία (σε βαθμούς Celsius), όπου η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 80 %. Υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$T_u = ( 0,8 \times T'_{max} ) + ( 0,2 \times T_o ) , \text{ σε βαθμούς Celsius}$$

Έχοντας υπολογίσει το  $T_u$ , η τιμή του  $t_u$ , καθορίζεται από την καμπύλη ενύδρωσης όπως φαίνεται στην εικόνα 39:



Εικόνα 39: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στον πίνακα 19 υπάρχει ένας συνολικός – συγκριτικός πίνακας της δραστηριότητας του ασβέστη:

T' max	900 °C	1050 °C	1200 °C
Q1	42.78	73.21	71.9
Q2	44.15	78.49	64.96
Q7	45.34	70.11	65.75
Q8	40.87	74.78	73.68

Q8 BIG 1050 °C	80.07
Q8 SMALL 1050 °C	76.44

Tu	900 °C	1050 °C	1200 °C
Q1	38.224	62.568	61.52
Q2	39.32	66.792	55.968
Q7	40.272	60.088	56.6
Q8	36.696	63.824	62.944

Q8 BIG 1050 °C	68.056
Q8 SMALL 1050 °C	65.152



tu (s)	900 °C	1050 °C	1200 °C
Q1	57	927	1098
Q2	63	55	947
Q7	63	593	742
Q8	67	80	509

Q8 BIG 1050 °C	54 sec
Q8 SMALL 1050 °C	52 sec

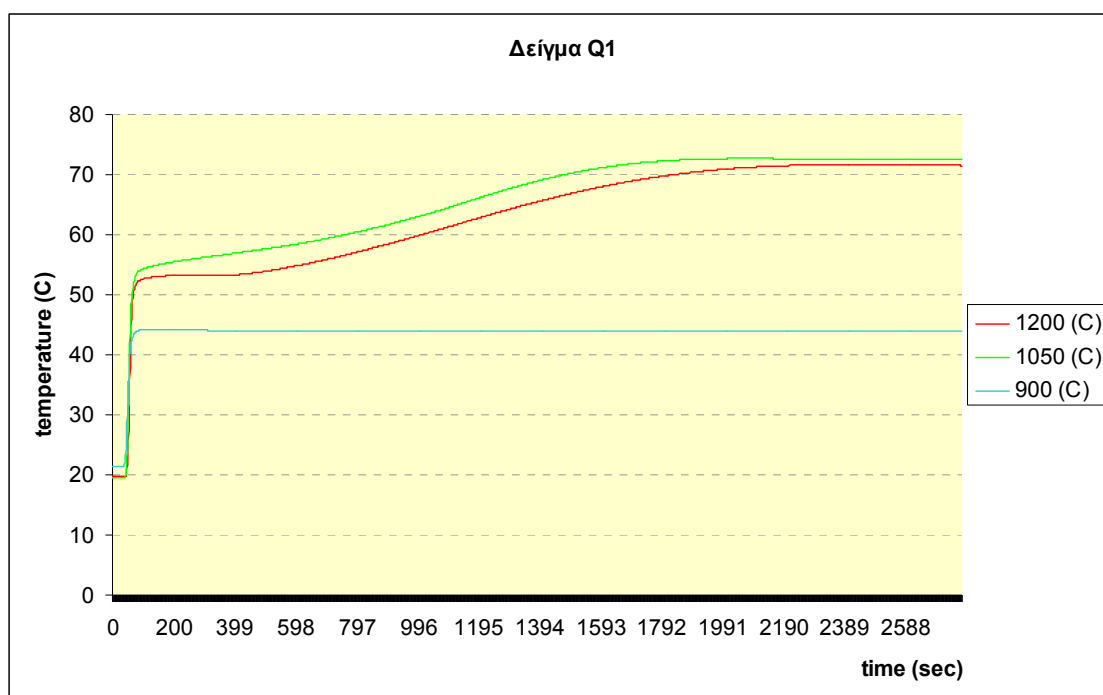
**Πίνακας 19: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων ανθρακικών πετρωμάτων και ασβέστη.**

Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγουμε και με το δεύτερο τρόπο υπολογισμού της δραστηκότητας.



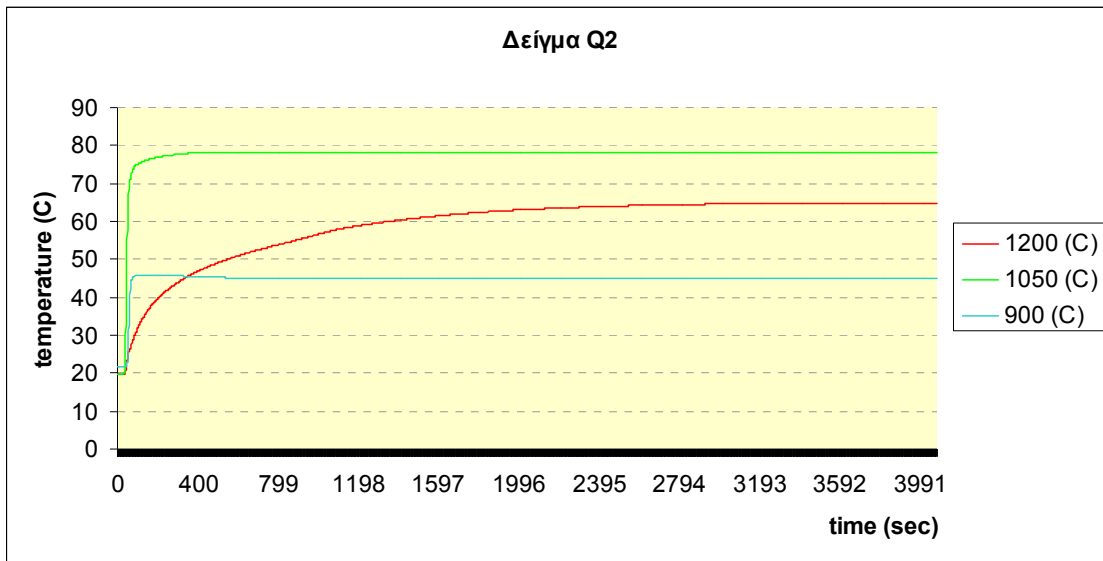
Γενικά παρατίθενται στη συνέχεια τα διάφορα διαγράμματα τα οποία και σχολιάζονται, ενώ στη παράγραφο B6.5 γίνεται μια γενικότερη κριτική των αποτελεσμάτων.

### B6.1 Διαγράμματα reactivity



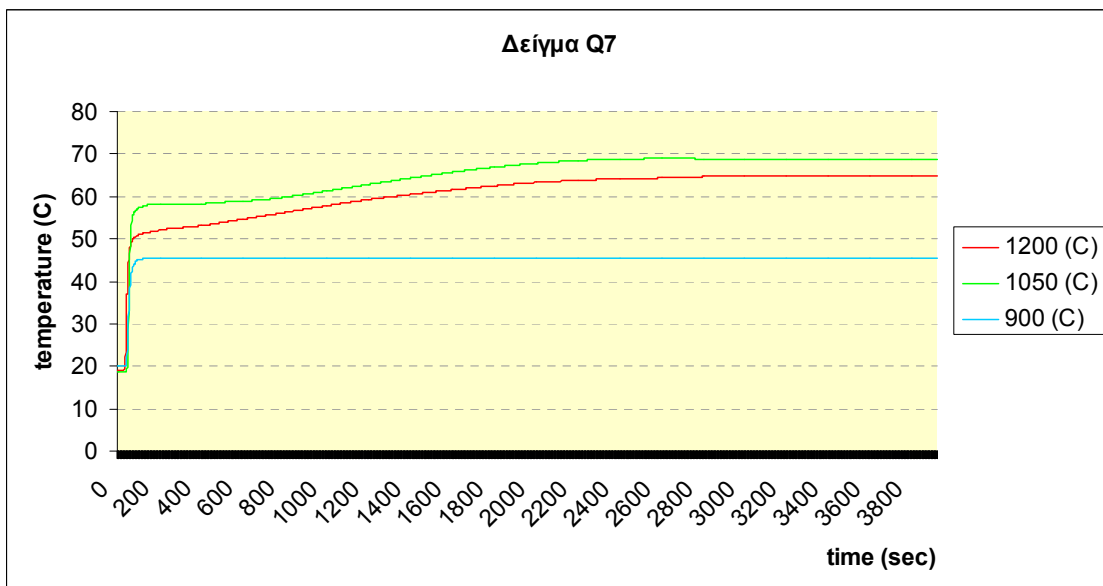
Διάγραμμα 1: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q1.

Από το διάγραμμα 1 είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη δραστηκότητα υπάρχει στους 1050 °C. Η μικρότερη στους 900°C. Μια ενδιάμεση κατάσταση υπάρχει στους 1200°C.



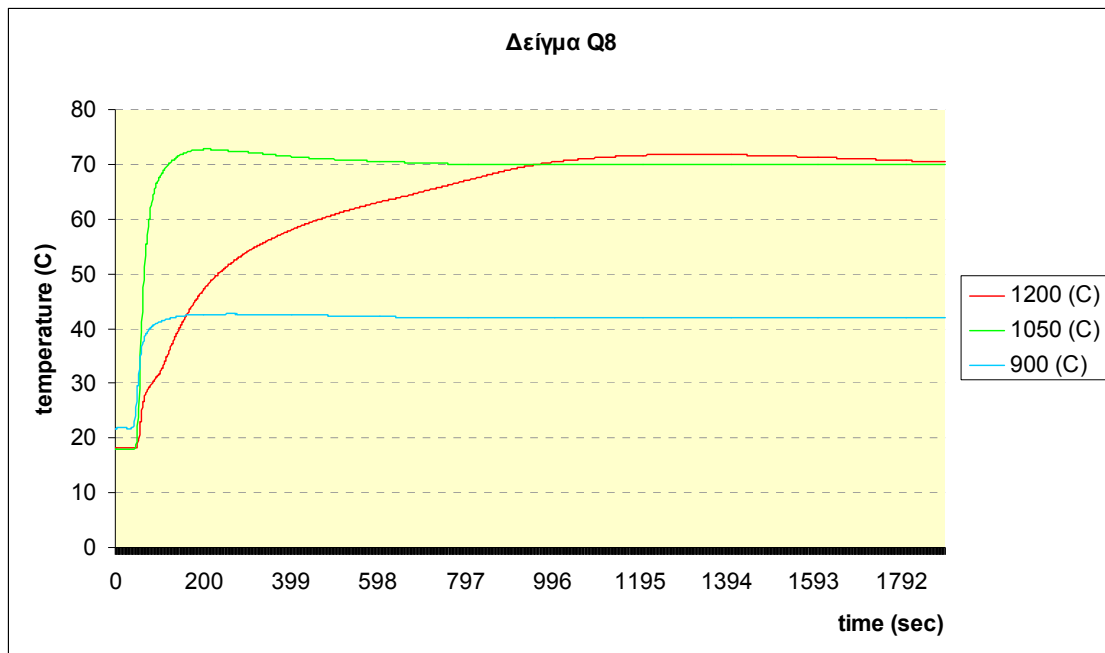
Διάγραμμα 2: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q2.

Από το διάγραμμα 2 είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη δραστηκότητα υπάρχει στους 1050 °C. Η μικρότερη στους 900°C. Μια ενδιάμεση κατάσταση υπάρχει στους 1200°C.



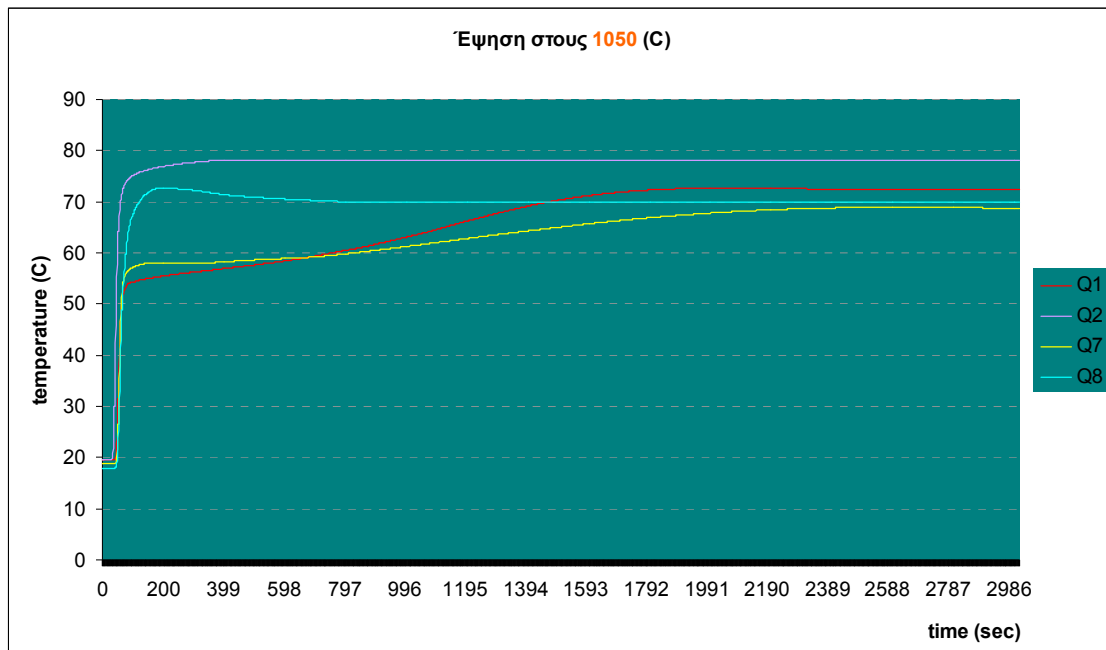
Διάγραμμα 3: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q7.

Από το διάγραμμα 3 είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη δραστικότητα υπάρχει στους 1050 °C. Η μικρότερη στους 900°C. Μια ενδιάμεση κατάσταση υπάρχει στους 1200°C.



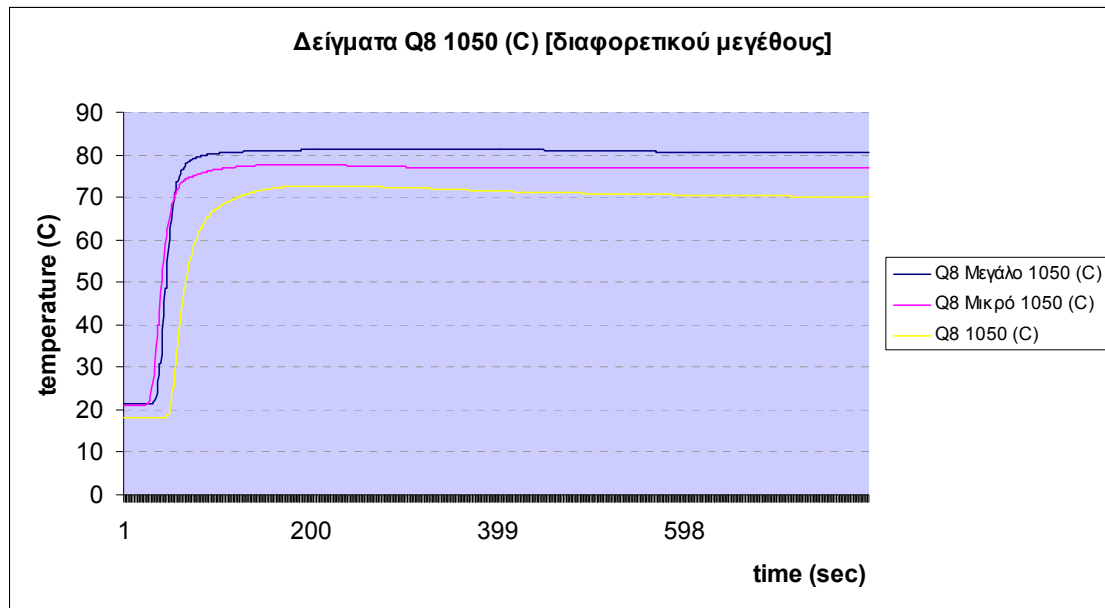
Διάγραμμα 4: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q8.

Από το διάγραμμα 4 είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη δραστικότητα υπάρχει στους 1050 °C. Η μικρότερη στους 900°C. Μια ενδιάμεση κατάσταση υπάρχει στους 1200°C.



**Διάγραμμα 5: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλα τα δείγματά μας ( Q1, Q2, Q7, Q8 ) στους 1050° C.**

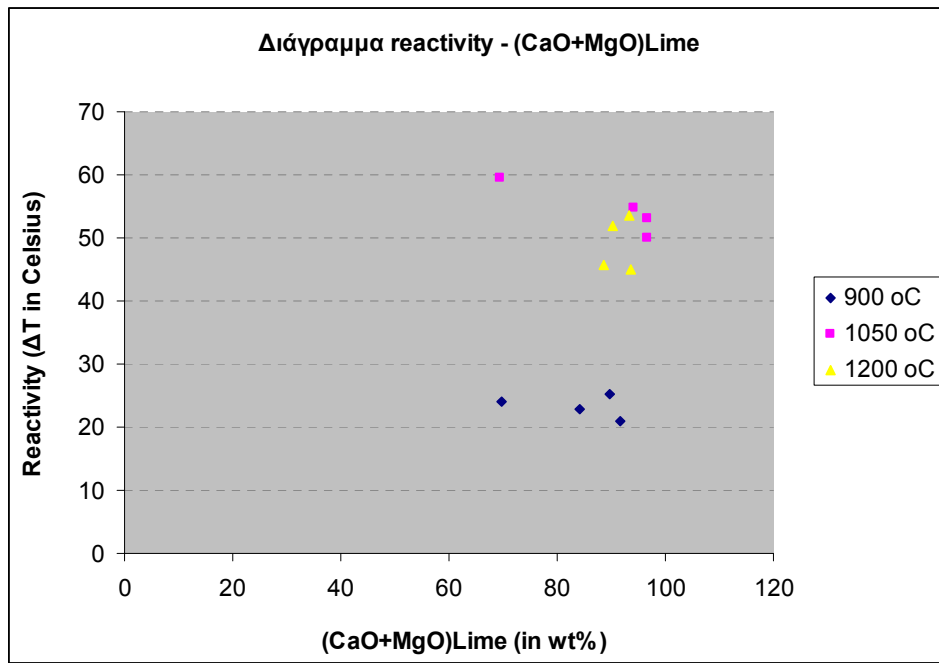
Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι τη μεγαλύτερη δραστηκότητα την έχουμε στους 1050 °C. Στο διάγραμμα 5 έχουμε ένα συγκριτικό των τεσσάρων δειγμάτων μας στην θερμοκρασία αυτή. Την μεγαλύτερη δραστηκότητα την εμφανίζει το μάρμαρο Q2, ενώ την μικρότερη ο ασβεστόλιθος Q7. Ενδιάμεσες και πολύ κοντινές τιμές έχουν τα δείγματα Q1 και Q8.



**Διάγραμμα 6 : Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για τα δείγματα Q8 (διαφορετικού μεγέθους) σε θερμοκρασία έψησης 1050° C .**

Από το διάγραμμα 6 είναι φανερό ότι τη μεγαλύτερη δραστηκότητα την εμφανίζει το μεγαλύτερο μέγεθος (5-6 cm). Την μικρότερη δραστηκότητα εμφανίζει το κλάσμα 1.6-2 cm. Τέλος την ενδιάμεση δραστηκότητα εμφανίζει το μικρότερο μέγεθος (< 3mm).

## B6.2 Διάγραμμα reactivity – $(\text{CaO}+\text{MgO})_{\text{Lime}}$

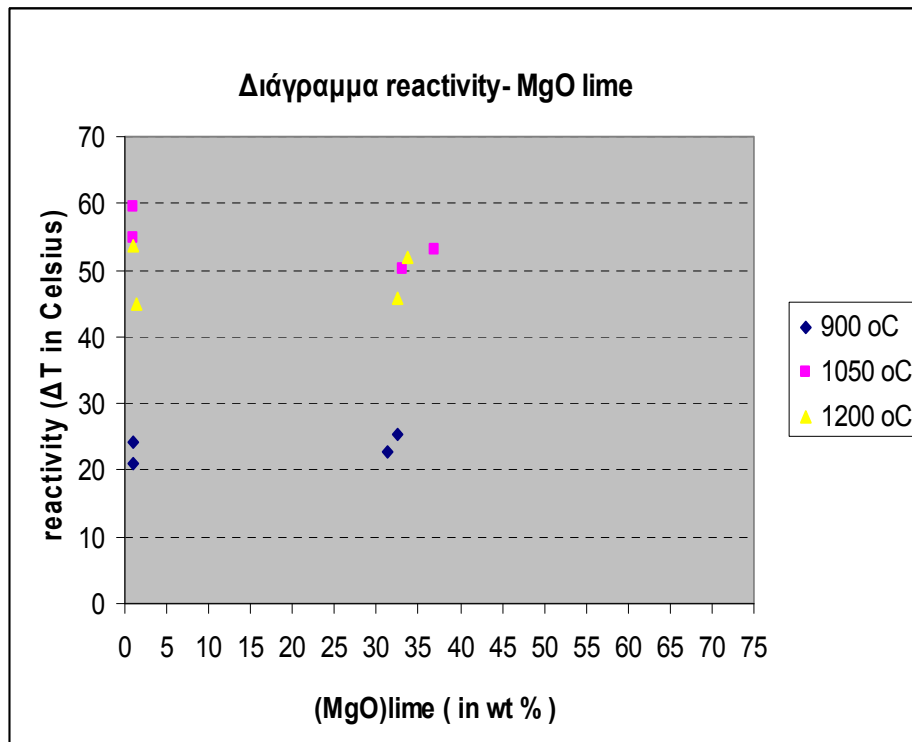


Διάγραμμα 7: Δραστηκότητας και οξειδίου μαγνησίου με οξειδίου ασβεστίου.

Είναι φανερό στο διάγραμμα 7 ότι η δραστηκότητα αυξάνει με την αύξηση του  $(\text{CaO}+\text{MgO})_{\text{Lime}}$  για όλα τα δείγματα. Ωστόσο για ένα δεδομένο ποσό  $(\text{CaO}+\text{MgO})_{\text{Lime}}$  η δραστηκότητα είναι μεγαλύτερη στους 1050 °C. Συνεπώς η καλύτερη θερμοκρασία έψησης είναι στους 1050 °C. Το φαινόμενο αυτό έχει διαπιστωθεί ξανά και από προηγούμενες έρευνες [1, 14, 15, 42]



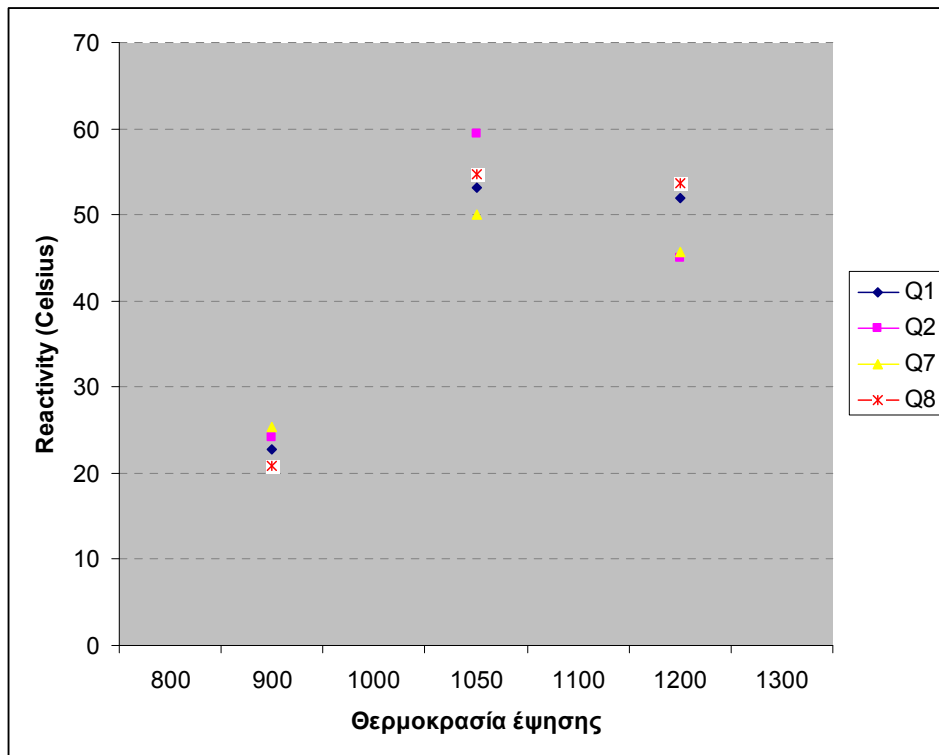
### B6.3 Διάγραμμα reactivity – MgO<sub>Lime</sub>



Διάγραμμα 8: Δραστηκότητας και οξείδιο μαγνησίου.

Όπως έχουμε αναλύσει και στο θεωρητικό μέρος η καταλληλότητα του ασβέστη για δομική χρήση εξαρτάται από το ποσοστό του MgO στο δείγμα. Τα όρια καθορίζονται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 459 – 1 – 2010. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα γίνεται φανερό πως σχεδόν σε καμία θερμοκρασία έψησης δεν φαίνεται η επίδραση του MgO στη δραστηκότητα. Στους 900 °C και στους 1200 °C η δραστηκότητα έχει πολύ μικρές αποκλίσεις. Η μόνη ουσιαστική διαφορά φαίνεται στους 1050 °C, που είναι και η καλύτερη θερμοκρασία έψησης.

#### B6.4 Διάγραμμα reactivity – Θερμοκρασία έψησης



Διάγραμμα 9: Δραστικότητα και θερμοκρασιών έψησης.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα είναι φανερό ότι στους 1050 °C έχουμε τις μεγαλύτερες τιμές δραστικότητας. Στους 900 °C έχουμε τις χαμηλότερες τιμές δραστικότητας λόγω ελλιπούς έψησης. Στους 1200 °C έχουμε υψηλές τιμές δραστικότητας, όμως πιο χαμηλές από τους 1050 °C λόγω του φαινομένου της υπερέψησης.

## **B6.5 Κριτική επί των αποτελεσμάτων δραστηριότητας**

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν να διερευνηθούν τα χαρακτηριστικά των ασβεστόλιθων για παραγωγή ασβέστη συγκεκριμένης δραστηριότητας . Έπρεπε να εξεταστεί το πέτρωμα ασβεστόλιθος. Στη συνέχεια έπρεπε να εξεταστεί το υλικό ασβέστης και η συσχέτιση των ιδιοτήτων του. Συγκεκριμένα έπρεπε να βρεθούν τα στοιχεία εκείνα που έχει ο ασβεστόλιθος, ώστε να δώσει ασβέστη καλής ποιότητας για δομική χρήση. Σαν μέτρο της ποιότητας του ασβέστη επιλέχθηκε η δραστηριότητά του. Συνεπώς, καλής ποιότητας ασβέστης σημαίνει υψηλή δραστηριότητα, ενώ κακής ποιότητας ασβέστης σημαίνει κακή δραστηριότητα.

Από την χημική ανάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων καταλήγουμε ότι απο τα τέσσερα δείγματά μας, αυτό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε MgO είναι το μάρμαρο L1 (21.48) ενώ αντίστοιχα αυτό με την μικρότερη περιεκτικότητα σε MgO είναι ο ασβεστόλιθος L8 (0.65). Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε CaO την έχει τώρα ο ασβεστόλιθος L8 (53.96) και τη μικρότερη το μάρμαρο L1 (30.96).

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (μέθοδος XRD) παρατηρούμε ότι ασβεστίτη έχουν και τα τέσσερα δείγματα ενώ δολομίτη έχουν μόνο τα δείγματα L1 και L7. Άλλα ορυκτά έχει μόνο το δείγμα L1.

Τέλος για τον προσδιορισμό μέσου και μέγιστου μεγέθους κόκκων καταλήξαμε ότι: Για το μέσο μέγεθος κόκκων τη μικρότερη τιμή εμφανίζει το δείγμα L8 (<0.001 mm) ενώ τη μεγαλύτερη το δείγμα L2 (1.8-1.29 mm).

Για το μέγιστο μέγεθος, εμφανίζει πάλι τη μικρότερη τιμή το δείγμα L8 (<0.001 mm) ενώ τη μεγαλύτερη το δείγμα L2 (2.1-2.2 mm).

Για τον ασβέστη παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφάνισε το δείγμα L2 στους 1050°C με τιμή 59.49 (°C). Αντίστοιχα τη μικρότερη δραστηριότητα είχε το δείγμα L8 στους 900°C με τιμή 20.87 (°C). Από τη μέθοδο με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

παρατηρούμε ότι και τα τέσσερα δείγματά μας (Q1, Q2, Q7, Q8) εμφανίζουν  $\text{CaCO}_3$  μόνο στους  $900^\circ \text{C}$ .

Τέλος από τη χημική ανάλυση καταλήγουμε ότι το δείγμα που είναι το πιο πλούσιο σε μαγνήσιο είναι το μάρμαρο Q1 στους  $1050^\circ \text{C}$  ( με τιμή  $36.9 \text{ MgO \% w/w}$ ).

Αντίστοιχα το πιο πλούσιο δείγμα μας σε ασβέστιο είναι το μάρμαρο Q2 στους  $1050^\circ \text{C}$  ( με τιμή  $95.5 \text{ CaO \% w/w}$ ).

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα 20:

ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ		ΔΕΙΓΜΑΤΑ			
		L1	L2	L7	L8
MgO (%)		21.48	0.82	19.24	0.65
CaO (%)		30.96	55.45	33.39	53.96
Μέγιστο μέγεθος κόκκων (mm)		0.7-1.0	2.1-2.2	0.25-0.33	<0.001
ΑΣΒΕΣΤΗΣ		ΔΕΙΓΜΑΤΑ			
		Q1	Q2	Q7	Q8
Απόλεια Βάρους (%)	900 °C	40.36	24.82	37.79	24.75
	1050 °C	47.27	43.77	47.13	43.89
	1200 °C	47.23	43.84	46.93	43.96
Δραστικότητα	900 °C	22.78	24.15	25.34	20.87
	<u>1050 °C</u>	<u>53.21</u>	<u>59.49</u>	<u>50.11</u>	<u>54.78</u>
	1200 °C	51.9	44.96	45.75	53.68

Πίνακας 20 : Συνολικά πειραματικά αποτελέσματα για τα δείγματα.

Από τον πίνακα 20 παρατηρείται ότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα αποτελέσματα αλληλοσυγκρούονται. Το γεγονός αυτό προϋποθέτει πως υπάρχει σύνδεση των παραγόντων. Συνεπώς, πρέπει να αναζητηθεί η σχέση που συνδέει όλους τους παράγοντες μέσω ενός μοντέλου.

Τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας είναι τα εξής:

1. Με βάση τις χημικές απαιτήσεις ανά ποιότητα ασβέστου (% κατά βάρος) του πίνακα 6, τα δείγματα L1 και L7 είναι φανερό ότι είναι εκτός προδιαγραφών, λόγω της περιεκτικότητας τους σε MgO. Όμως τα δείγματα L2 και L8 είναι εντός προδιαγραφών. Η χημική σύσταση του ασβέστη δίνεται από τον πίνακα 16 .
2. Είναι φανερό ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία έψησης, αυξάνει και η δραστηριότητα μέχρι τη θερμοκρασία των 1050 °C. Στην συνέχεια λόγω του φαινομένου της υπερέψησης (hard burned) η δραστηριότητα μειώνεται (στους 1200 °C ). Ενώ σε θερμοκρασίες έψησης χαμηλότερες από την βέλτιστη η δραστηριότητα έχει χαμηλές τιμές λόγω ελλιπούς έψησης (στους 900 °C).
3. Αυξάνοντας το μέγεθος των υλικών που θα υποστούν έψηση αυξάνει και η δραστηριότητα. Συνεπώς στα θραύσματα που είναι μεγαλύτερα από 5 – 6 cm η δραστηριότητα είναι μεγαλύτερη. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στα θραύσματα των 1,6 -2 cm και <3mm. Το φαινόμενο γίνεται περίπλοκο και θέλει περαιτέρω έρευνα.
4. Με βάση τη χημική ανάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων τα δείγματα L1 και L7 έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε MgO (πίνακας 11). Από τη μελέτη των δειγμάτων στο XRD, στο SEM και στο πολωτικό μικροσκόπιο, τα δείγματα L1 και L7 έχουν σε μεγάλο ποσοστό το ορυκτό δολομίτης. Συνεπώς, τα δείγματα L1 και L7 (που είναι εκτός προδιαγραφών), προέρχονται από ανθρακικά πετρώματα που έχουν σε μεγάλο ποσοστό το ορυκτό δολομίτης, δηλαδή από ανθρακικά πετρώματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο. Η δομή των ανθρακικών

πετρωμάτων (μελέτη στο πολωτικό μικροσκόπιο) δεν μπορεί να συσχετιστεί με τα άλλα δεδομένα και να δώσει κάποιο γενικό συμπέρασμα.

5. Είναι φανερό πως η δραστικότητα του ασβέστη δεν επηρεάζεται άμεσα από το αν το ανθρακικό πέτρωμα είναι ασβεστόλιθος ή μάρμαρο. Παρατηρούμε ότι η δραστικότητα εξαρτάται περισσότερο από τη θερμοκρασία έψησης και όχι τόσο πολύ από το είδος των ανθρακικών πετρωμάτων. Το φαινόμενο εξαρτάται από πολλές μεταβλητές και είναι απαραίτητη η δημιουργία ενός μοντέλου που θα ενσωματώνει πολλές μεταβλητές για την διερεύνηση της εξάρτησης της δραστικότητας.

## **Γ1. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα**

Έγινε προσπάθεια να διαπιστωθεί κάποια σχέση μεταξύ των ιδιοτήτων του ασβεστόλιθου και των ιδιοτήτων του ασβέστη. Αυτό συμβαίνει διότι οι ιδιότητες αλληλοεξαρτώνται. Συνεπώς, για να χαρακτηριστούν μόνο από μια χημική ανάλυση τα ανθρακικά πετρώματα σαν ποιοτικά ή όχι για δομική χρήση, χρειάζεται η δημιουργία ενός μοντέλου. Ως μέτρο ποιότητας του παραγόμενου ασβέστη θα θεωρήσουμε και πάλι την δραστικότητα του. Ενδιαφέρον θα παρουσιάζει μια πιο εμπειριστατωμένη μελέτη της εξάρτησης της δραστικότητας από πολλές ιδιότητες ανθρακικού υλικού. Απαιτούνται περισσότερα δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων. Τέλος, να επισημανθεί ότι τα δείγματα που θα συλλεχθούν πρέπει από γεωλογικής απόψεως να καλύπτουν τα περισσότερα είδη ασβεστόλιθων, έτσι ώστε κατά την δημιουργία του μοντέλου να έχουν καλυφθεί οι περισσότερες πιθανές περιπτώσεις ανθρακικών πετρωμάτων.



## Διεθνής βιβλιογραφία

1. Baziotis Ioannis, Leontakianakos George, Prover Alexander, Heesoo Lee and Tsimas Stamatios, 2010, **Physico-chemical Properties of Different Carbonate Rocks: Are They Highly Enough to Control Lime Reactivity?**, International Journal of Chemistry, Vol. 3, No. 2, June 2011, p. 187-197.
2. Becker H. (1987). **Hochreaktive kalkhydrat-suspensionen fur industrielle chemische prozesse-Herstellung und eigenschaften**. Chem. Ing. Tech. 59, 228-235.
3. Boynton, R.S., (1966), **Chemistry and Technology of Lime and Limestone**, Interscience, New York, pg. 132 – 163.
4. Campell J. A., Job R. A. and Robertson F. J. (1998). **Lime calcination: time and temperature of calcination expressed as a single variable and the effect of selected impurities on lime properties**. Zement-Kalk-Gips 9, 442-446.
5. Dheilily R.-M., Tudo J. and Queneudec M. (1998). **Influence of climatic conditions on the carbonation of quicklime**. J. Materials Engineering and Performance 7(6), 789-795.
6. DIN 19611 (1983). **High-calcium lime for use in water treatment**. 7 p.
7. Dodge, M. και Stinson, C., (2000), **Ο οδηγός της Microsoft για το Ελληνικό Microsoft Excel 2000**, Κλειδάριθμος, Αθήνα, σελ. 559 – 570 και 651 – 722.
8. European Committee for Standardization, (2010), **EN 459 – 2, Building lime, Test methods**.
9. European Committee for Standardization, (2010), **EN 459 – 3, Building lime, Conformity evaluation**.
10. Kantiranis N., Filippidis A., Tsirampides A., Christaras B. and Kassoli-Fournaraki A. (1998). **Volatilization of arsenic during calcination of crystalline limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece**. Proc 4<sup>th</sup> Int. Conf. Environmental Pollution, Thessaloniki, 73-78.

11. Kantiranis N., Tsirampides A., Filippidis A. and Christaras B. (1999). **Technological characteristics of the calcined limestones from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece.** Materials and Structures 32, 546-551.
12. Kantiranis N., Filippidis A., Tsirampides A., Kassoli-Fournaraki A. and Christaras B. (2000). **Environmental uses of lime from Agios panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece.** Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Environmental Pollutin, Thessaloniki, 192-198.
13. Kantiranis N., Christaras B., Filippidis A. and Tsirampides A. (2001). **The usage of ultrasonic techniques at calcination studies. “Aggregates-Environmental and Economy”.** Int. Congr. of Finnish IAEG Nat. Group, Bull. of Tampere Univ. of Technology, ISBN 952-15-0636-9. v. 50 (2), 389-394.
14. Leontakianakos G., Baziotis I., Ekonomou G., Delagrammatikas G., Galbenis C.T., Tsimas S., 2010. **A case study of different limestones during quick lime and slakes-lime production,** Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress, Patras, May, XLIII, No 5, p. 2485-2491.
15. Leontakianakos George , Baziotis Ioannis , Kiouisis George , Giavis Dimitrios and Tsimas Stamatios, 2010, **An integrated study of limestone behavior during calcinations and hydration processes,** Geophysical Research Abstracts vol. 12, European Geosciences Union (EGU), General Assembly 2010, Vienna, Austria.
16. Li G. G., Keener C. T., Stein W. A. and Khang J. S. (2000). **CO<sub>2</sub> reaction with Ca(OH)<sub>2</sub> during SO<sub>2</sub> removal with convective pass sorbent injection and high temperature filtration.** Environ. Eng. and Policy 2, 47-56.
17. Meier, A., Gremaud, N. and Steinfeld, A., (2005), **Economic evaluation of the industrial solar production of lime,** Energy Conversion and Management, Volume 46, Issue 6, pg. 905-926
18. Moropoulou, A., Bakolas, A. and Aggelakopoulou, E., (2001), **The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime,** Pergamon, Cement and Concrete Research 31, pg. 633 – 639.
19. Oates, J.A.H., (1998), **Lime and Limestone, Chemistry and Technology, Production and uses,** Wiley – VCH, Germany, pg. 117 – 123, 139 – 152, 199 – 204 and 251 – 343.
20. Potgieter, J.H., Potgieter, S.S., Moja, S.J. and Mulaba-Bafubiandi A., **An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions,** Pergamon, Minerals Engineering 15, pg. 201 – 203.

21. Potgieter, S.S. Potgieter, S.J. Moja, and Mulaba- Bafubiandi, (2002), **The standard reactivity test as a measure of limes quality**, the journal of the south African institute of mining and metallurgy.
22. Riveros, G., Marin, T., Puga, C., (2004), **Lime – concentrate roasting studies – effect of activated limestone**, Minerals Engineering 17, pg. 469 – 471.
23. Spiropoulos, J., (1985), **Small Scale Production of Lime for Building**, GTZ – GmbH, Germany, pg. 6 – 9, 30 – 32 and 57 – 62.
24. Wheeler, B.D., (1999), **Analysis of limestones and dolomites by X – ray fluorescence**, Rigaku Journal 16, USA, pg. 16 – 24.
25. Xu A.-B., Giles E. D. and Ritchie M. I. (1998). **Reactions of lime with carbonate-containing solutions**. Hydrometallurgy 48, 205-224.

### Ελληνική βιβλιογραφία

26. Δούτσος, Θ., (2000), **Γεωλογία: Αρχές και Εφαρμογές**, Leader Books, Αθήνα, σελ. 90 – 104.
27. Θεοδωρίκας, Σ.Σ., (2000), **Γεωχημεία**, ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, σελ. 395 – 416.
28. Θεοδωρίκας, Σ.Σ., (1996), **Ορυκτολογία – Πετρολογία**, ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, σελ. 387 – 396.
29. Κακιώνης, Π. και Παπαγγελής, Α., (2002), **Διπλωματική εργασία: Έρευνα αγοράς άσβεστου**, ΕΜΠ - Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών – Τομέας Μεταλλευτικής, Αθήνα, σελ. 5 – 55, 70 – 73 και 111 – 121.
30. Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Χρηστάρας, Β., Τσιραμιπίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α. (1999). **Ο ρόλος της οργανικής ύλης των ανθρακικών πετρωμάτων στη δραστηριότητα της παραγόμενης ασβέστου**. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 33, 105-111.
31. Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Τσιραμιπίδης Α., Χρηστάρας Β., Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2000α). **Υψηλού-ασβεστίου άσβεστος και υδράσβεστος του ασβεστόλιθου Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας για χρήση στην καταργασία νερού**. Πρακτ. 1<sup>ου</sup> Συνεδρίου Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε), Κοζάνη, 177-183.

32. Καντηράνης Ν., Τσιραμπίδης Α., Φιλιππίδης Α., Χρηστάρας Β., Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2000β). **Μελέτη του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας**. Πρακτ. 1<sup>ο</sup> Συνεδρίου Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε), Κοζάνη, 184-195.
33. Καντηράνης Ν., (2001), **Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας**, ΑΠΘ, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη.
34. Κατερινόπουλος, Α. και Ζησιμόπουλος, Ε., (1994), **Τα ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου**, Σύλλογος Ελλήνων συλλεκτών ορυκτών και απολιθωμάτων, Αθήνα, σελ. 56 – 57 και 90 – 91.
35. Κατερινόπουλος, Α. και Σταματάκη, Μ., (1995), **Εφαρμοσμένη ορυκτολογία – πετρολογία, Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα, σελ. 117 - 130.
36. Κατερινόπουλος, Α. και Μαγκανάς, Α., (1998), **Συστηματική ορυκτολογία**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα, σελ. 6 – 39 και 228 - 233.
37. Κελεπερτζής, Α. και Μητρόπουλος, Π., (1994), **Γεωχημεία**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Οικονομικής γεωλογίας και Γεωχημείας, Αθήνα, σελ. 154 - 157.
38. Κελεπερτζής, Α., (1993), **Εφαρμοσμένη γεωχημεία**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Οικονομικής γεωλογίας και Γεωχημείας, Αθήνα, σελ. 144 - 147.
39. Κούκης, Γ.Χ. και Σαμπατακάκης, Ν.Σ., (2002), **Τεχνική γεωλογία**, Παπασωτηρίου, Αθήνα, σελ. 265 – 267.
40. Κούνια, Σ., Κολύβα – Μαχαίρα, Φ., Μπαγιάτη, Κ. και Μπόρα – Σέντα, Ε., (2000), **Εισαγωγή στην στατιστική**, Α.& Π. Χριστοδουλίδου Ο.Ε., Θεσσαλονίκη, σελ. 235 - 278
41. Λεγάκις, Α.Α., (1997), **Δομικά υλικά** (Πρώτος τόμος), Ίδρυμα Ευγενίδου – Βιβλιοθήκη του τεχνικού, Αθήνα, σελ. 207 – 219.
42. Λεοντακιανάκος Γ., (2006), Διερεύνηση κριτηρίων καταλληλότητας ασβεστόλιθων για παραγωγή βιομηχανικού ασβέστη, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.

43. Μαγκανάς, Α., (2001), **Μέθοδοι ανάλυσης ορυκτών και πετρωμάτων**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα, σελ. 30 – 34, 47 – 53 και 61 – 67.
44. Μπαλτατζής, Ε.Γ., (2003), **Άγγλο – Ελληνικό λεξικό ορυκτολογικών και πετρολογικών όρων**, Επτάλοφος Α.Β.Ε.Ε., Αθήνα, σελ. 90.
45. Μπόσκος, Ε., (1999), Μέθοδοι οπτικής μικροσκοπίας, Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, Επιστήμη και Τεχνολογία υλικών, σελ. 23 – 28.
46. Οικονόμου, Κ.Ε., (1993), **Ορυκτολογία**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα, σελ. 162 - 185.
47. Οικονόμου, Μ., (2000), **Μέθοδοι ανάλυσης μεταλλευμάτων**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Οικονομικής γεωλογίας και Γεωχημείας, Αθήνα, σελ. 60 – 66, 69 – 70 και 79 – 84.
48. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Μ., (2003), **Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Εργαστηριακές ασκήσεις**, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 31 – 38 και 21 - 29.
49. Όξενκιουν – Πετροπούλου, Μ., (1997), **Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Οπτικές μέθοδοι**, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 77 – 97.
50. Παπανικολάου, Δ., Σιδεράς, Χ., (1995), **Γεωλογία (Α Λυκείου)**, ΟΕΔΒ, Αθήνα, σελ. 43 – 47 και 55 – 66.
51. Παππά, Α., (2000), **Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης (Χρωματογραφικές – Θερμικές – Ηλεκτρομετρικές – Φασματομετρία μάζας)**, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 116 – 141.
52. Πατσαβούρδη, (1989), **Τεχνολογία δομικών υλικών**, ΟΕΔΒ, Αθήνα, σελ.288.
53. Ρουμπάνη – Καλαντζοπούλου, (1991), **Χημική Κινητική και Κατάλυση**, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 31 - 34
54. Σκαρπέλης, Ν., (2002), **Εισαγωγή στην κοιτασματολογία**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Οικονομικής γεωλογίας και Γεωχημείας, Αθήνα, σελ. 1 - 7.
55. Τσίμας, Σ., (2001), **Δομικά υλικά (Τσιμέντο – Ασβέστης – Σκυρόδεμα – Κονιάματα)**, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 75 – 93 και 142 – 175.

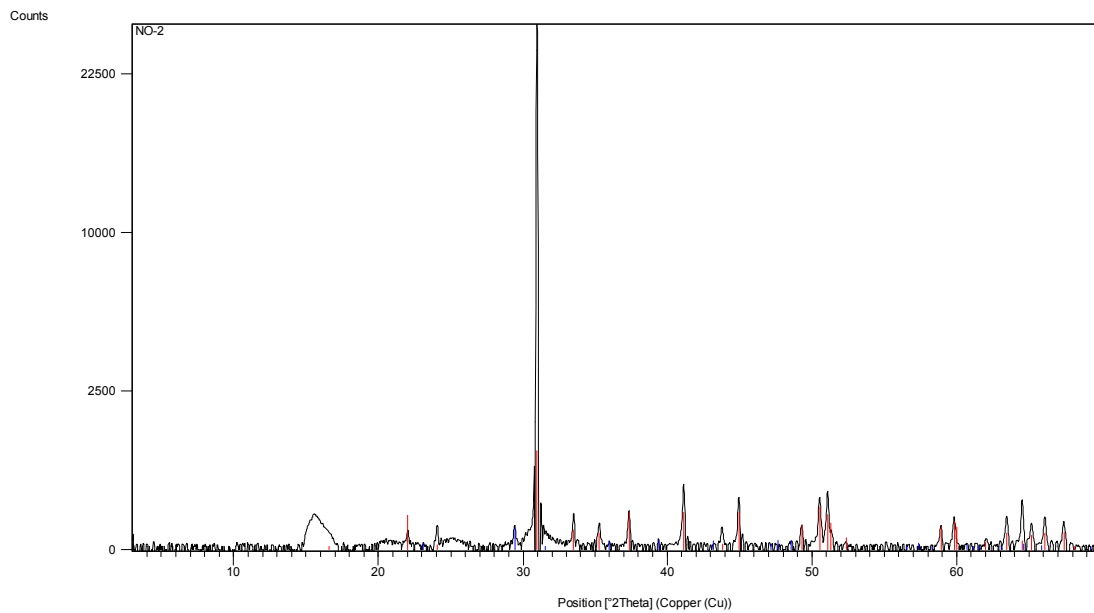
56. Τσίμας, Σ., (2006), **Επιστήμη και τεχνολογία ασβέστη**, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, Σημειώσεις υπό δημοσίευση.
57. Τσιπούρα – Βλάχου, Μ., (1999), **Σημειώσεις πετρολογίας ιζηματογενών πετρωμάτων**, ΕΚΠΑ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα, σελ. 102 - 109.
58. Τσιραμπίδης, Α.Ε., (2002), **Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων**, ΑΠΘ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας, Θεσσαλονίκη, σελ. 121 – 157 και 253 – 261.
59. Τσιραμπίδης, Α.Ε., (2005), **Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος**, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, σελ. 70 - 96.
60. Wenderhorst, R., (1981), **Δομικά υλικά**, Μ. Γκιούρδας, Αθήνα, σελ. 720.

### Διαγράμματα ακτίνων Χ ανθρακικών πετρωμάτων

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων-Χ των ανθρακικών πετρωμάτων. Τα διαγράμματα ανταποκρίνονται στα ορυκτολογικά συστατικά που συνθέτουν τα ακατέργαστα ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι, μάρμαρα).

Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L1.

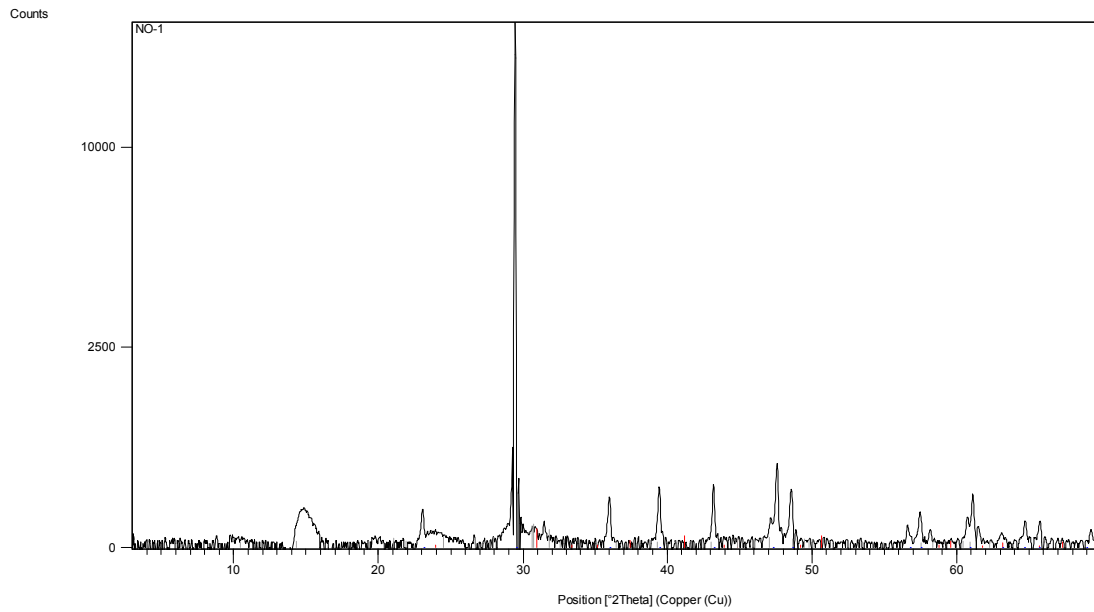
Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση: ασβεστίτη 79%, δολομίτη 20% και άλλα ορυκτά.



Pattern color	Compound Name
	Dolomite
	Calcite

Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L2.

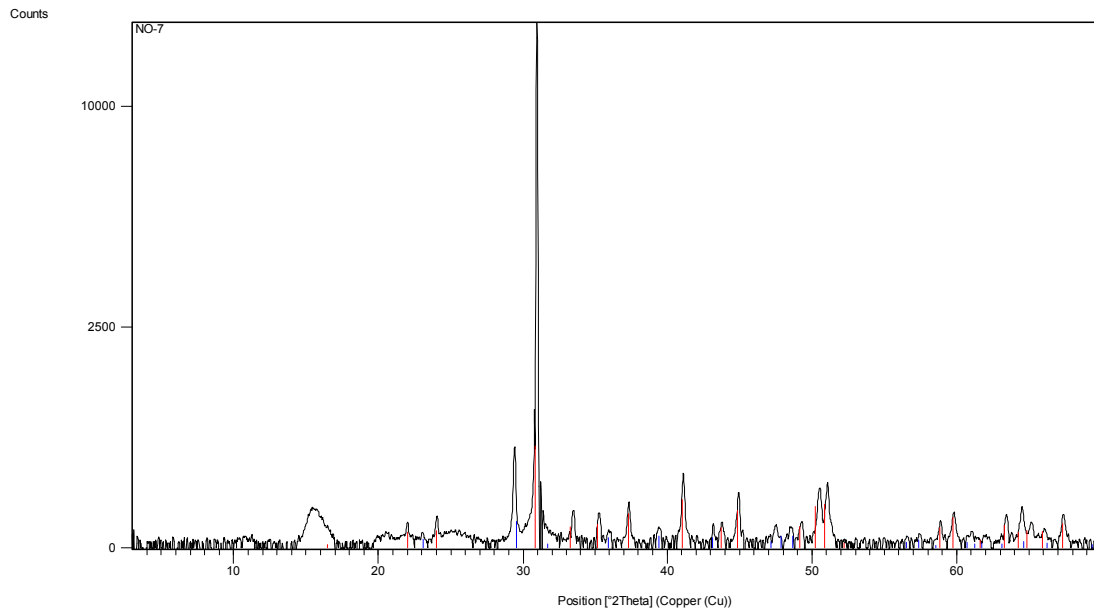
Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: δολομίτη σε ποσοστό 99% και ασβεστίτη 1%.



Pattern color	Compound Name
Red	Dolomite
Grey	Strontium-apatite,
Blue	Calcite

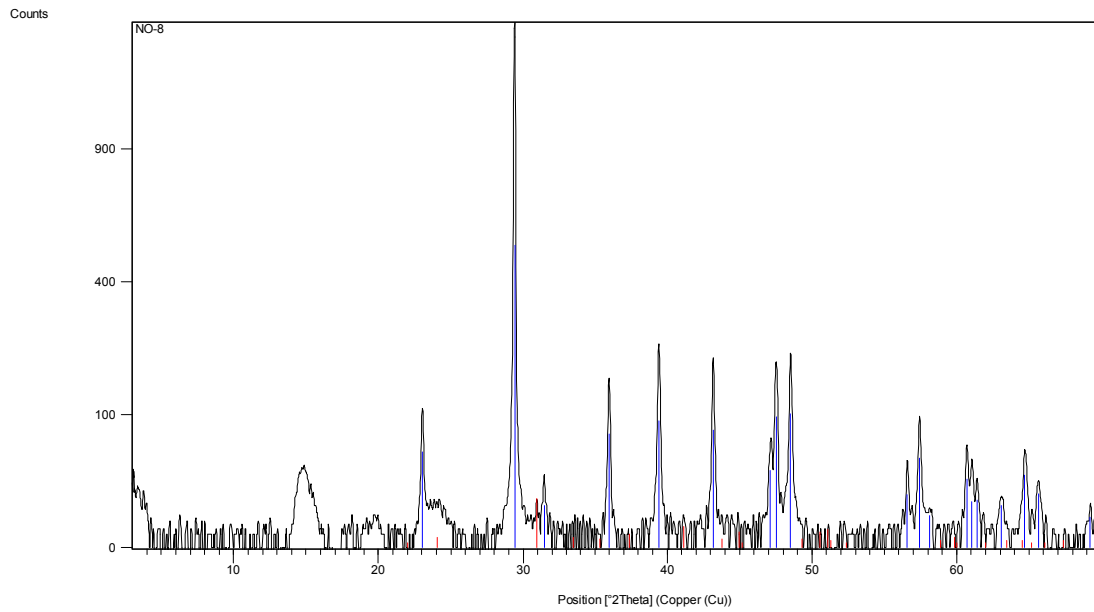


Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L7.  
Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: δολομίτη σε ποσοστό 80% και ασβεστίτη 20%.



Pattern color	Compound Name
Red	Dolomite
Blue	Calcite

Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L8.  
Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: ασβεστίτη σε ποσοστό 99% και δολομίτη 1%.

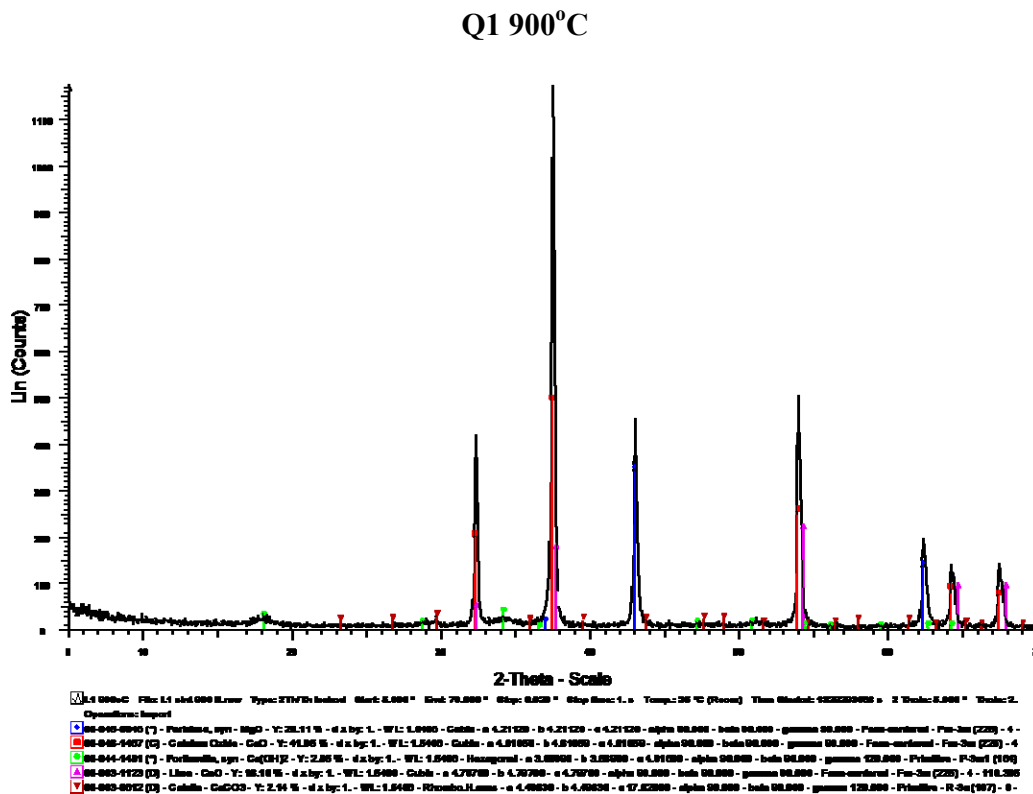


Pattern color	Compound Name
Blue	Calcite
Red	Dolomite

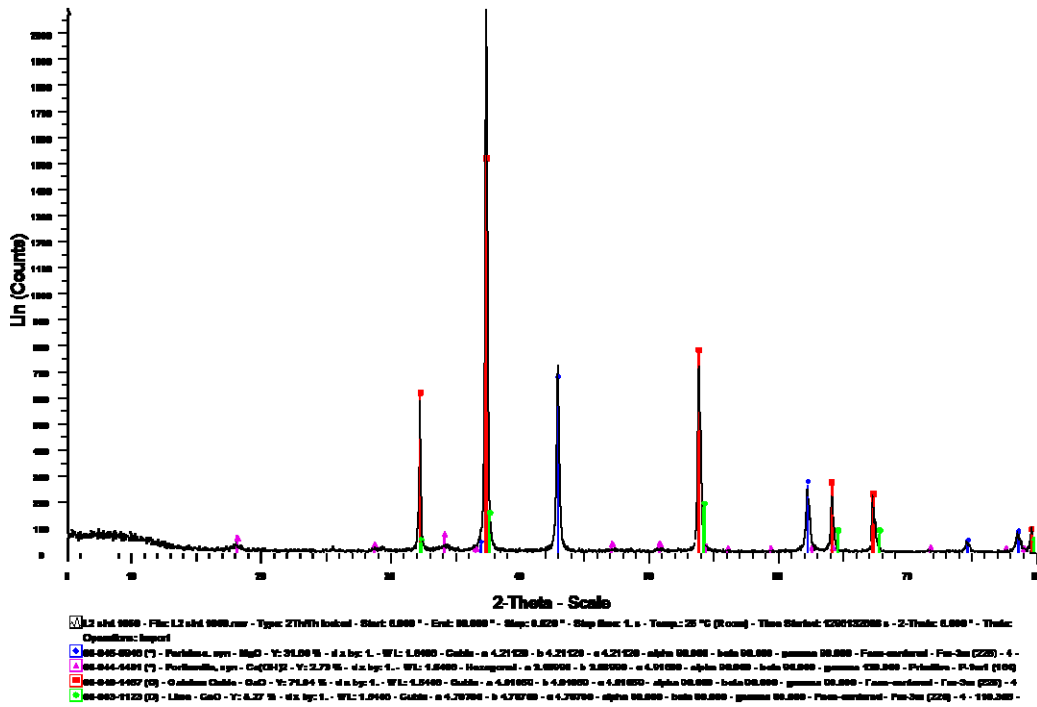
**Διαγράμματα ακτίνων Χ ασβέστη (ψημένο υλικό)**

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων-Χ του ασβέστη. Τα διαγράμματα ανταποκρίνονται στα ορυκτολογικά συστατικά που συνθέτουν το ψημένο υλικό (ασβεστόλιθοι, μάρμαρα).

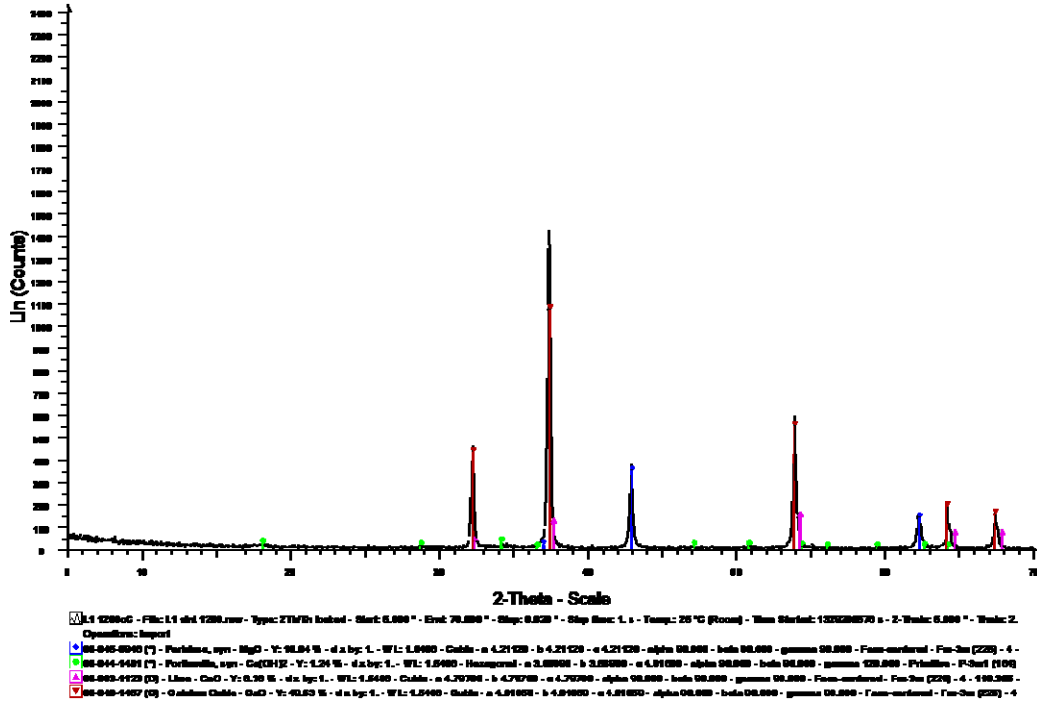
Διαγράμματα που απεικονίζουν τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q1 στις τρεις θερμοκρασίες έψησης. Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: ασβεστίτη 79%, δολομίτη 20% και άλλα ορυκτά.



### Q1 1050°C

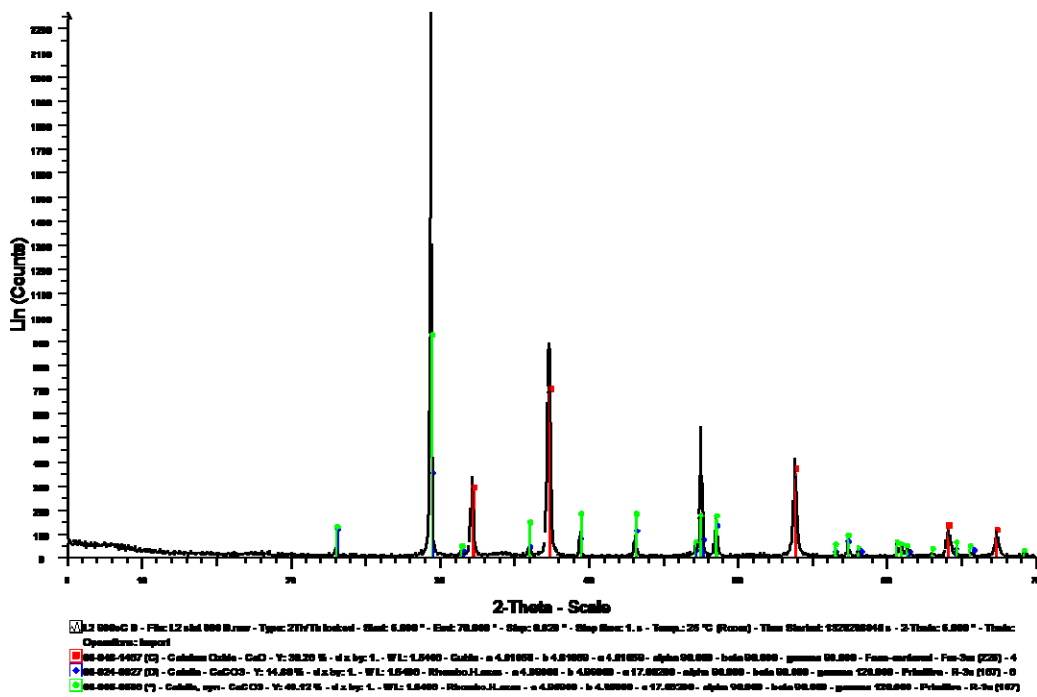


### Q1 1200 °C

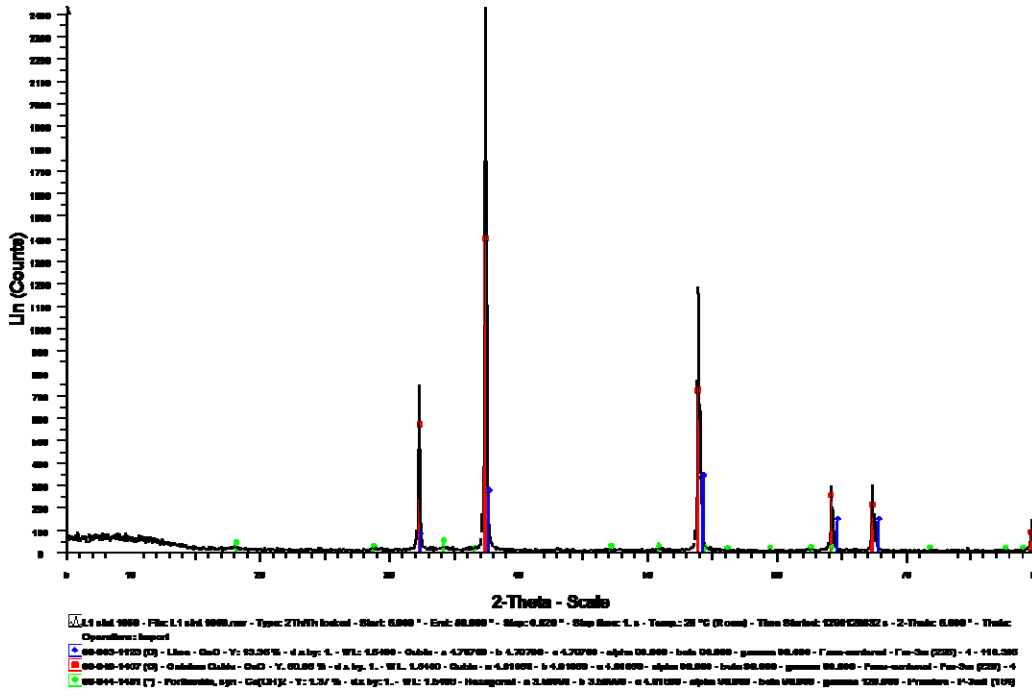


Διαγράμματα που απεικονίζουν τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q2 στις τρεις θερμοκρασίες έψησης. Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: δολομίτη σε ποσοστό 99% και ασβεσίτη 1%.

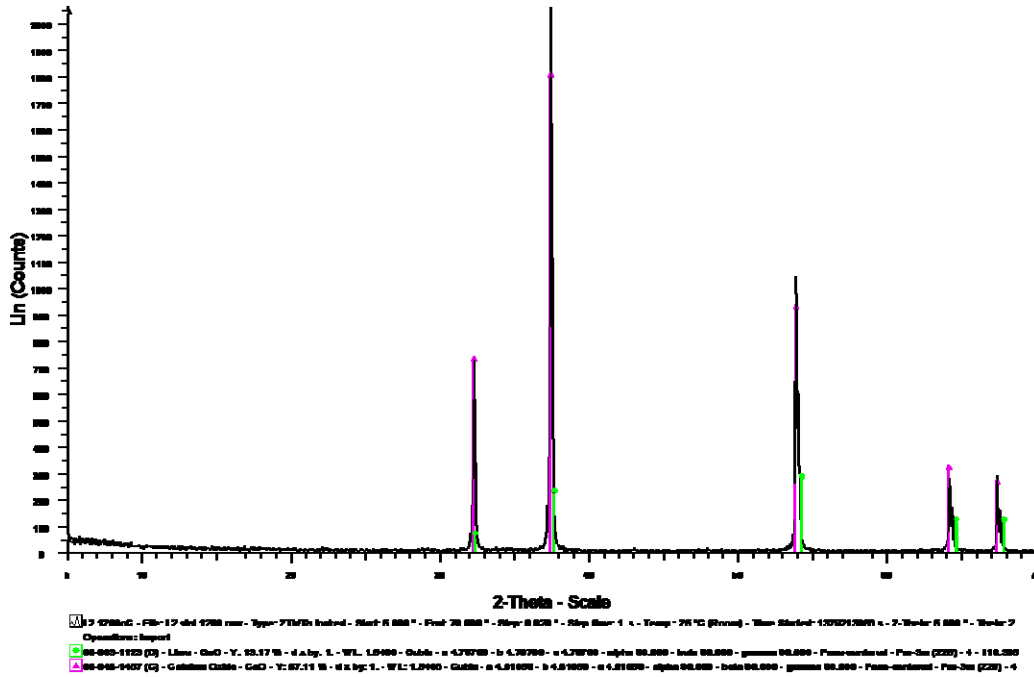
### Q2 900°C



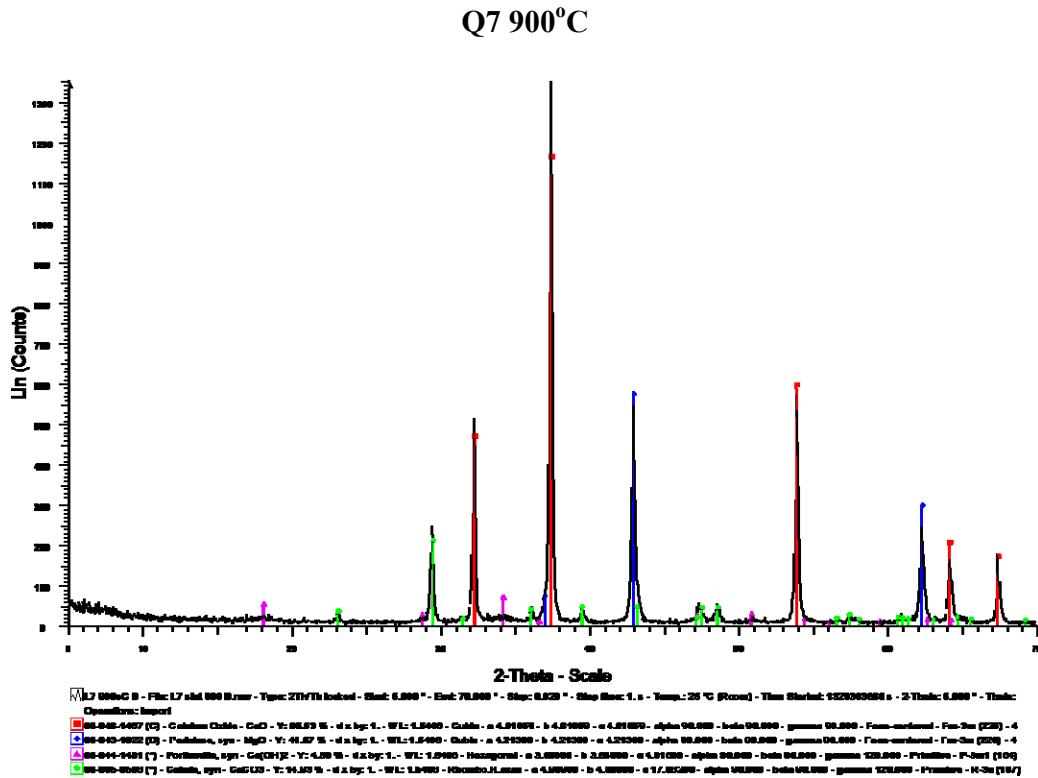
### Q2 1050°C



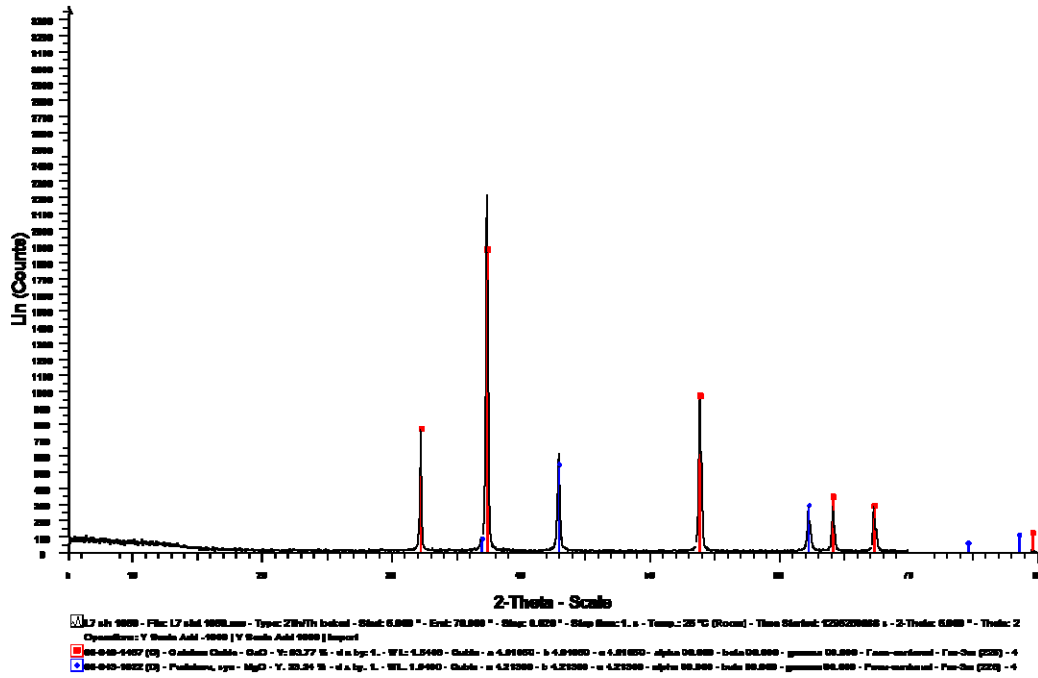
### Q2 1200°C



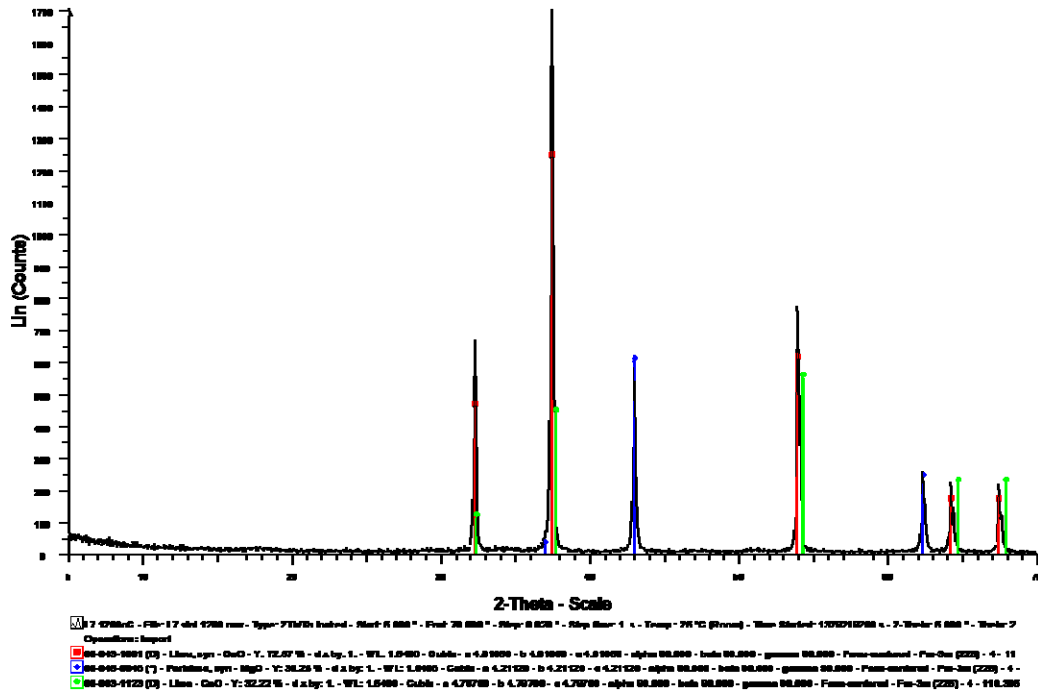
Διαγράμματα που απεικονίζουν τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q7 στις τρεις θερμοκρασίες. Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: δολομίτη σε ποσοστό 80% και ασβεσίτη 20%.



### Q7 1050°C

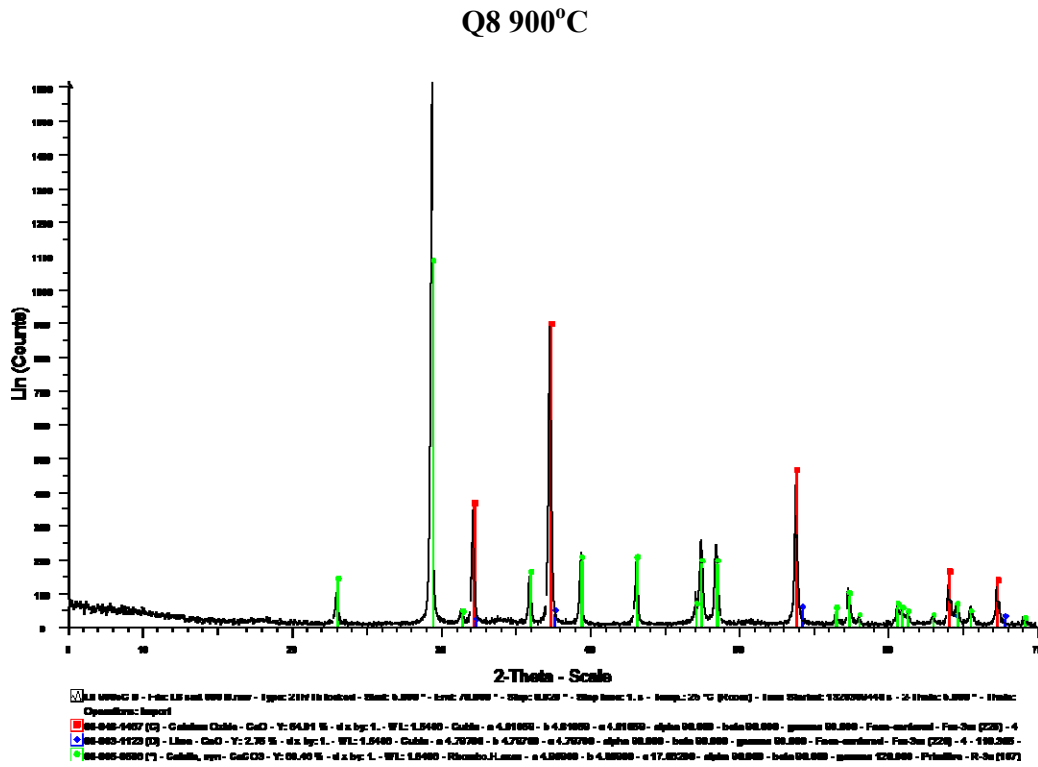


### Q7 1200°C

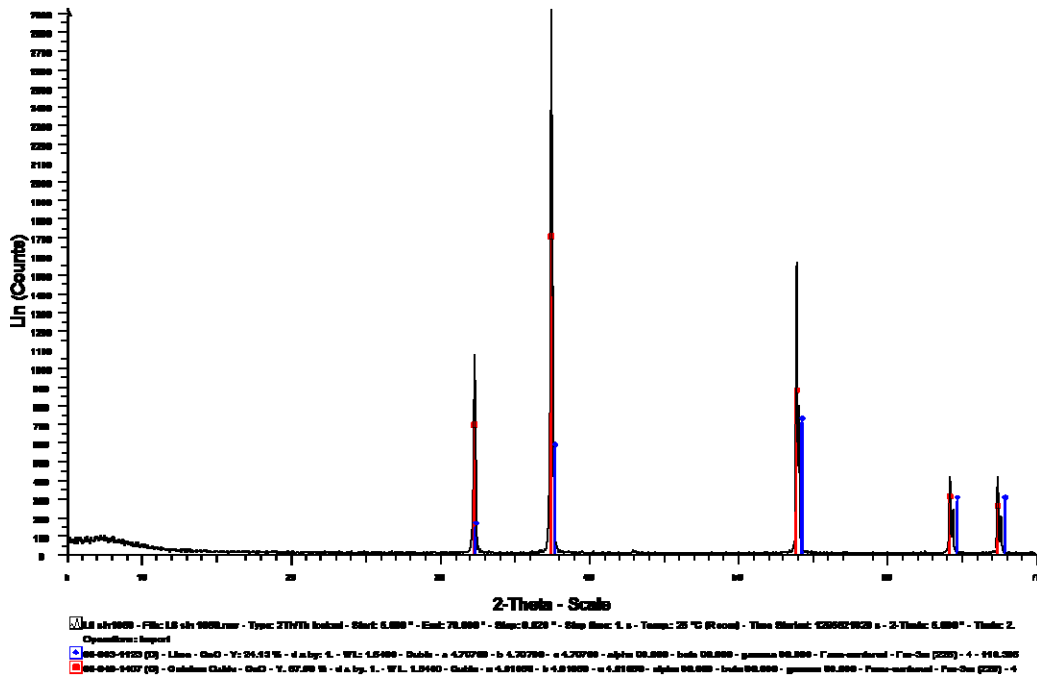




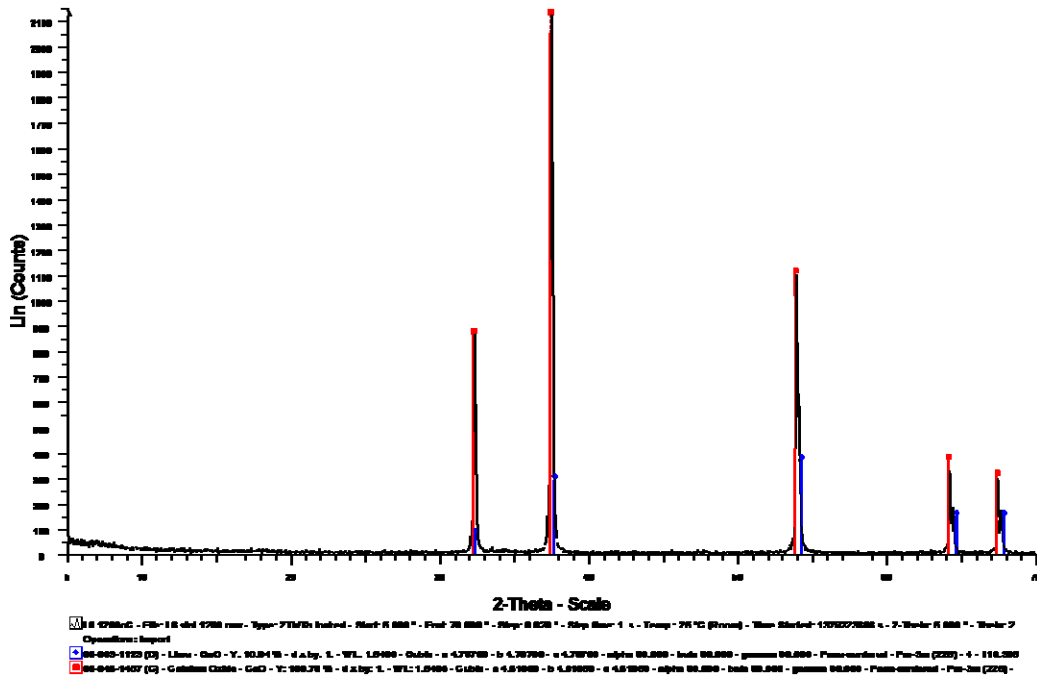
Διαγράμματα που απεικονίζουν τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q8 στις τρεις θερμοκρασίες έψησης . Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση: ασβεστίτη σε ποσοστό 99% και δολομίτη 1%.

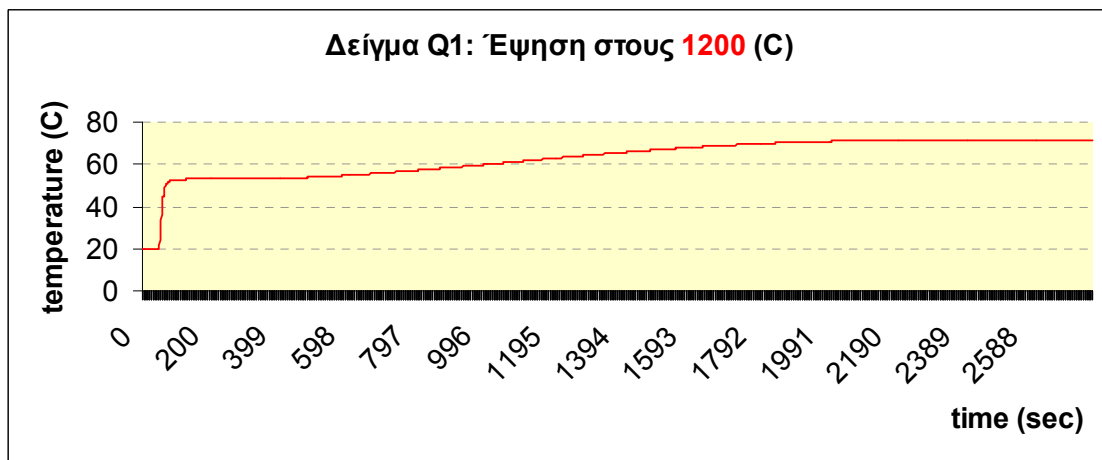
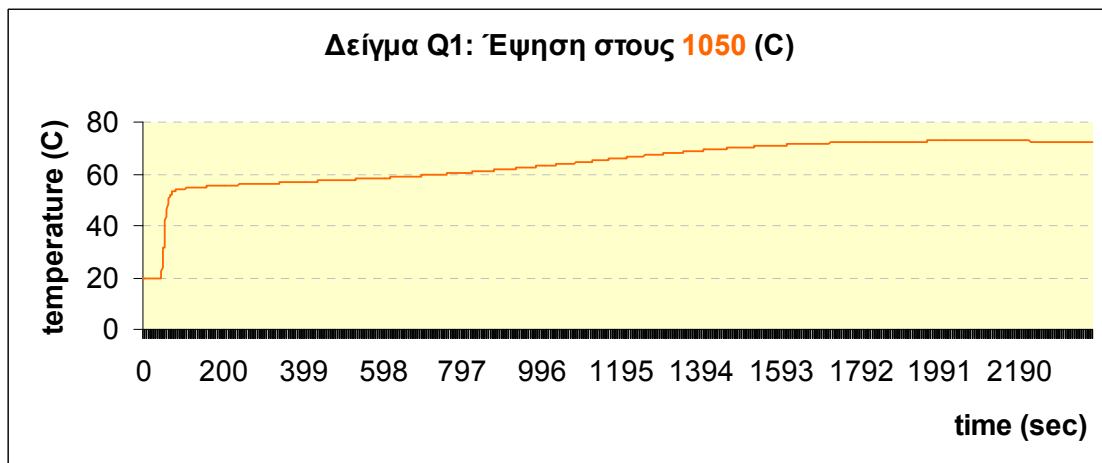
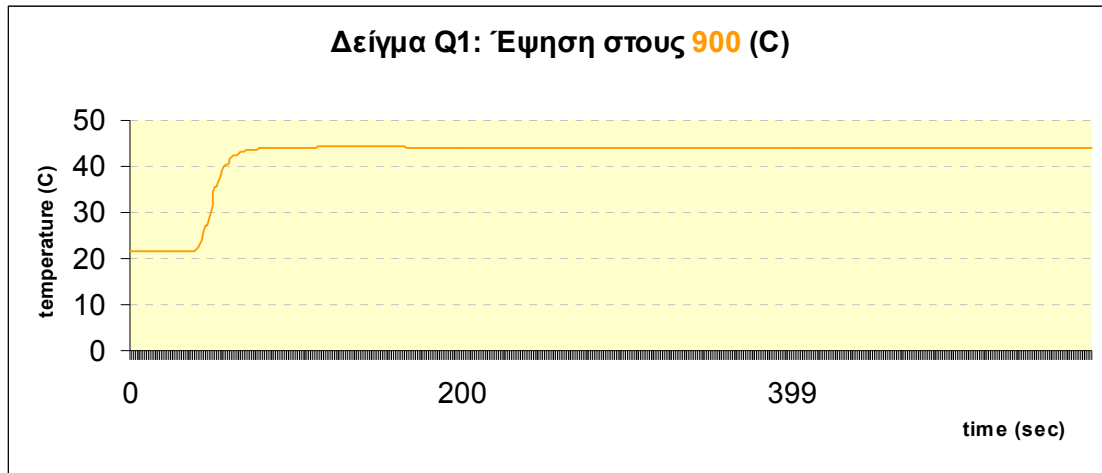


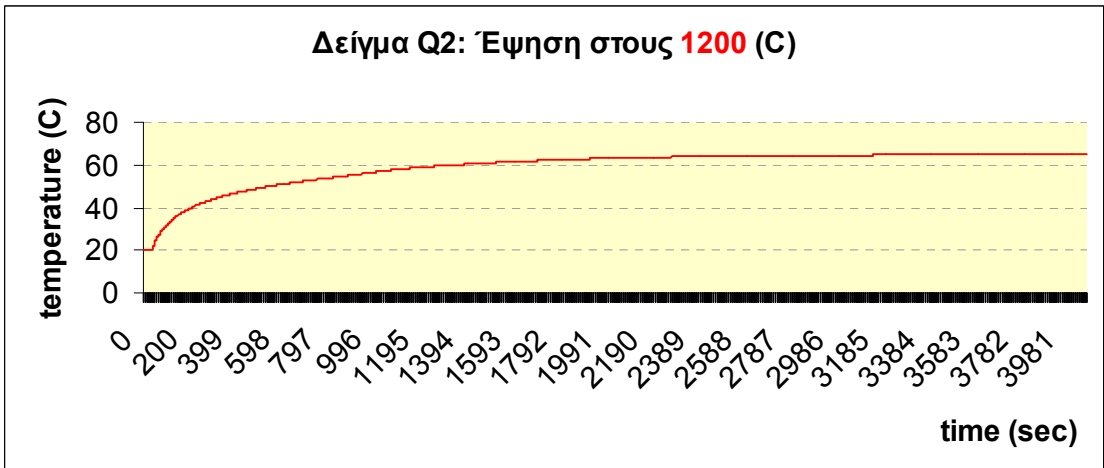
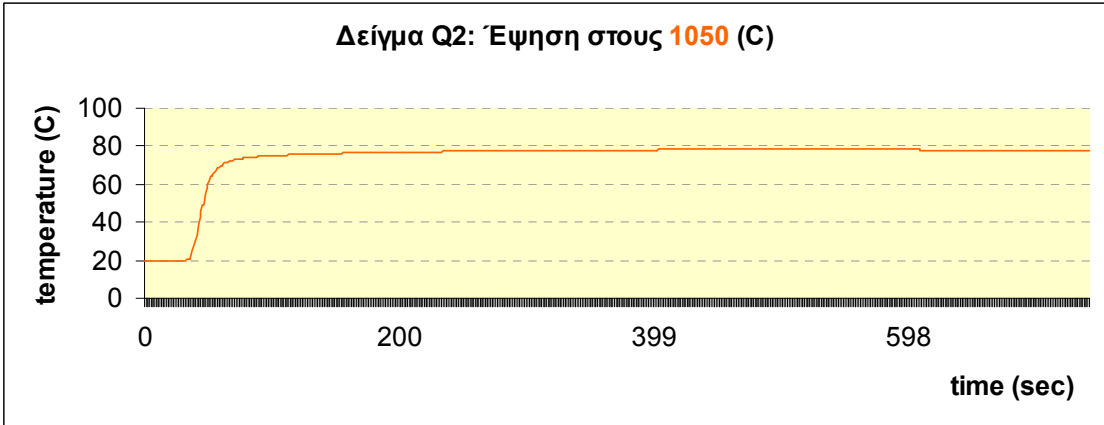
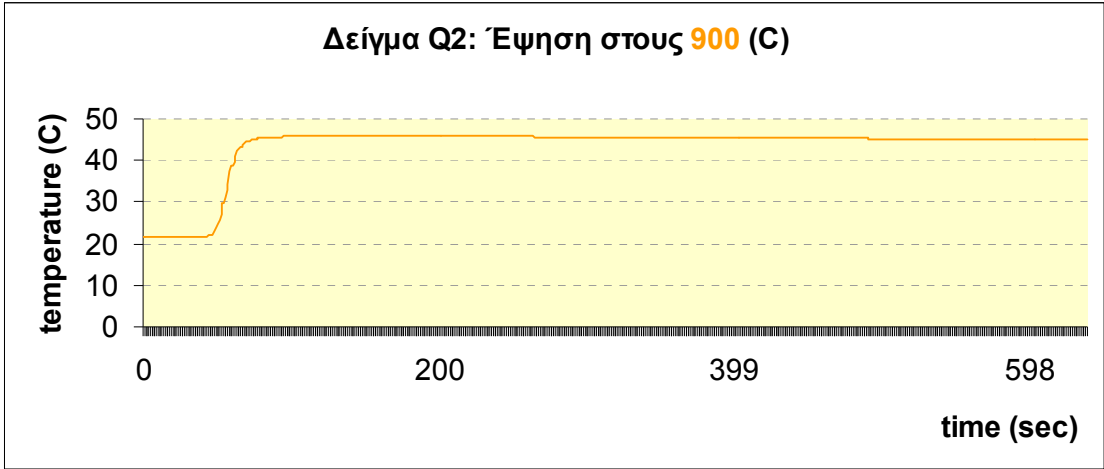
### Q8 1050°C

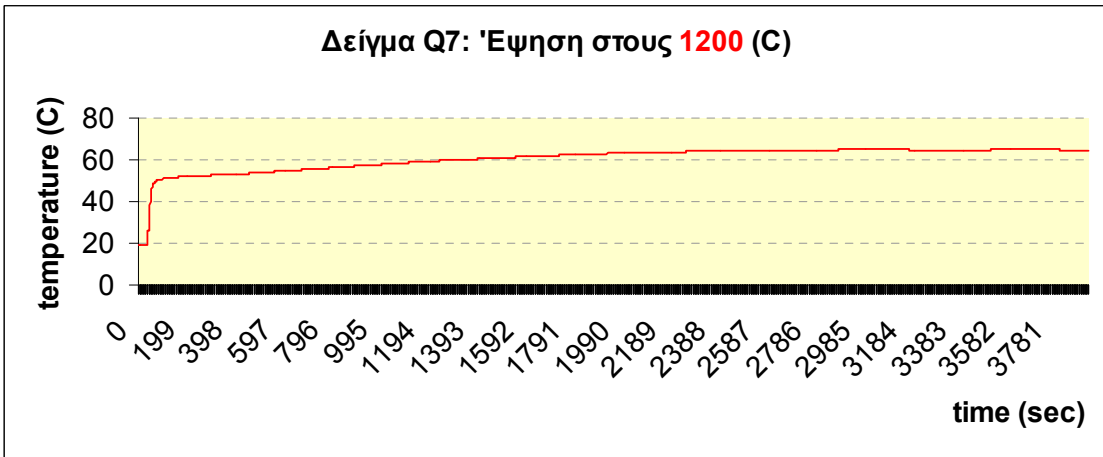
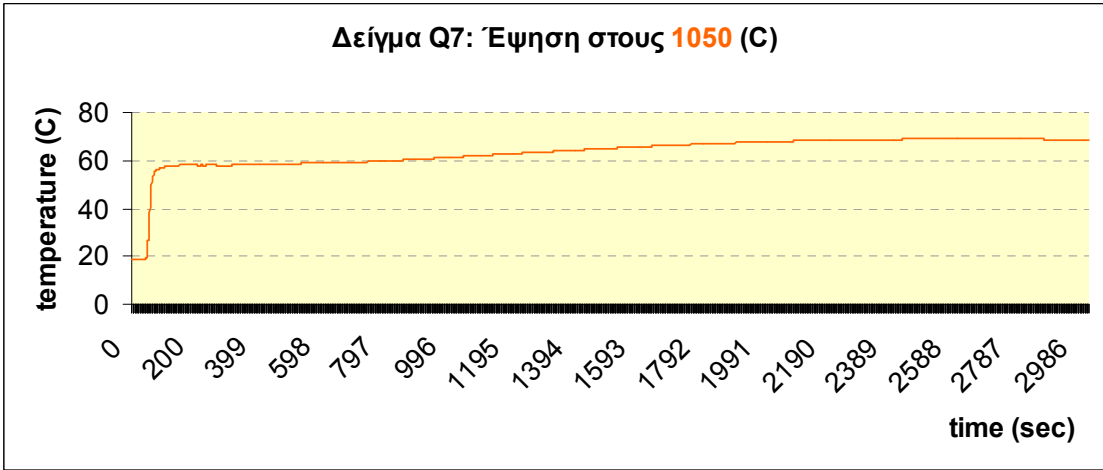
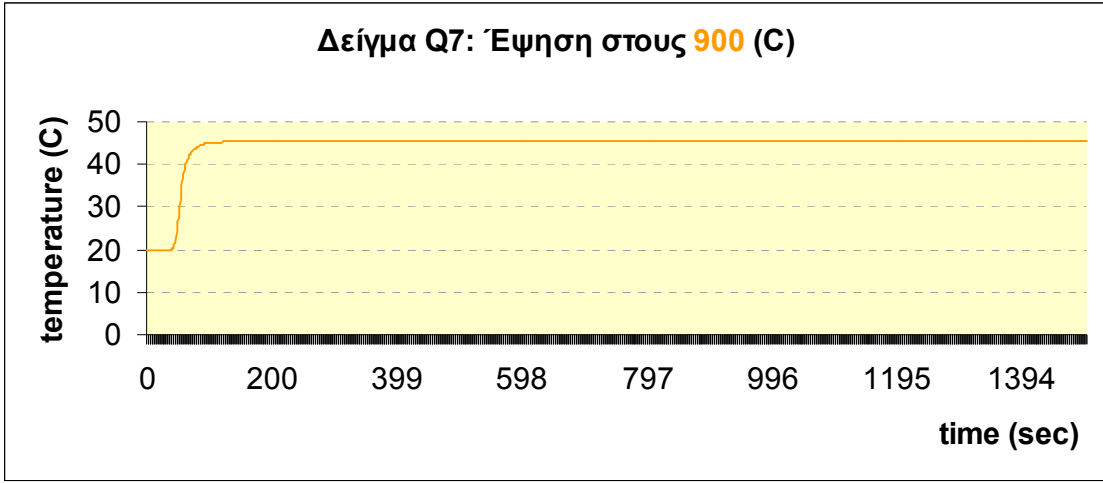


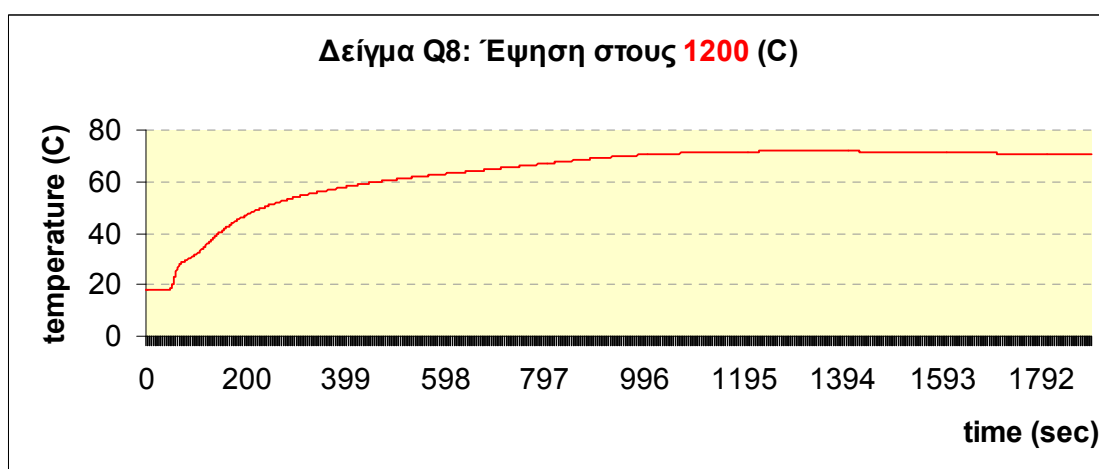
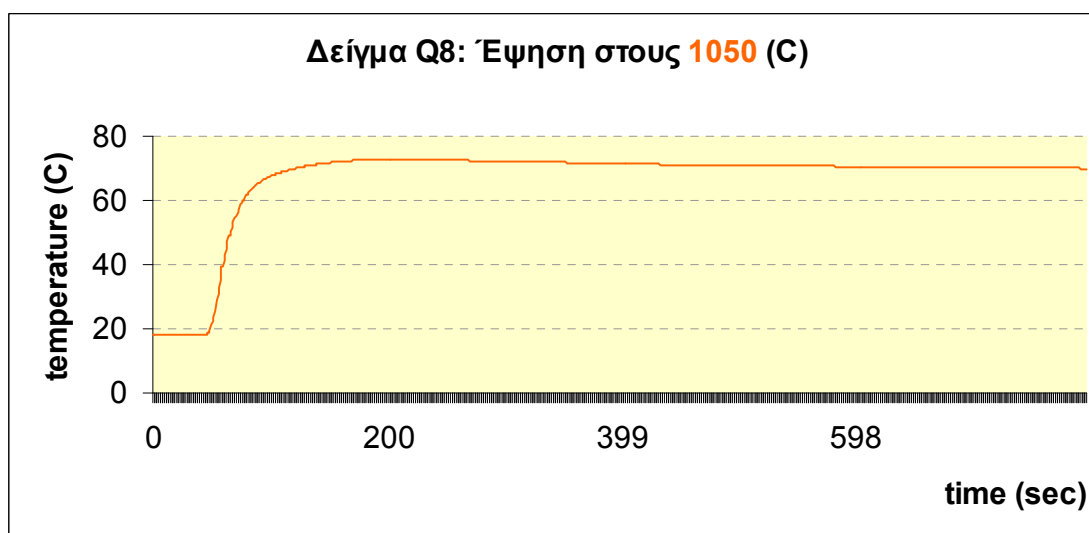
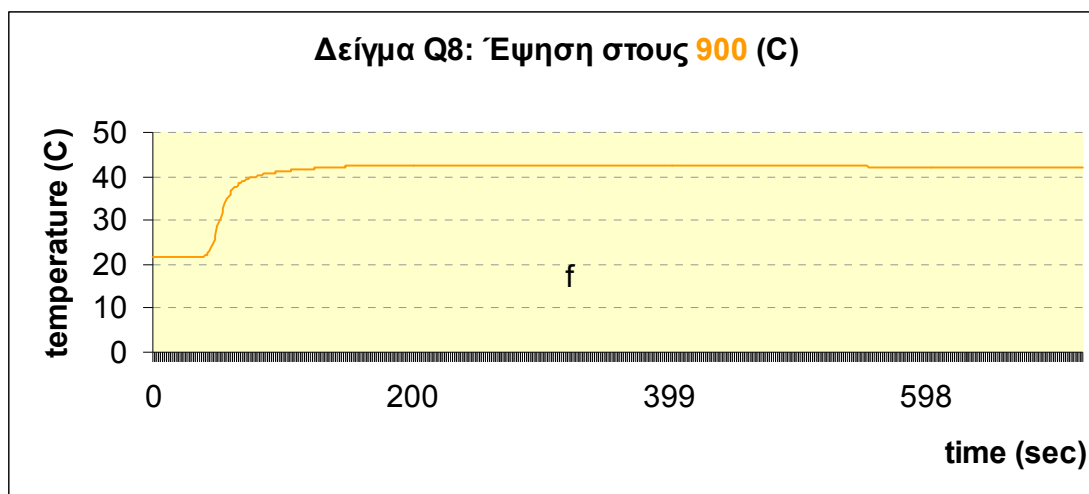
### Q8 1200°C

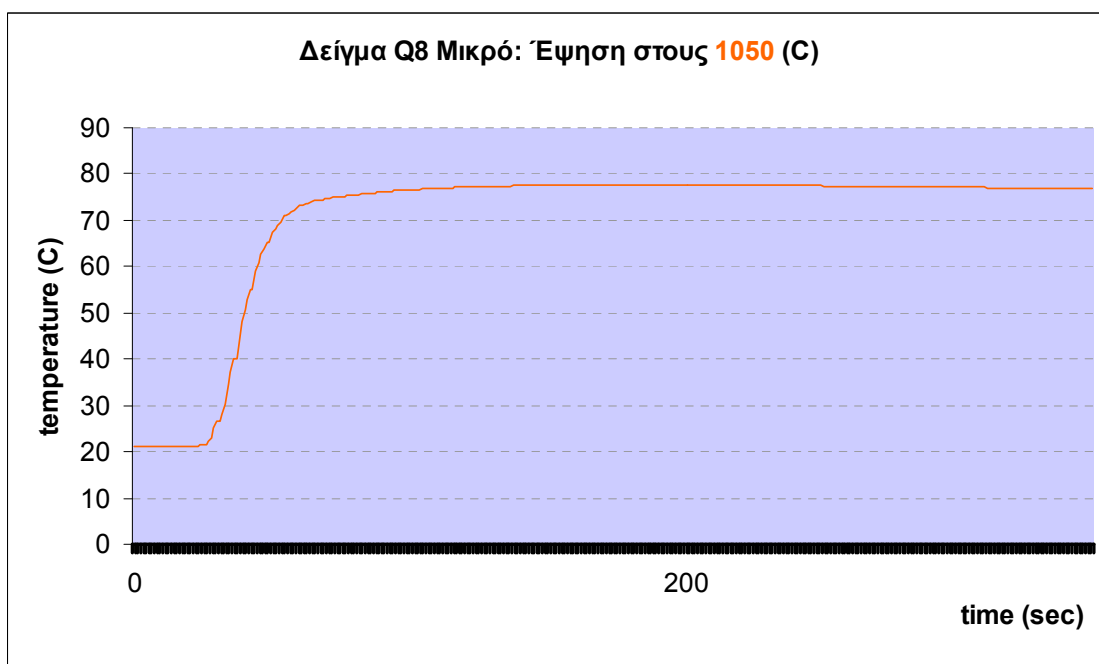
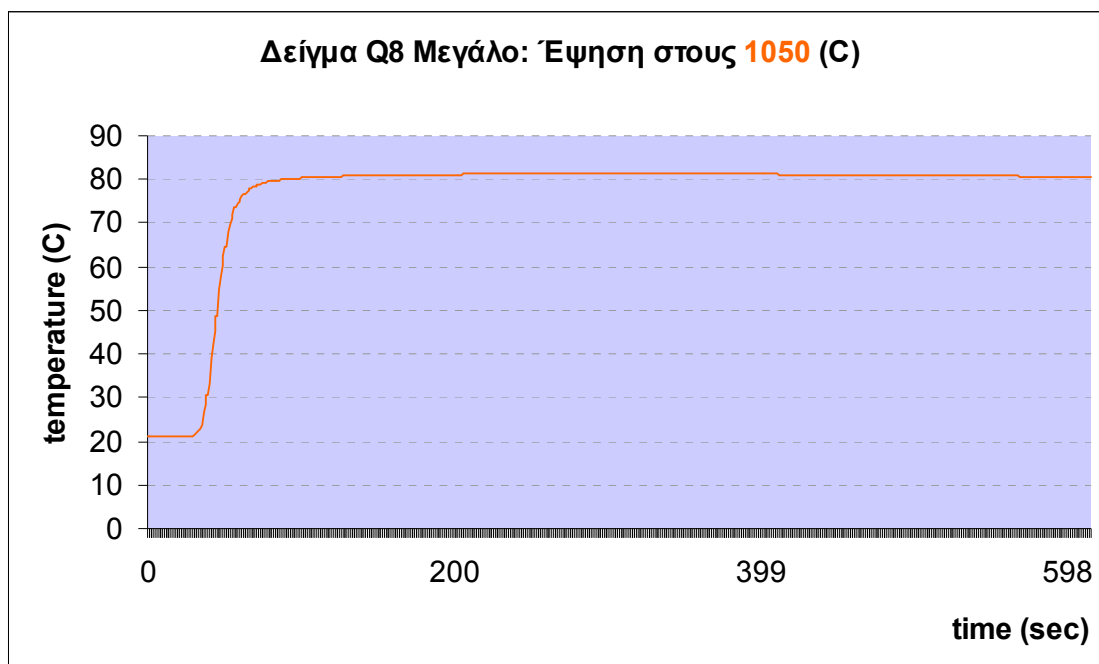
















## ΛΕΞΙΚΟ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΑΓΓΛΙΚΩΝ ΟΡΩΝ

Atomic Absorption Spectrometry (AAS): Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Bulk or apparent specific gravity: Φαινόμενο ειδικό βάρος.

Bulk density: Φαινόμενη πυκνότητα.

Calcite: Ασβεστίτης.

Density: Πυκνότητα.

Dolomite (mineral): Ορυκτό δολομίτης.

Dolomite (rock): Ιζηματογενές πέτρωμα δολομίτης.

Hydrated limes: Υδράσβεστοι.

Iceland spar: Ισλανδική κρύσταλλος.

Kiln: Καμίνι.

Lime: Άσβεστος.

Limestone: Ασβεστόλιθος.

Lime putty: Πολτός ασβέστου. Σβησμένη άσβεστος αναμειγμένη με νερό προς μία επιθυμητή συνεκτικότητα, που συνίσταται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου με ή χωρίς υδροξείδιο του μαγνησίου.

Loss of ignition (LOI): Απώλεια πύρωσης.

Marble: Μάρμαρο.

Metamorphic rock: Μεταμορφωμένο πέτρωμα.

Milk of lime: Γαλάκτωμα ή γάλα άσβεστου.

Moisture: Υγρασία.

Polarizing microscope: Πολωτικό μικροσκόπιο.

Porosity: Πορώδες.

Reactivity: Δραστικότητα.

Recarbonation: Επαναθράκωση.

Quicklimes: Άσβηστοι άσβεστοι.

Scanning Electron Microscope: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Sedimentary rock: Ιζηματογενές πέτρωμα.

Sieve: Κόσκινο.

Specific gravity: Ειδικό βάρος.

Slaked ή hydrated limes: Είναι αερικές άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από υδροξείδιο του ασβεστίου που προέρχεται από ελεγχόμενο σβήσιμο (προσθήκη νερού) των άσβηστων ασβέστων.

Theory of calcination: Θεωρία της ασβεστοποίησης.

Thermogravimetry (TG): Θερμοσταθμική ανάλυση.

Unit weight: Μοναδιαίο βάρος.

X - Ray Diffraction (XRD): Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάγραμμα ορυκτολογικής ταξινόμησης ανθρακικών πετρωμάτων [35] ....	12
Εικόνα 2: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) (* Αντίστοιχα χερσογενή κλαστικά ιζήματα) [28].....	15
Εικόνα 3: Μαρμαροφόρες περιοχές Ελλάδος ( Ι.Γ.Μ.Ε. 1998 ) [59].....	22
Εικόνα 4: Περιλαμβάνονται ως επικεφαλής η Γαλλία, Ν. Αφρική, Βέλγιο, Ν. Κορέα, Γερμανία, Μεξικό, Αίγυπτος, Φιλανδία, Νορβηγία, Καναδάς, Αυστρία, Κροατία, Πολωνία, Ρωσία, Σαουδική Αραβία (Κολοτούρος 2005) [59] .....	24
Εικόνα 5: Σωροκαμίни παρασκευής ασβέστη. Χρησιμοποιείται για παρασκευή μικρών ποσοτήτων και μόνο όπου είναι δύσκολη η μεταφορά υδρασβέστου .....	31
Εικόνα 6: Καμίни παρασκευής ασβέστη, διακοπτόμενης λειτουργίας .....	33
Εικόνα 7: Κατακόρυφο ασβεστοουργικό καμίни συνεχούς λειτουργίας .....	34
Εικόνα 8: Εγκατάσταση σβησίματος ασβέστη στο εργοτάξιο και λάκκος για την αποθήκευση και παλαίωση της υδρασβέστου [41].....	37
Εικόνα 9: Μόνιμη εγκατάσταση σβησίματος ασβέστη συνεχούς λειτουργίας με μεγάλη παραγωγή [41].....	38
Εικόνα 10: Επίδραση της συγκέντρωσης και της μερικής πίεσης του CO <sub>2</sub> στη θερμοκρασία αποσύνθεσης του CaCO <sub>3</sub> [33].....	49
Εικόνα 11: Εξέλιξη της ασβεστοποίησης [33].....	51
Εικόνα 12: Επίδραση αναλογίας ασβέστη/νερού στην δραστικότητα του ασβέστη .....	63
Εικόνα 13: Διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διαδικασίας.....	74
Εικόνα 14: Τυπική σειρά κοσκίνων [39, 60] .....	76
Εικόνα 15: Συσκευή κοσκίνησης (μοντέλο RP08) [39, 60] .....	76
Εικόνα 16: Φασματόμετρο ICP .....	80
Εικόνα 17: Φασματόμετρο περίθλασης ακτίνων Χ .....	83
Εικόνα 18: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	87
Εικόνα 19: Αδρομερείς κρύσταλλοι δολομίτη που αποτελούν την κύρια μάζα του	

πετρώματος L1 .....	88
Εικόνα 20: Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην κύρια μάζα του πετρώματος L1 ..	89
Εικόνα 21: Αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης και το χαρακτηριστικό φάσμα που δείχνει τη σύσταση του CaCO <sub>3</sub> .....	90
Εικόνα 22: Κρύσταλλος απατίτη που βρίσκεται μέσα στην κύρια ασβεστίτη. Παραθέτουμε τα χαρακτηριστικά φάσματα χημικής σύστασης για τον απατίτη και τον ασβεστίτη .....	92
Εικόνα 23: Διάσπαρτοι κρύσταλλοι ασβεστίτη (spectrum #2) στην κύρια δολομιτική (spectrum #1) μάζα του πετρώματος L7 .....	94
Εικόνα 24: Ομοιόμορφοι κρύσταλλοι ασβεστίτη στην κύρια μάζα του πετρώματος L8.....	95
Εικόνα 25: Πολωτικό μικροσκόπιο [26, 27, 28].....	98
Εικόνα 26: Δείγμα L1: α-δ) Δολομιτικό μάρμαρο. Οι κρύσταλλοι δολομίτη έχουν καλά αναπτυγμένες έδρες. α,γ από οπτικό μικροσκόπιο (O.M.) σε παράλληλα Nicols και β,δ από (O.M.) σε κάθετα Nicols .....	100
Εικόνα 27: Δείγμα L2: α-δ) Αδροκρυσταλλικό μάρμαρο που αποτελείται εξ'ολοκλήρου από ευμεγέθεις κρυστάλλους ασβεστίτη. α,β, γ από οπτικό μικροσκόπιο (O.M.) σε παράλληλα Nicols και δ από (O.M.) σε κάθετα Nicols.....	101
Εικόνα 28: Δείγμα L7: α-δ) Δολομίτης. Καλά αναπτυγμένοι κρύσταλλοι δολομίτη που εμφανίζουν μία μορφή μωσαϊκού Παρατηρούνται αρκετοί διαυγείς κρύσταλλοι δολομίτη. α,γ από οπτικό μικροσκόπιο (O.M.) σε παράλληλα Nicols και β,δ από (O.M.) σε κάθετα Nicols .....	102
Εικόνα 29: Δείγμα L8: α-δ) Απολιθωματοφόρος ασβεστόλιθος αποτελούμενος από ευδιάκριτα απολιθώματα και φακοειδείς σχηματισμούς που έχουν πληρωθεί δευτερογενώς από ασβεστιτικό-δολομιτικό υλικό. α,γ από οπτικό μικροσκόπιο (O.M.) σε παράλληλα Nicols και β,δ από (O.M.) σε κάθετα Nicols .....	103
Εικόνα 30: Φούρνος τύπου Thermawatt.....	107
Εικόνα 31: Εισαγωγή των δειγμάτων στο φούρνο ( χωνευτήριο πλατίνας με ανθρακικό πέτρωμα) .....	108
Εικόνα 32: Διατήρηση των ασβεστοποιημένων δοκιμίων σε ξηραντήρα .....	108

Εικόνα 33: Πειραματική διάταξη μέτρησης δραστηριότητας ασβέστη (πριν την τοποθέτηση του CaO) .....	118
Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη μέτρησης δραστηριότητας ασβέστη (κατά την διάρκεια της αντίδρασης CaO + H <sub>2</sub> O) .....	119
Εικόνα 35: Λογισμικό μέτρησης δραστηριότητας (T - t) .....	121
Εικόνα 36: Λογισμικό μέτρησης δραστηριότητας (T - t) και στατιστική επεξεργασία των Αποτελεσμάτων .....	122
Εικόνα 37: Λογισμικό μέτρησης δραστηριότητας (γραφική παράσταση T – t).....	122
Εικόνα 38: Τεχνικά χαρακτηριστικά προγράμματος μέτρησης δραστηριότητας.....	123
Εικόνα 39: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο .....	126



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Διάκριση ανθρακικών πετρωμάτων με βάση το ποσοστό $MgCO_3$ [35] .....	8
Πίνακας 2: Χημική ταξινόμηση ανθρακικών πετρωμάτων [35] .....	13
Πίνακας 3: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) [28].....	15
Πίνακας 4: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Dunham, 1962) [28].....	16
Πίνακας 5: Τύποι και προέλευση Ελληνικών μαρμάρων ( Τσιριμπίδης 2001 ) [59] ...	21
Πίνακας 6: Χημικές απαιτήσεις ασβέστη κατά EN 459 – 1 [55] .....	45
Πίνακας 7: Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων στην δραστικότητα του ασβέστη [21] .....	61
Πίνακας 8: Η επίδραση της αναλογίας του νερού στην δραστικότητα του ασβέστη [21] .....	62
Πίνακας 9: Σκοπός της διπλωματικής εργασίας .....	68
Πίνακας 10: Σκοπός της διπλωματικής εργασίας .....	69
Πίνακας 11: Χημική ανάλυση ανθρακικών πετρωμάτων.....	81
Πίνακας 12: Ορυκτά ανθρακικών πετρωμάτων.....	84
Πίνακας 13: Ορυκτά ανθρακικών πετρωμάτων.....	96
Πίνακας 14: Μέσο και μέγιστο μέγεθος κόκκων των τεσσάρων δειγμάτων.....	104
Πίνακας 15: Απώλεια πύρωσης ασβεστόλιθων .....	109
Πίνακας 16: Ποσοστά σε $MgO$ και $CaO$ των τεσσάρων δειγμάτων ασβέστη στις τρεις θερμοκρασίες που προέκυψαν από την χημική ανάλυση .....	112
Πίνακας 17: Ορυκτολογική ανάλυση ασβέστη με την μέθοδο XRD .....	114
Πίνακας 18: Δραστικότητα ασβέστη .....	124
Πίνακας 19: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων ανθρακικών πετρωμάτων και ασβέστη ...	126
Πίνακας 20: Συνολικά πειραματικά αποτελέσματα για τα δείγματα.....	139





## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q1 .....	129
Διάγραμμα 2: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q2 .....	130
Διάγραμμα 3: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q7 .....	130
Διάγραμμα 4: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του Q8 .....	131
Διάγραμμα 5: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλα τα δείγματά μας (Q1, Q2, Q7, Q8) στους 1050 °C .....	132
Διάγραμμα 6: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για τα δείγματα Q8 (διαφορετικού μεγέθους) σε θερμοκρασία έψησης 1050 °C .....	133
Διάγραμμα 7: Δραστικότητας και οξείδιο μαγνησίου με οξείδιο ασβεστίου .....	134
Διάγραμμα 8: Δραστικότητας και οξείδιο μαγνησίου .....	135
Διάγραμμα 9: Δραστικότητας και θερμοκρασιών έψησης .....	136



## Στοιχεία Επαφής

**Όνομα:** Πέτρος  
**Επώνυμο:** Βενετσανόπουλος  
**Διεύθυνση:** Έβρου 16, Χαλάνδρι - 15234, Αθήνα (Ελλάδα)  
**Τηλέφωνο:** 0030 2106820995  
**Κινητό:** 0030 6947890825  
**Email:** petros.venetsanopoulos@gmail.com

## Προσωπικά Στοιχεία

**Ημερομηνία**  
**Γέννησης:** 30 Ιουλίου 1986  
**Τόπος**  
**Γέννησης:** Αθήνα, Ελλάδα  
**Υπηκοότητα:** Ελληνική  
**Φύλο:** Άρρεν  
**Οικογενειακή**  
**Κατάσταση:** Άγαμος

## Εκπαίδευση

2004 – 2012: Προπτυχιακές σπουδές  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Κατεύθυνση: Ανόργανες Βιομηχανίες

1998 – 2004: Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση, Βαρβάκειος Σχολή

## **Πρακτική Άσκηση**

2009/7 – 2009/8: BIGEN HELLAS AEBE

Εταιρεία καλλυντικών και ειδών κομμωτηρίου

## **Εμπειρία Υπολογιστών**

Λειτουργικά

συστήματα: Windows 98/2000/XP + Office Suite

Περιβάλλοντα

Προγραμματισμού: Matlab, Visual Basic, Visual Studio, Unix

## **Ξένες Γλώσσες**

Αγγλικά

## **Στρατιωτική Υποχρέωση**

Ανεκπλήρωτη



