

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF
ATHENS

SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING

LABORATORY OF INORGANIC AND
ANALYTICAL CHEMISTRY

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΑΣΒΕΣΤΗ**

Διδακτορική διατριβή

ΓΕΩΡΓΙΟΣ. ΛΕΟΝΤΑΚΙΑΚΑΝΟΣ

ΓΕΩΛΟΓΟΣ Ε.Κ.Π.Α.

Υπότροφος Κοινωφελούς Ιδρύματος Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης

Επιβλέπων Καθηγητής: Τσίμας Σ.

Αθήνα 2013

Ο Ύμνος της Αγάπης

Εάν ταις γλώσσαις των ανθρώπων λαλώ και των αγγέλων, αγάπην δε μη έχω, γέγονα χαλκός ηχών ή κύμβαλον αλαλάζον. Και εάν έχω προφητείαν και ειδώ τα μυστήρια πάντα και πάσαν την γνώσιν, και εάν έχω πάσαν την πίστιν, ώστε όρη μεθιστάνειν, αγάπην δε μη έχω, ουδέν ειμί.

Και εάν ψωμίσω πάντα τα υπάρχοντα μου, και εάν παραδώ το σώμα μου ίνα καυθήσομαι, αγάπην δε μη έχω, ουδέν ωφελούμαι.

Η αγάπη μακροθυμεί, χρηστεύεται, η αγάπη ου ζηλοί, η αγάπη ου περπερεύεται, ου φυσιούται, ουκ ασχημονεί, ου ζητεί τα εαυτής, ου παροξύνεται, ου λογίζεται το κακόν, ου χαίρει επί τη αδικία, συγχαίρει δε τη αληθεία, πάντα στέγει, πάντα πιστεύει, πάντα ελπίζει, πάντα υπομένει. Η αγάπη ουδέποτε εκπίπτει.

Είτε δε προφητεΐαι, καταργηθήσονται, είτε γλώσσαι παύσονται, είτε γνώσις καταργηθήσεται. Εκ μέρους δε γινώσκομεν και εκ μέρους προφητεύομεν όταν δε έλθη το τέλειον, τότε το εκ μέρους καταργηθήσεται. Ότε ήμην νήπιος, ως νήπιος έλάλουν, ως νήπιος εφρόνουν, ως νήπιος ελογιζόμην ότε δε γέγονα ανήρ, κατήργηκα τα του νηπίου. Βλέπομεν γαρ άρτι δι' εσόπτρου εν αινίγματι, τότε δε πρόσωπον προς πρόσωπον άρτι γινώσκω εκ μέρους, τότε δε επιγνώσομαι καθώς και επεγνώσθην. Νυνί δε μένει πίστις, έλπίς, αγάπη, τα τρία ταύτα μείζων δε τούτων η αγάπη

Απόστολος Παύλος

Προς Κορινθίους

(Α' Κορινθίους κεφ. ιγ' στίχοι 1-13)

Ακούμε: δε θέλεις πια να δουλέψεις
μαζί μας.

Γονάτισες: δε μπορείς άλλο να
τρέχεις.

Κουράστηκες: δε μπορείς πια να
μαθαίνεις καινούργια.

Ξόφλησες: Κανείς δε μπορεί να σου
ζητήσει να κάνεις πια τίποτα.

Μάθε λοιπόν: εμείς το ζητάμε.

Σαν κουραστείς κι αποκοιμηθείς
κανείς δε θα σε ξυπνήσει πια να
παι: σήκω το φαΐ είναι έτοιμο.

Γιατί να υπάρχει έτοιμο φαΐ;

Σαν δεν μπορείς άλλο να τρέχεις,
θα μείνεις ξαπλωμένος.

Κανείς δε θα σε ψάξει για να παι:
έγινε επανάσταση,

τα εργοστάσια σε περιμένουν.

Γιατί να 'χει γίνει επανάσταση;

Όταν πεθάνεις θα σε θάψουν,
είτε φταις που πέθανες, είτε όχι.

Λες: πολύν καιρό αγωνίστηκες.
δε μπορείς άλλο πια ν' αγωνιστείς.

Άκου λοιπόν: είτε φταις, είτε όχι
σαν δεν μπορείς άλλο να παλέψεις
θα πεθάνεις.

Λες: πολύν καιρό ήλπιζες,
δεν μπορείς άλλο πια να ελπώσεις.

Ήλπιζες τι;

Πώς ο αγώνας θαν' εύκολος;

Δεν είν' έτσι.

Η θέση μας είναι χειρότερη απ' όσο
νόμιζες.

Είναι τέτοια που: αν δεν
καταφέρουμε το αδύνατο
δεν έχουμε ελπίδα.

Αν δεν κάνουμε αυτό που κανείς δεν
μπορεί να μας ζητήσει
θα χαθούμε.

Οι εχθροί μας περιμένουν να
κουραστούμε.

Όταν ο αγώνας είναι στην πιο
σκληρή καμπή του,
οι αγωνιστές έχουν την πιο μεγάλη
κούραση.

Οι κουρασμένοι, χάνουν τη μάχη.

ΜΠΕΡΤΟΛΑΝΤ ΜΠΡΕΧΤ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σταμάτιος Τσίμας*: Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών.

Αγγελική Μουτσάτσου**: Καθηγήτρια Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών.

Γλυκερία Κακάλη**: Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών.

Αντωνία Μοροπούλου: Καθηγήτρια Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών.

Κωνσταντίνος Τσακαλάκης: Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών.

Δρ. Γεώργιος Οικονόμου: Διευθυντής Ορυκτολογίας Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών.

Βασίλειος Σταθόπουλος: Επίκουρος Καθηγητής ΤΕΙ Χαλκίδας, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Γενικό Τμήμα Θετικών Επιστημών.

*: Επιβλέπων Καθηγητής, Μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

** : Μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Η έγκριση της παρούσας διατριβής από την Εξεταστική Επιτροπή και τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν προϋποθέτει και την αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, Άρθρο 202).

Στις Γιαγιάδες μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η καταλληλότητα διαφόρων ανθρακικών πετρωμάτων για παραγωγή ποιοτικού ασβέστη, είναι ένα ερώτημα που συχνά τίθεται από άτομα που, με διάφορες ιδιότητες, ασχολούνται με τον ασβέστη. Η απάντηση στο ερώτημα αυτό απετέλεσε και το έναυσμα για την ανά χειράς διατριβή.

Η αρχή της «διερεύνηση των κριτηρίων καταλληλότητας ασβεστολίθων για παραγωγή βιομηχανικού ασβέστη» έγινε στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ήδη από τότε είχαν φανεί τα πρώτα συμπεράσματα, όπως επίσης είχε προκύψει η επιτακτική ανάγκη της συστηματικότερης αντιμετώπισης του θέματος σε επίπεδο διδακτορικής διατριβής.

Μετά από πολλές διεξοδικές κι επίπονες συζητήσεις με τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Σ. Τσίμα, ορίστηκαν οι βασικές παράμετροι, η συστηματική αντιμετώπιση των οποίων θα οδηγούσε στο να δοθεί απάντηση στο ως άνω αρχικό ερώτημα.

Το μεγαλύτερο μέρος της διατριβής πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Επιμέρους πειράματα έγιναν στο Ι.Γ.Μ.Ε, Ε.Κ.Ε.Π.Υ., Δημόκριτο και στην Σχολή Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω προς τον Καθηγητή μου, κ. Σ. Τσίμα, για την ανάθεση του θέματος και την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της διδακτορικής διατριβής. Απετέλεσε τον μεγάλο μου δάσκαλο στον τομέα της Επιστήμης του Ασβέστη και διαμόρφωσε σε μεγάλο βαθμό τον τρόπο σκέψης μου, με κύρια κατεύθυνση την ορθολογική σκέψη, την σωστή ενημέρωση και εφαρμογή των σύγχρονων μεθοδολογιών. Το σημαντικότερο όμως είναι το γεγονός πως με ανέχτηκε και με συγχώρησε πολλές φορές. Η αγάπη που έδειξε στο πρόσωπο μου είναι κάτι σπάνιο. Πολλές φορές και για διάφορους λόγους είχα πει πως θα τα παρατήσω και σε όλες αυτές τις στιγμές με στήριξε και με κράτησε ζωντανό στο ταξίδι του διδακτορικού. Επίσης στα πολύ σημαντικά ακαδημαϊκά μου λάθη με μάλωσε αλλά δεν μου κράτησε κακία. Με συγχώρησε και μου έδωσε και πάλι την δυνατότητα να ολοκληρώσω την διατριβή μου.

Ειλικρινείς ευχαριστίες εκφράζονται προς την Καθηγήτρια, κ. Α. Μουτσάτσου, για τις πολλές επιστημονικές συζητήσεις που είχαμε, την υπομονή σε όλα τα εργαστηριακά θέματα που προέκυψαν και την καθοδήγηση στις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων του διδακτορικού μου. Θερμές ευχαριστίες εκφράζω προς

την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, κ. Γ. Κακάλη, για την πολύπλευρη συμπαράσταση στον τομέα της εργαστηριακής υποστήριξης.

Θεωρώ καθήκον μου να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς την Καθηγήτρια κ. Α. Μοροπούλου και τον Καθηγητή κ. Κ. Τσακαλάκη που μου έκαναν την τιμή να στελεχώσουν την επταμελή μου Επιτροπή. Ευχαριστώ τον Δρ. κ. Γ. Οικονόμου για τις υποδείξεις του κατά τη συγγραφή της διδακτορικής διατριβής καθώς και για τον καθοριστικό του ρόλο στην εύρεση των αρχικών ανθρακικών πετρωμάτων. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον επίκουρο Καθηγητή κ. Β. Σταθόπουλο για τις εύστοχες παρατηρήσεις του επί του τελικού κειμένου και την αμέριστη βοήθειά τους στις εργαστηριακές αναλύσεις.

Θέλω να ευχαριστήσω μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου τον αγαπημένο μου φίλο Δρ. Ιωάννη Μπαζιώτη, υπό διορισμό Λέκτορα του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών για την αμέριστη συμπαράστασή του σε όλα τα στάδια της διδακτορικής διατριβής. Η ψυχολογική κι επιστημονική βοήθεια υπήρξαν καθοριστικότερες για την ολοκλήρωση της διατριβής. Στο πιο κρίσιμο σημείο, με ηρέμησε και με έπεισε ότι πρέπει να τελειώσω τη διατριβή, ενώ μέσα μου είχα πάρει οριστική απόφαση να το εγκαταλείψω. Την ημέρα αυτή δε θα τη ξεχάσω ποτέ για πολλούς λόγους.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω το Κοινοφελές Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης και κυρίως την κ. Φ. Παπαθάνου. Με στήριξε φοβερά σε δυσκολές εποχές. Είναι μία εξαιρετική γυναίκα που συνδέεται άμεσα και καθοριστικά με την περάτωση της διδακτορικής διατριβής.

Είμαι ιδιαίτερα υποχρεωμένος στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Η. Χατζηθεοδωρίδη για την πολύτιμη συμβολή του στο SEM και στη Φασματοσκοπία Raman. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον καλό μου φίλο κ. Λ. Προφήτη για την πολύτιμη βοήθειά του στο να μάθω αυτές τις τεχνικές. Η δυναμική του παρουσία καθώς και το παράστημά του, με οδηγούν στο να τον χαρακτηρίσω ως «Πολέμαρχο» των Θετικών Επιστημών.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Κ. Γ. Δελαγραμμάτικα για τις απεριόριστες ώρες που περάσαμε συζητώντας για το θέμα του ασβέστη.

Ευχαριστώ τον πολύ καλό μου φίλο κ. Α. Ασπρογέρακα για την πολύτιμη βοήθειά του στα εργαστήρια Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας που εδράζουν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Δε μπορώ να ξεχάσω τους καλούς μου φίλους Φ. Παλαμιδάκη και Χ. Πελεκάνο για τη ψυχολογική στήριξη σε δύσκολες στιγμές της ζωής μου.

Ευχαριστώ θερμά τα παιδιά στο εργαστήριο καθώς και όλους τους φίλους μου, που με βοήθησαν στα διάφορα στάδια της διδακτορικής μου διατριβής.

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου εκφράζω προς τους γονείς μου, που μου παρείχαν όλα τα εφόδια, οικονομικά και ηθικά, ώστε να αποπερατώσω με επιτυχία τις σπουδές μου. Ιδιαίτερα η μητέρα μου αποτελεί τον άνθρωπο που με στήριξε σε όλες τις φάσεις της ζωής μου, πριν και κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Πρώτες ύλες– Ανθρακικά Πετρώματα.....	27
1.1 Ανθρακικά πετρώματα - Υλικά παραγωγής ασβέστη.....	28
1.2 Ασβεστόλιθος.....	29
1.2.1 Ορυκτολογία ασβεστόλιθων.....	29
1.2.2 Προέλευση ασβεστόλιθων.....	31
1.2.3 Ταξινόμηση ασβεστόλιθων.....	33
1.2.4 Κατανομή εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων ασβεστόλιθων.....	36
1.2.5 Ιδιότητες ασβεστόλιθων.....	37
1.3 Μάρμαρα.....	38
1.3.1 Ορυκτολογία μαρμάρων.....	38
1.3.2 Προέλευση μαρμάρων.....	38
1.3.3 Ταξινόμηση μαρμάρων.....	39
1.3.4 Κατανομή εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων μαρμάρων.....	40
1.3.5 Ιδιότητες μαρμάρων.....	42
1.4 Επίδραση ιδιοτήτων ανθρακικών πετρωμάτων στην ποιότητα του άσβηστου ασβέστη.....	43
1.4.1 Χημική σύσταση.....	45
1.4.2 Επίπτωση μεγέθους κρυστάλλου.....	48
2. Ασβεστοποίηση Ανθρακικών Υλικών.....	51
2.1 Ιστορική αναδρομή.....	52
2.2 Θεωρία της ασβεστοποίησης.....	53
2.2.1 Γενικές πληροφορίες.....	53
2.2.2 Συνθήκες ασβεστοποίησης.....	54

2.2.3. Θερμοκρασία διάσπασης.....	55
2.2.4 Καταναλισκόμενη θερμότητα.....	58
2.2.5 Ρυθμός θέρμανσης.....	58
2.2.6 Ρυθμός ασβεστοποίησης.....	59
2.2.7 Θερμοκρασία.....	61
2.2.8 Σύγκριση θερμοκρασιών ασβεστοποίησης	61
2.2.9 Αλλαγή δομής κατά τη θέρμανση και προθέρμανση.....	62
2.3 Βιομηχανική παραγωγή ασβεστη.....	63
2.3.1 Καμίνια με συνεχή λειτουργία.....	64
2.4 Μεταφορά – Εμπόριο.....	70
2.5 Ποιότητα και είδος καυσίμου στην ασβεστοποίηση.....	70
3. Άσβηστος Ασβέστης (CaO).....	72
3.1 Ορολογία ασβέστη.....	73
3.2 Τύποι ασβέστη.....	75
3.2.1 Μη-υδραυλικές άσβεστοι.....	75
3.2.2 Υδραυλικές άσβεστοι.....	75
3.3. Εφαρμογές ασβέστη στη δομική.....	78
3.3.1 Ταξινόμηση.....	78
3.3.2 Χημικές απαιτήσεις.....	79
3.4 Συστολή.....	79
3.5 Πορώδες και πυκνότητα.....	81
3.6. Δραστηκότητα.....	85
3.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου σβησμένου ασβέστη.....	85
3.7.1 Περιεκτικότητα σε MgO.....	86
3.7.2 Πορώδες.....	86

3.7.3 Προσμίξεις.....	86
3.7.4 Ποσότητα του νερού.....	87
3.7.5 Ποιότητα του νερού.....	87
3.7.6 Θερμοκρασία.....	87
3.7.7 Ανάδευση.....	88
3.7.8 Γήρανση.....	88
3.7.9 Υπερέψηση-Ειδική Επιφάνεια.....	88
4. Σβησμένος Ασβέστης (Ca(OH)₂).....	90
4.1 Ενυδάτωση των ασβεστοποιημένων ανθρακικών υλικών.....	91
4.2 Το σβύσιμο της ασβέστου.....	92
4.3 Τύποι υδρασβέστου.....	92
4.3.1 Η υδράσβεστος σε σκόνη.....	92
4.3.2 Η υδράσβεστος σε πολτό.....	93
4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες της υδρασβέστου.....	97
4.4.1 Τύπος ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε για την αρχική έψηση.....	98
4.4.2 Διεργασία έψησης.....	98
4.4.3 Θερμοκρασία ενυδάτωσης.....	98
4.4.4 Αναλογία νερού/ασβέστη κατά την ενυδάτωση.....	98
4.4.5 Βαθμός ανάδευσης κατά την ενυδάτωση.....	99
4.4.6 Ιξώδες ασβεστοπολτού.....	99
4.4.7 Χρόνος ενυδάτωσης.....	99
4.4.8 Θερμοκρασία του νερού.....	100
4.5 Ενανθράκωση του ασβέστη.....	100
4.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ενανθράκωση.....	101
4.6 Ο ρόλος του νερού στην ποιότητα της παραγόμενης υδρασβέστου.....	103
4.6.1 Χλωριόντα.....	103

4.6.2 Θεικά ιόντα.....	103
4.6.3 Διαλελυμένα και αιωρούμενα στερεά.....	104
5. Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής – Τοποθέτηση του Προβλήματος.....	105
5.1 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής.....	106
5.2 Τοποθέτηση του προβλήματος.....	106
5.3 Πρωτοτυπία διδακτορικής διατριβής.....	107
6. Δομή του Πειραματικού Μέρους.....	110
7. Δειγματοληψία Ανθρακικών Πετρωμάτων.....	114
7.1 Αντιπροσωπευτικότητα της δειγματοληψίας.....	115
7.2 Γεωγραφική κατανομή των περιοχών δειγματοληψίας.....	116
7.3 Γεωλογικά στοιχεία περιοχών δειγματοληψίας.....	119
8. Περιγραφή Πειραματικών Μεθοδολογιών.....	123
8.1 Πειραματικές μεθοδολογίες του κεφαλαίου 9: Μελέτη και χαρακτηρισμός ανθρακικών πετρωμάτων.....	124
8.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα.....	124
8.1.2 Χημική ανάλυση με την μέθοδο ICP.....	125
8.1.2.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (AES).....	125
8.1.2.1.1 Αρχή Λειτουργίας & Οργανολογία ICP-AES.....	126
8.1.2.1.2 Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων.....	127
8.1.2.2 Χημικές Αναλύσεις.....	127
8.1.3 Χημικός προσδιορισμός του οργανικού υλικού και του αδιάλυτου υπολείμματος.....	127
8.1.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-ray Diffraction - XRD).....	128
8.1.4.1 Προσδιορισμός ορυκτών φάσεων του ακατέργαστου πετρώματος και του αδιάλυτου υπολείμματος.....	128

8.1.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM).....	129
8.1.6 Πετρογραφικό μικροσκόπιο.....	130
8.1.7 Φασματοσκοπία Raman για τον προσδιορισμό ορυκτών φάσεων.....	131
8.1.7.1 Συνθήκες λειτουργίας.....	131
8.1.7.2 Μέθοδος επεξεργασίας διαγραμμάτων Raman.....	132
8.1.7.3 Μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης.....	132
8.1.7.4 Παράμετροι Raman που μετρήθηκαν.....	133
8.1.8 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DTA – DSC.....	134
8.1.8.1 Αρχές λειτουργίας Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis - TGA).....	134
8.1.8.2 Αρχές λειτουργίας Διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Differential Thermal Analysis – DTA).....	134
8.1.8.3 Αρχές λειτουργίας Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC).....	135
8.1.8.4 Οργανολογία TG-DTA και TG-DTA/DSC.....	135
8.1.8.5 Αναλύσεις.....	135
8.1.9 Ποροσιμετρία.....	135
8.1.9.1 Υδραργύρου.....	135
8.1.9.2 Ποροσιμετρία με προσρόφηση αζώτου - Ειδική επιφάνεια.....	136
8.1.10 Ειδικό βάρος ανθρακικών πετρωμάτων.....	137
8.2 Πειραματικές μεθοδολογίες του κεφαλαίου 11: Μελέτη και χαρακτηρισμός των προκυπτουσών ποιοτήτων ασβέστη.....	138
8.2.1 Χημική ανάλυση ασβέστη.....	138
8.2.1.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	138
8.2.1.1.1 Αρχή Λειτουργίας & Οργανολογία AAS.....	138

8.2.1.1.2 Χημικές Αναλύσεις.....	140
8.2.1.1.3 Χημικός προσδιορισμός επί μέρους συστατικών.....	140
8.2.1.1.4 Προσδιορισμός διαθέσιμου CaO.....	142
8.2.2 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DSC.....	142
9. Χαρακτηρισμός Ανθρακικών Πετρωμάτων.....	143
9.1 Πετρογραφικό μικροσκόπιο.....	144
9.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Χημικές αναλύσεις ορυκτών.....	157
9.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).....	167
9.3.1 Ασβεστόλιθοι.....	167
9.3.2 Μάρμαρα.....	168
9.4 Χημική ανάλυση.....	169
9.5 Αδιάλυτο υπόλειμμα-οργανικό υλικό.....	170
9.6 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	172
9.7 Ποροσιμετρία.....	174
9.7.1 Ποροσιμετρία υδραργύρου.....	174
9.7.2 Ποροσιμετρία με προσρόφηση αζώτου.....	174
9.8 Θερμική ανάλυση με τις μεθόδους TG και DTA.....	175
9.9 Ειδικό βάρος.....	177
9.10 Συνολικός πίνακας με την ταυτότητα των δειγμάτων.....	178
10. Έψηση Ανθρακικών Πετρωμάτων και Παραγωγή Ασβέστη....	180
10.1 Συνθήκες έψησης – Κριτήρια.....	181
10.2 Περιγραφή πειραματικής ασβεστοποίησης.....	182
10.3 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις.....	186
11. Χαρακτηρισμός Άσβηστου Ασβέστη.....	188
11.1 Χημική ανάλυση.....	189

11.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).....	191
11.3 Διαθέσιμο CaO.....	194
11.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	195
11.5 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	201
11.6 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DSC.....	203
11.7 Ποροσιμετρία αζώτου.....	205
11.8 Συνοπτικός πίνακας ταυτότητας δειγμάτων ασβέστη.....	207
12. Από τον Ασβέστη στην Υδράσβεστο.....	209
12.1 Πειραματική διάταξη.....	210
12.2 Πειραματική διαδικασία.....	212
12.3 Μεθοδολογίες ποσοτικού προσδιορισμού δραστικότητας.....	215
12.4 Πειράματα δραστικότητας.....	216
12.4.1 Πειράματα με απιονισμένο νερό.....	216
12.4.1.1 Παράδειγμα σχολιασμού δραστικότητας Ca- και Mg- πλούσιου ασβέστη.....	217
12.4.1.2 Διαγράμματα Θερμοκρασίας – Χρόνου.....	219
12.4.1.3 Διαγράμματα Δραστικότητας.....	221
12.4.1.4 Κριτική επί των αποτελεσμάτων δραστικότητας.....	223
12.4.2 Πειράματα δραστικότητας (με μίγματα νερών).....	224
12.4.2.1 Αποτελέσματα νερών.....	224
12.4.2.2 Δραστικότητα.....	225
12.5 Ρόλος του νερού κατά τη διαδικασία παραγωγής ασβέστη.....	227
12.5.1 Ρόλος των μιγμάτων νερών.....	227
12.5.2. Ρόλος των φυσικών νερών.....	228
12.6 Συνολικός πίνακας δραστικότητας όλων των δειγμάτων.....	232

13. Συζήτηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων.....	234
13.1 Συσχέτιση ιδιοτήτων.....	235
13.1.1 Ανθρακικό υλικό – Ασβέστης.....	235
13.1.1.1 Μέσο Μέγεθος κόκκων ανθρακικού υλικού – Δραστικότητα ασβέστη.....	235
13.1.1.2 Ποσοστό MgO ανθρακικού υλικού – Δραστικότητα ασβέστη.....	236
13.1.1.3 Ειδικό βάρος ανθρακικού υλικού – Δραστικότητα ασβέστη.....	237
13.1.2 Ασβέστης – Ασβέστης.....	238
13.1.2.1 Ποσοστό CaO+MgO ασβέστη – Δραστικότητα ασβέστη.....	238
13.1.2.2 Ποσοστό διαθέσιμου CaO ασβέστη – Δραστικότητα ασβέστη.....	239
13.1.2.3 BET ασβέστη – Δραστικότητα ασβέστη.....	240
13.2 Μοντέλο δημιουργίας και εξέλιξης ασβέστη.....	241
13.2.1 Χαρακτηριστικά Δραστικότητας.....	243
13.2.2 Μηχανισμός Ενυδάτωσης.....	246
13.3 Ποιότητα και κριτήρια καταλληλότητας.....	249
13.4 Στατιστικό Μοντέλο καταλληλότητας ανθρακικών πετρωμάτων.....	253
13.4.1 Διακριτική ανάλυση (Discriminant Analysis).....	254
13.4.2 Ταξινόμηση ακατέργαστου πετρώματος.....	256
13.4.2.1 Ταξινόμηση με κανονικοποιημένους συντελεστές.....	257
13.4.2.2 Ταξινόμηση κεντροειδών.....	257
13.4.3 Ταξινόμηση ομάδων ποιότητας.....	259
13.4.3.1 Ταξινόμηση με κανονικοποιημένους συντελεστές.....	259
13.4.3.2 Ταξινόμηση κεντροειδών.....	260
13.5 Χρήσεις στην Ελλάδα.....	261
13.6 Καταλληλότητα δείγματος.....	263
14. Συμπεράσματα.....	264

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	268
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	278
Παράρτημα Α: Διαγράμματα Ακτίνων – Χ.....	281
Παράρτημα Β: Φάσματα RAMAN.....	344
Παράρτημα Γ: Ποροσιμετρία.....	373
Παράρτημα Δ: Θερμική Ανάλυση	416
Παράρτημα Ε: Διαγράμματα Δραστικότητας.....	437

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετώνται τα φυσικά, ιστολογικά και χημικά χαρακτηριστικά του ασβέστη και των αρχικών υλών από τις οποίες προήλθε.

Η στρατηγική προσέγγιση κι επίλυση στη συνέχεια του θέματος βασίστηκε: (1) Στη συλλογή κατά το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικών δειγμάτων ανθρακικών πετρωμάτων τα οποία διαφοροποιούνται στα βασικά δομικά τους χαρακτηριστικά. Προς τούτο μελετήθηκαν 11 δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων, 7 ασβεστολίθων και 4 μαρμάρων. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από λατομεία του Ελληνικού χώρου που καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επικράτειας. (2) Στο χαρακτηρισμό των δειγμάτων αυτών με όλες τις διαθέσιμες μεθοδολογίες. (3) Στην έψηση σε επιλεγμένες θερμοκρασίες και συνθήκες των δειγμάτων αυτών. (4) Στο χαρακτηρισμό με διασταύρωση πολλών τεχνικών των δειγμάτων ασβέστη που προέκυψαν στις διάφορες συνθήκες έψησης. (5) Στη συγκριτική μελέτη των ασβεστών με βασικό κριτήριο τη δραστικότητα τους και για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκε διάταξη θερμοδομέτρου που βασίστηκε στο ευρωπαϊκό πρότυπο μεθόδων εξέτασης του δομικού ασβέστη EN – 459:2:2010. (6) Στη συγκριτική αξιολόγηση των δεδομένων από τα στάδια (2) έως (5).

Για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό των ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστόλιθοι, μάρμαρα) χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι: κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα, χημική ανάλυση με τη μέθοδο ICP και κλασσικές υγρές μεθόδους, οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων-X, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φασματοσκοπία Raman, θερμική ανάλυση με τη μέθοδο TG – DTA, ποροσιμετρία και προσδιορισμός ειδικού βάρους.

Ειδικότερα για την ποσοτική ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. χρησιμοποιήθηκαν τόσο η μέθοδος της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, φάσματος εκπομπής καθώς και κλασσικές υγροχημικές μέθοδοι. Η μελέτη της μικροδομής, του είδους, της σχέσης και της χημικής σύστασης των ορυκτολογικών συστατικών έγινε σε λεπτές στιλπνές τομές με πετρογραφικό μικροσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ακολούθως, το υλικό μελετήθηκε με τη βοήθεια της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X όπου και προσδιορίστηκε οι ορυκτολικές φάσεις τόσο στην πρώτη ύλη όσο και στο αδιάλυτο υπόλειμμα. Η φασματοσκοπία Raman, ως μία μη-καταστρεπτική μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε για τον γρήγορο προσδιορισμό

των φάσεων ασβεστίτη και δολομίτη. Το τελευταίο δεν ήταν δυνατό να γίνει με τη χρήση απλού πετρογραφικού μικροσκοπίου. Η θερμική ανάλυση ήρθε σε συμφωνία με τα στοιχεία των χημικών αναλύσεων. Τέλος, προσδιορίστηκε το ειδικό βάρος των ανθρακικών πετρωμάτων με τη μέθοδο της ανάρτησης δείγματος, και συνδέθηκε με την παρουσία των διαφορετικών κύριων ορυκτών, ασβεστίτης και δολομίτης.

Για τη μελέτη του παραγόμενου ασβέστη χρησιμοποιήθηκαν προσδιορισμοί στοιχείων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης καθώς και κλασσικές υγροχημικές μέθοδοι. Επιπλέον εφαρμόστηκαν περιθλασιμετρία ακτίνων-X, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φασματοσκοπία Raman, θερμική ανάλυση με τη μέθοδο DTA – DSC και ποροσιμετρία (αζώτου).

Ο προσδιορισμός των δειγμάτων ασβέστη έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, καθώς και κλασσικές υγροχημικές μεθόδους με επιδίωξη την ποσοτική ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, και του ελεύθερου CaO. Η μελέτη της μικροδομής, του είδους, της σχέσης και της καθαρότητας του ασβέστη έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επιπρόσθετα, ο ασβέστης μελετήθηκε με τη βοήθεια της περιθλασιμετρία ακτίνων-X όπου και προσδιορίστηκε η παρουσία ανθρακικού υλικού στη μάζα του ασβέστη. Η φασματοσκοπία Raman, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ψημένου και άψητου υλικού από το εξωτερικό και εσωτερικό τμήμα αντίστοιχα του ασβέστη. Το τελευταίο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας Raman, ως τρόπος ελέγχου της ποιότητας έψησης. Η θερμική ανάλυση έδειξε τις δομικές μετατροπές που υπόκειται το υλικό με αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι χαρακτηριστικό ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η απώλεια μάζας είναι μικρότερη καθώς διαφεύγουν πτητικά συστατικά με αύξηση της. Η μέθοδος προσδιορισμού του πορώδους με την ποροσιμετρία αζώτου έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα πορώδους και ειδικής επιφάνειας.

Η δραστικότητα που αποτελεί και τη βασική παράμετρο της εργασίας, ως μέτρο της ποιότητας του ασβέστη μελετήθηκε εφαρμόζοντας τρεις μεθοδολογίες, που με λεπτομέρειες αναπτύσσονται στο οικείο κεφάλαιο.

Από τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μεθόδων, καθορίστηκε αρχικά ότι η δραστικότητα του σβησμένου ασβέστη είναι το κύριο μέτρο που σχετίζεται με την καταλληλότητα ενός ανθρακικού πετρώματος. Τα περισσότερα δραστικά

δείγματα ήταν αυτά που περιείχαν περισσότερο ασβέστιο. Επιπρόσθετα, η παρουσία του μαγνησίου σκληραίνει το δείγμα, λόγω της πρώιμης διάσπασης του $MgCO_3$. Αυτό οδηγεί στην αδρανοποίηση λόγω υπερέψησης του MgO που ξεκινά από τους $900\text{ }^\circ C$ και ολοκληρώνεται, όντας ανενεργό, στους $1200\text{ }^\circ C$. Επίσης ο τρόπος ενυδάτωσης του ασβέστη γίνεται σε 5 στάδια. Από αυτά, το στάδιο της επιτάχυνσης παρατηρείται μόνο στα δείγματα που είναι πλούσια σε Mg εξαιτίας της καθυστερημένης ενυδάτωσης του MgO σε σχέση με το CaO .

Ο ρόλος του νερού κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης του ασβέστη έδειξε ότι δεν υπάρχει σχέση μεταξύ της δραστηριότητας ή του ρυθμού ενυδάτωσης του ασβέστη, και των ανιόντων που περιέχει το προστιθέμενο νερό. Η επίδραση των ιόντων χλωρίου στο ρυθμό δραστηριότητας είναι πάντα θετική, ανεξάρτητα από τη χημική σύσταση του ασβέστη. Αυτό είναι σύμφωνο και με βιβλιογραφικά δεδομένα. Μία σχετικώς αρνητική συσχέτιση των θεικών με το ρυθμό δραστηριότητας έδειξε ότι αυτά επιβραδύνουν τη διαδικασία ενυδάτωσης. Συνολικά, συνίσταται η διαδικασία ενυδάτωσης του ασβέστη με νερό ποιότητας εκείνης που κυμαίνεται στα όρια αλατότητας $2600\text{ }\mu S/cm$.

Ο κύριος στόχος της παρούσας διατριβής, η ανάπτυξη δηλαδή ενός μοντέλου καταλληλότητας των ανθρακικών πετρωμάτων για παραγωγή καλής ποιότητας δομικού ασβέστη, επετεύχθη με την δημιουργία ενός πολυπαραγοντικού, τεσσαράρων πεδίων, μοντέλου. Τα πεδία αυτά ονομάστηκαν ως «κατάλληλο», «ακατάλληλο», «μερικώς κατάλληλο» και «μερικώς ακατάλληλο». Το πεδίο «κατάλληλο» αντιπροσωπεύεται από τα δείγματα που συνδυάζουν τις χαμηλότερες τιμές μαγνησίου και υψηλότερες τιμές δραστηριότητας. Το πεδίο «ακατάλληλο» αντιπροσωπεύεται από τα δείγματα που συνδυάζουν τις υψηλότερες τιμές μαγνησίου και τις χαμηλότερες τιμές δραστηριότητας.

Τα δείγματα που είναι πλούσια σε ασβέστιο έχουν υψηλότερη δραστηριότητα σε σχέση με τα δείγματα που είναι πλούσια σε μαγνήσιο, για την ίδια θερμοκρασία έψησης. Οι υψηλότερες τιμές δραστηριότητας παρατηρήθηκαν στη θερμοκρασία των $1050\text{ }^\circ C$, που χαρακτηρίζεται και ως βέλτιστη θερμοκρασία έψησης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες διαπιστώθηκε η παρουσία άψητου υλικού με αποτέλεσμα η έψηση να χαρακτηρίζεται ως ατελής. Η δραστηριότητα ελέγχεται σε μεγαλύτερο βαθμό από παράγοντες κινητικής και μηχανικής και σε μικρότερο από την ειδική επιφάνεια και τη σύσταση.

Η ανάπτυξη του μοντέλου αυτού διευκολύνει το εργοστάσιο ασβέστη καθώς ένα άγνωστο ανθρακικό πέτρωμα, μπορεί να χαρακτηριστεί επαρκώς ως κατάλληλο ή όχι, για παραγωγή καλής ποιότητας ασβέστη, με δεδομένα από πετρογραφικό μικροσκόπιο, χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης.

ABSTRACT

In the present thesis we studied the physical, chemical and histological characteristics of carbonate rocks and the resulted lime. We studied 11 samples of carbonate rocks, 7 limestones and 4 marbles. The studied samples were collected from quarries that cover much of Greece.

The methodological approach of the Thesis topic based upon the: (1) Collection of representative carbonate rocks with different textural characteristics. (2) Characterizing the raw materials applying the available methods. (3) Calcination at selected temperatures and conditions. (4) Characterizing the produced lime using disciplinary analytical techniques at different calcination conditions. (5) Comparative study of lime reactivity; due to that we developed a self-constructive calorimeter using the EN EN – 459:2:2010. (6) Comparative evaluation of data (2) – (5).

The carbonate rocks (limestones, marbles) were studied using the following methods: granulometry analysis, chemical analysis using ICP and conventional wet methods, optical microscopy, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy, Raman Spectroscopy, thermal analysis using the method of TG - DTA, porosimetry and determination of specific gravity.

In particular quantitative analysis of major and trace elements in the carbonate rocks was carried out using the method of atomic absorption and emission spectroscopy along with classical wet methods. The study of the microstructure and mineral chemistry was done in thin sections using petrographic microscope and scanning electron microscope. Subsequently, the material was studied by means of X-ray diffractometry. The XRD method was used to determine the mineral phases in the raw material and the insoluble residue. Further, Raman Spectroscopy, a non-destructive method, used for a quick determination of calcite and dolomite; the latter was not possible using single optical microscopy. The thermal analysis results was in accordance with chemistry data. The porosimetry method, due to the very small pore size of carbonate rocks, did not gave satisfactory results. Determination of the specific weight of the carbonate rocks was linked with the presence of calcite and dolomite.

The produced lime was studied using the the following methods: chemical analysis using ICP and conventional wet methods, X-ray diffractometry, scanning

electron microscopy, Raman Spectroscopy, thermal analysis method using DTA - DSC and porosimetry (nitrogen absorption).

In particular quantitative analysis of major and trace elements and free CaO in the lime was carried out using the method of atomic absorption and emission spectroscopy along with classical wet methods. Microstructural relationships and purity of lime was done by scanning electron microscopy. Furthermore, XRD method was applied to verify the quality of carbonation. Raman Spectroscopy, used for determination of burned and unburned material located at the outer and inner portion of lime, respectively. The latter is an important advantage of Raman Spectroscopy, as a fast and accurate control of the carbonation quality. The thermal analysis revealed the structural modifications subjected the lime with increasing temperature. Porosimetry, by mean of nitrogen absorption gave excellent results of porosity and specific surface area.

The reactivity, as a measure of quality of lime, was studied by applying three methodologies. The first methodology following the standard EN459-2: 2001 requires the determination of the maximum temperature in the water-lime system. Then the reactivity is equal to the temperature that is given by $80\% \cdot T_{\text{maximum}} + 20\% \cdot T_{\text{initial}}$. The second methodology requires the reactivity calculation as the difference of the maximum water temperature from the value of the initial one. The third methodology calculated based on the RDIN parameter. Accordingly, the reactivity is distinguished in three groups: $RDIN > 30$ very active lime, $10 < RDIN < 30$ active lime and $RDIN < 10$ inactive lime.

From the results of the above methods, it was initially determined that the reactivity of quicklime constitute the main measure of the suitability of a carbonate rock. The most active samples, were those containing higher calcium contents. Additionally, the presence of magnesium hardens the sample, due to the early breakup of $MgCO_3$. This leads to inactivation of MgO starting at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ and ending up at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, as inactive quicklime. Further, hydration process of lime is characterized by 5 stages. An exception occur in the Mg-rich samples, in which observed the acceleration stage due to delayed hydration of MgO relative to CaO.

Herein, a systematic study, weighed the role of the natural waters on the reactivity and slaking rate on laboratory-produced lime. The role of water, during the

hydration of lime, showed no relationship between the reactivity or the hydration rate of the lime, and the anions contained in the added water. Comparing the physicochemical properties of limestone products with the natural waters chemistry (for the range of light brackish region $<2600 \mu\text{S}/\text{cm}$), only the chloride concentrations influence considerably the quicklime hydration reaction. This is consistent with literature data. A relatively negative correlation of sulfates with the reactivity rate showed a trend of retardancy during the hydration process. Overall, the process consists of lime hydration water quality that the range limits salinity $2600 \text{ mS} / \text{cm}$.

The main objective of the present thesis, was to develop a suitability model for carbonate rocks aim to predict the production of good “building lime” quality. This was achieved by creating a multi-functional, four-fields model. These fields denoted as "appropriate", "inappropriate", "partially appropriate" and "partially inappropriate". The scope of "appropriate" is represented by the samples that combine lower magnesium and higher reactivity values. The field "inappropriate" is represented by the samples that combine higher magnesium and lower reactivity values.

The Ca-rich samples exhibit higher reactivity values compared to the Mg-rich ones, for the same calcination temperature. The highest reactivity values observed at $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$, due to that represent the optimum calcination temperature. At low temperatures, un-burned material signifies that the calcination process was incomplete. Factors other than the surface area and composition are crucial for the tuning of reactivity in quicklime, for example kinetics and mechanistic aspects.

The development of this model facilitates the lime factory to characterize an unknown carbonate rock in order to efficiently produce good quality lime. The necessary data include those from petrographic microscope, chemical and mineralogical analyses.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΣΒΗΣΤΟΣ ΑΣΒΕΣΤΗΣ (CaO)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΒΗΣΜΕΝΟΣ ΑΣΒΕΣΤΗΣ (Ca(OH)₂)

Κεφ. 1

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται εκτενώς ο ασβεστόλιθος τόσο ως ιζηματογενές όσο και ως μεταμορφωμένο πέτρωμα (μάρμαρο), ως πρώτη ύλη στην ασβεστοβιομηχανία. Σκοπός αυτού του κεφαλαίου επίσης είναι η εισαγωγή στην έννοια της ασβεστοποίησης, συσχετίζοντας τις ιδιότητες της πρώτης ύλης με τον παραγόμενο ασβέστη.

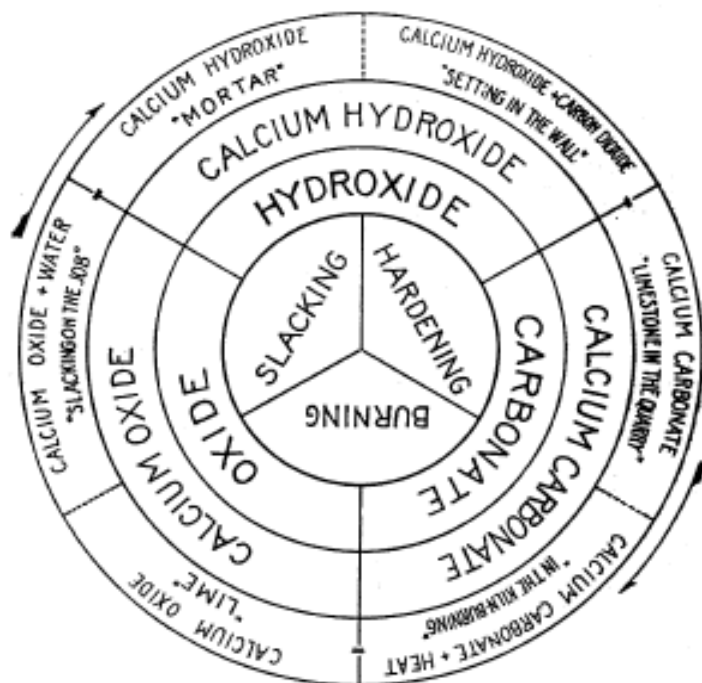
1.1 Ανθρακικά πετρώματα - Υλικά παραγωγής ασβέστη

Τα ανθρακικά πετρώματα περιλαμβάνουν τους ασβεστόλιθους, δολομίτες και τα μάρμαρα (Δούτσος 2000, Καντηράνης 2000α). 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 σιλλιπασμάτων, χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά, αδρανή υλικά, γεωργικά λιπάσματα κ.α. (Wenderhorst 1981, Spiropoulos 1985).

Ο ασβέστης προέρχεται από την ασβεστοποίηση (πύρωση) υλικών που κατεξοχήν αποτελούνται από ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) κι ακολούθως από την ενυδάτωση των προϊόντων ασβεστοποίησης (Boynton 1966, Eckel 1928, Holmes and Wingate 1997). Το πιο σύνηθες ανθρακικό πέτρωμα είναι ο ασβεστόλιθος. Απαντά σε διάφορες μορφές στη φύση. Μερικοί από τους πιο συνηθισμένους τύπους ανθρακικών πετρωμάτων είναι το μάρμαρο, ο τραβερτίνης, η κιμωλία, η μάργα κ.α. (Boynton 1966, Davey 1961, Eckel 1928). Ο κύκλος των επιφερούμενων αλλαγών σε ένα υλικό που είναι πλούσιο σε ανθρακικό ασβέστιο, από την αρχική έψησή μέχρι την ενυδάτωση και τη σκλήρυνση του δίνεται στο σχήμα 1.1.

Το μάρμαρο αποτελεί την πιο πυκνή μορφή του υλικού αυτού και σχηματίζεται σε μεγάλο βάθος στο υλικό της γης ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της μεταμόρφωσης (Boynton 1966, Holmes and Wingate 1997). Εμφανίζονται πολλοί διαφορετικοί τύποι μαρμάρων, με διαφορετικά χρώματα, ανάλογα με τις προσμίξεις, καθαρότητα, σύσταση, δομή (Boynton 1966, Holmes and Wingate 1997). Ο τραβερτίνης αποτελεί επίσης μία συμπαγή μορφή ανθρακικού πετρώματος και σχηματίζεται από την χημική εναπόθεση ανθρακικού ασβεστίου σε περιοχές θερμών πηγών (π.χ. Pamukkale στην περιοχή Ντενιζλί, νοτιοδυτική Τουρκία)(Boynton 1966, Holmes and Wingate 1997). Η κιμωλία σχηματίζεται σε περιβάλλον ρηχών νερών, όπως είναι οι λίμνες, και μπορεί να περιέχει θραύσματα κελυφών, ή ασβεστούχες άλγες (Holmes and Wingate 1997). Αποτελεί ένα λεπτόκοκκο, εύθρυπτο και

ιδιαίτερος μαλακό πέτρωμα (Boynton 1966). Η μάργα είναι ένα ανθρακούχο πέτρωμα που περιέχει μεγάλα ποσοστά αργιλικών ορυκτών και άμμου (Boynton 1966).



Σχήμα 1.1. Ο κύκλος των αλλαγών κατά το ψήσιμο, ενυδάτωση και σκλήρυνση του ανθρακικού υλικού.

1.2 Ασβεστόλιθος

1.2.1 Ορυκτολογία ασβεστόλιθων

Οι ασβεστόλιθοι αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη (CaCO_3) και μαγνησίτη (MgCO_3) (Boynton 1966, Holmes and Wingate 1997). Εμφανίζονται με τέσσερις διαφορετικούς ορυκτολογικούς τύπους που είναι ο ασβεστίτης, ο αραγωνίτης (CaCO_3), ο μαγνησίτης και ο δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). 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 FeCO_3 , μαγνησίτης MgCO_3 , και ανκερίτης $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$. Ο δολομίτης που ανήκει στα ανθρακικά πετρώματα, αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη (CaCO_3) και δολομίτη ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$).

Είναι ιδιαίτερος δύσκολο να βρεθεί ο ασβεστόλιθος στην απόλυτα καθαρή μορφή του αποτελούμενος μόνο από ασβεστίτη. Συνήθως εμφανίζονται σε διάφορα ποσοστά, «ακαθαρσίες» όπως είναι: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , θείο, φωσφορικά κα (Boynnton 1966, Davey 1961, Eckel 1928). Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν κι επηρεάζουν την ποιότητα και τις ιδιότητες του παραγόμενου ασβέστη είναι οι διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές και η σύσταση του αρχικού ανθρακούχου υλικού (Boynnton 1966, Holmes and Wingate 1997).

Οι όροι ασβεστόλιθος, δολομίτης και δολομιτικός ασβεστόλιθος χρησιμοποιούνται σπάνια στο εμπόριο, γιατί σε πολλές χρήσεις η διάκριση 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).

Οι ασβεστόλιθοι, με βάση την ορυκτολογική τους σύστασή, διακρίνονται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες: (α) υψηλοί σε ασβέστιο ασβεστόλιθοι, με ποσοστό CaCO_3 που κυμαίνεται από 95 έως 100%, (β) μαγνησιούχοι ασβεστόλιθοι με ποσοστό MgCO_3 που κυμαίνεται από 5 έως 35% και (γ) δολομιτικοί ασβεστόλιθοι με ποσοστό MgCO_3 που κυμαίνεται από 35 έως 46%. Στην ύπαιθρο πολλές φορές ξεχωρίζουν δύσκολα τα ανθρακικά ορυκτά μεταξύ τους γιατί έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες. Ο βαθμός διαλυτότητας στο αραιό υδροχλωρικό οξύ είναι η πιο χρήσιμη μέθοδος αναγνώρισής τους. Ο ασβεστίτης είναι σημαντικά πιο διαλυτός στο υδροχλωρικό οξύ απ' ότι ο δολομίτης. Εάν προσβληθεί 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.

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.

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. Η πράσινη έως γκρι απόχρωση στους ασβεστόλιθους είναι ενδεικτική της παρουσίας

οξειδίων του σιδήρου. Όταν οι οξειδωτικές συνθήκες είναι έντονες, τα χρώματα μεταβάλλονται σε κίτρινα, καστανά ή κόκκινα.

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.

Τα αργιλικά ορυκτά, κυρίως καολινίτης, ιλλίτης, γλωρίτης και σμεκτίτης αποτελούν την πλέον συνήθη πρόσμιξη στα ανθρακικά πετρώματα. 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.

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.

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.

1.2.2 Προέλευση ασβεστόλιθων

Μία άλλη διάκριση των ασβεστολίθων βασίζεται στην προέλευσή τους (Wingate 1985). Διακρίνονται σε ασβεστόλιθους (α) βιογενούς και (β) χημικής προέλευσης. Οι βιογενείς ασβεστόλιθοι απαντούν στη φύση σε περιοχές όπως οι λίμνες, οι θάλασσες, οι ωκεανοί στις οποίες συσσωρεύονται κελύφη, πλούσια σε ανθρακικό ασβέστιο, αποθνησκόντων μικροοργανισμών. Παράδειγμα ασβεστολίθων οργανικής προέλευσης αποτελούν η κιμωλία και οι απολιθωματοφόροι

ασβεστόλιθοι (Wingate 1985). Οι ασβεστόλιθοι χημικής προέλευσης σχηματίζονται εξαιτίας των αντιδράσεων εναπόθεσης ασβεστίου με τα ανθρακικά ιόντα.

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. Οι ασβεστόλιθοι 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 είτε 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).

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 απολιθώμα 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.

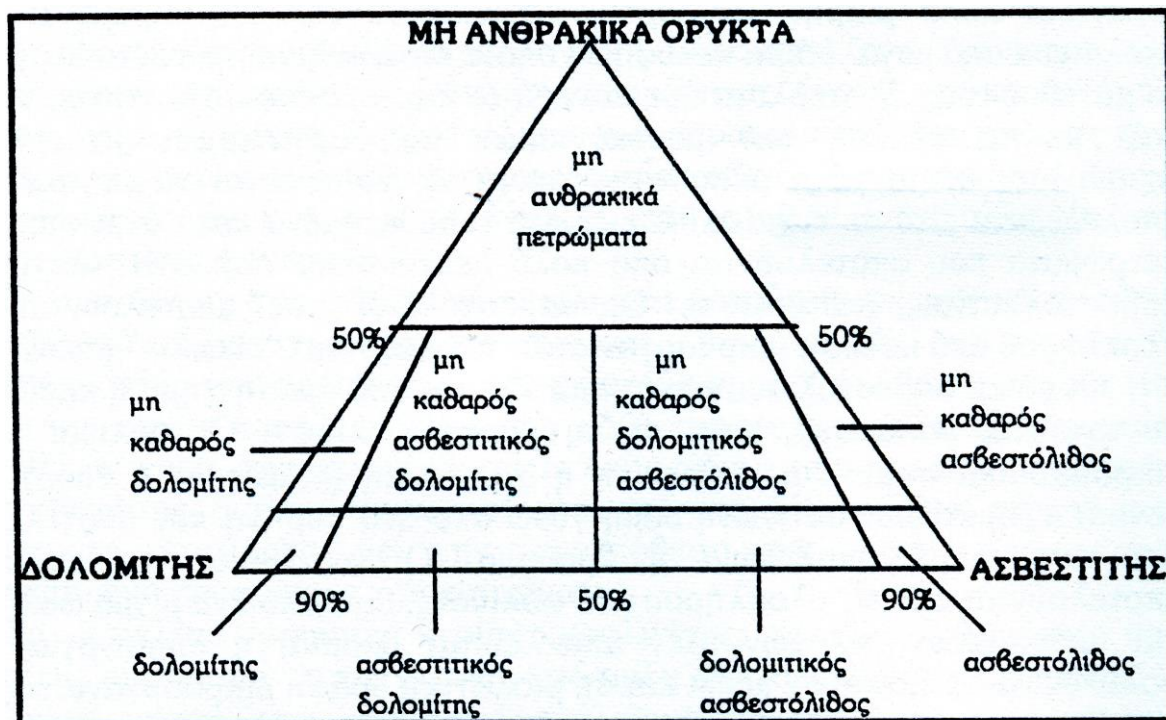
Σε ορισμένες περιοχές, οργανισμοί όπως τα κοράλλια έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν ανθεκτικούς υφάλους χρησιμοποιώντας το ανθρακικό ασβέστιο που παραλαμβάνουν από το νερό.

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.

1.2.3 Ταξινόμηση ασβεστόλιθων

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 (Θεοδωρίκας 1996, Κατερινόπουλος και Σταματάκης 1995, Τσιραμπίδης 2002, 2005). 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 με βάση τα ορυκτολογικά συστατικά φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικ. 1.1):



Εικόνα 1.1. Διάγραμμα ορυκτολογικής ταξινόμησης ανθρακικών πετρωμάτων.

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 (Πίν. 1.1):

Πίνακας 1.1. Χημική ταξινόμηση ανθρακικών πετρωμάτων.

CaCO ₃ > 97 %	Ασβεστόλιθος με υπέρ – υψηλή περιεκτικότητα σε Ca
CaCO ₃ > 95 %	Ασβεστόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε Ca
CaCO ₃ + MgCO ₃ > 95 %	Ανθρακικό πέτρωμα υψηλής καθαρότητας
MgCO ₃ > 43 %	Δολομίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg

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.

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από κόκκους ασβεστίτη μεγέθους άμμου έως μεσόκοκκης ιλύος και λεπτοκρυσταλλικής μάζας μεγέθους κόκκων αργίλου. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθούν οι ταξινομήσεις του Folk (1959) και του Dunham (1962).

Ο Folk (1959) παρατήρησε, ότι τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από τρία συστατικά:





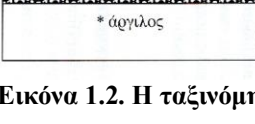
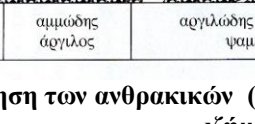
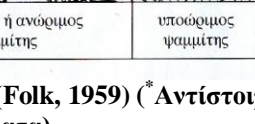
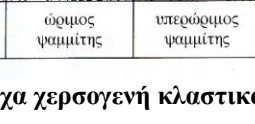
- Ευδιάκριτα αλλοχημικά (allochems) ανθρακικά συστατικά που περιλαμβάνουν τεμάχια π.χ. σφαιρίδια, ωολίθους, βιοκλάστες και ενδοκλάστες.
- Μικροκρυσταλλική ασβεστιτική ύλη ή μικριτική.

- 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. Στο εικόνα 1.2 και στον πίνακα 1.2 εμφανίζονται οι πετρογραφικοί τύποι των ανθρακικών πετρωμάτων κατά Folk (1959).

Οι ενδοσπαρίτες και ενδομικρίτες περιέχουν >25% ενδοκλάστες και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα. Οι ωοσπαρίτες και ωομικρίτες περιέχουν <25% ενδοκλάστες, αλλά >25% ωολίθους και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα. 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. Οι σφαιριδιοσπαρίτες και σφαιριδιομικρίτες διαφέρουν από τους βιοσπαρίτες και βιομικρίτες αντίστοιχα μόνο στην αναλογία βιοκλάστες/σφαιρίδια που είναι >1/3.

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 μm. Στον πίνακα 1.3 εμφανίζονται οι πετρογραφικοί τύποι των ανθρακικών πετρωμάτων κατά Dunham (1962).

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		
μικρίτης ή διαμικρίτης	απολιθωμα- τοφόροι μικρίτης	αφαιο- μικρίτης	πυκνο- βιομικρίτης	ασθενώς αποπληνμένοι βιοσπαρίτες	αταξινόμητοι βιοσπαρίτες	καλά ταξινομημένοι βιοσπαρίτες	στρογγυλεμένοι βιοσπαρίτες
							
* άργιλος	αμμώδης άργιλος	αργιλώδης	αργιλώδης ή ανώριμος ψαμμίτης	υποώριμος ψαμμίτης	ώριμος ψαμμίτης	ώριμος ψαμμίτης	υπερώριμος ψαμμίτης

Εικόνα 1.2. Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) (* Αντίστοιχα χερσογενή κλαστικά ιζήματα).

Πίνακας 1.2. Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959).

ογκομετρική σύσταση αλλοχθόνων		> 10% αλλόχθονα		< 10% αλλόχθονα		αδιατάρακτα υφαλογενή πετρώματα	
		σπαρίτης > μικρίτης	μικρίτης > σπαρίτης	1-10% αλλόχθονα			< 1% αλλόχθονα
> 25% ενδοκλαστες		ενδοσπαρίτες	ενδομικρίτες	επιχρυσότερα αλλόχθονα	ενδοκλαστοφόροι μικρίτες	μικρίτες ή δισμικρίτες	
< 25% ενδοκλαστες	> 25% ωόλιθοι	ωοσπαρίτες	ωομικρίτες		ωολιθοφόροι μικρίτες		
	< 25% ωόλιθοι ογκομετρική σχέση: βιοκλαστες / σφαιριδία	>3:1	βιοσπαρίτες		βιομικρίτες		βιοκλαστοφόροι μικρίτες
		1:3-3:1	βιοσφαιριδιο-σπαρίτες		βιοσφαιριδιο-μικρίτες		σφαιριδιοφόροι μικρίτες
>1:3	σφαιριδιο-σπαρίτες	σφαιριδιο-μικρίτες	βιολιθίτες				

Πίνακας 1.3. Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Dunham, 1962).

Ευδιάκριτος αποθετικός ιστός				Αδιάκριτος αποθετικός ιστός	
Αρχικά συστατικά μη συνδεδεμένα μεταξύ τους				αρχικά συστατικά συνδεδεμένα μεταξύ τους	υποδιαίρονται ανάλογα με το φυσικό ιστό ή το βαθμό διαγένεσης
Στηρίζονται με πηλό		Στηρίζονται με κόκκους		Στερεόλιθοι (Boundstones)	Ανθρακικά Κρυσταλλικά Πετρώματα
<10% αλλόχθονα	>10% αλλόχθονα	<10% πηλός	πηλός ≈ 0		
Πηλόλιθοι (Mudstones)	Βακόλιθοι (Wackestones)	Σφρόλιθοι (Packstones)	Κοκκόλιθοι (Grainstones)		

1.2.4 Κατανομή εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων ασβεστόλιθων

Ανθρακικά πετρώματα έχουν αποτεθεί από το Προκάμβριο μέχρι και το πρόσφατο γεωλογικό παρελθόν και αποτελούν το 15% των ιζηματογενών πετρωμάτων. Εκμεταλλεύσιμες αποθέσεις υπάρχουν σε όλες τις ηπείρους, με τεράστια αποθέματα. Για παράδειγμα λατομεία ανθρακικών πετρωμάτων υπάρχουν σε 46 από τις 50 πολιτείες των Η. Π. Α. και σε όλες τις επαρχίες του Καναδά εκτός από μία. Τα αποθέματα σε ανθρακικά πετρώματα προβλέπεται να διαρκέσουν για απεριόριστο χρονικό διάστημα, αν και υψηλής καθαρότητας αποθέσεις μπορεί να παρουσιάσουν μικρή διαθεσιμότητα σε ορισμένες περιοχές στο μέλλον.

Οι ασβεστόλιθοι είναι ένα από τα κυριότερα προϊόντα του υπεδάφους της χώρας μας. Από την άποψη της συνολικής αξίας τόσο της παραγωγής όσο και των εξαγωγών, ο ασβεστόλιθος συναγωνίζεται τις κυριότερες ορυκτές ύλες που παράγονται στην Ελλάδα, όπως είναι ο βωξίτης, τα νικελιούχα μεταλλεύματα, ο

λευκόλιθος, ο χρωμίτης, το μάρμαρο κ.λπ. Ο κλάδος του ανθρακικού πετρώματος έχει όμως δύο ακόμα χαρακτηριστικά που τον κάνουν να ξεχωρίζει. Το ένα είναι η μεγάλη εξάπλωση που παρουσιάζει η λατομική και βιομηχανική δραστηριότητα σε όλο σχεδόν τον Ελλαδικό χώρο, καθώς και τα μεγάλα αποθέματα. Πράγματι, λατομεία ασβεστολίθου και οι συνδεδεμένες με αυτά εγκαταστάσεις επεξεργασίας ασβεστολίθου υπάρχουν σε πολλούς νομούς της χώρας μας ενώ τα αποθέματα που υπάρχουν στο υπέδαφος είναι στις περισσότερες περιοχές πολύ μεγάλα, σχεδόν ανεξάντλητα.

1.2.5 Ιδιότητες ασβεστόλιθων

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.

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.

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 οξειδωση του οργανικού υλικού. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας περιβαλλόντων απόθεσης η σύσταση διαφόρων τμημάτων μιας ασβεστολιθικής μάζας μπορεί να ποικίλει.

Καθαρός ασβεστίτης με μορφή “κιμωλίας” έχει μικρή αντοχή και μεγάλη απορροφητικότητα, ταυτόχρονα παρουσιάζει μεγάλη χημική αντιδρασιμότητα 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

αντιδρασιμότητα 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.

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 .

1.3 Μάρμαρα

1.3.1 Ορυκτολογία μαρμάρων

Το μάρμαρο είναι πέτρωμα καθολικής μεταμόρφωσης ή μεταμόρφωσης επαφής ανθρακικών ιζηματογενών πετρωμάτων (ασβεστολίθων, δολομιτών). Το καθαρό μάρμαρο αποτελείται από ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη ή δολομίτη). Ωστόσο, μη καθαρά μάρμαρα περιέχουν πλήθος άλλων ορυκτών (μαρμαρυγία, χλωρίτη, επίδοτο κλπ). Ο ιστός του είναι λοβοειδής ή πολυγωνικός γρανοβλαστικός και σπάνια εμφανίζει ατελή φολίδωση ή σχιστότητα (βλ. Παράγραφο 1.3.2).

Η αναγνώριση του ανθρακικών ορυκτών γίνεται με τους τρόπους που περιγράφησαν στο κεφάλαιο 1.2.1 αλλά επιπλέον σημαντικό εργαλείο αποτελεί το πετρογραφικό μικροσκόπιο. Τα ανθρακικά ορυκτά στα μάρμαρα έχουν σχεδόν πάντα ένα αρκετά μεγάλο μέγεθος, τέτοιο που να μπορούν να είναι ορατές οι οπτικές ιδιότητες αυτών των ορυκτών. Όμοια, η παρουσία των υπολοίπων ορυκτών, όπως π.χ. μαρμαρυγίας, χλωρίτης, επίδοτο, χαλαζίας, πυρόξενος, ολιβίνης, γίνεται με τη χρησιμοποίηση του πετρογραφικού μικροσκοπίου.

1.3.2 Προέλευση μαρμάρων

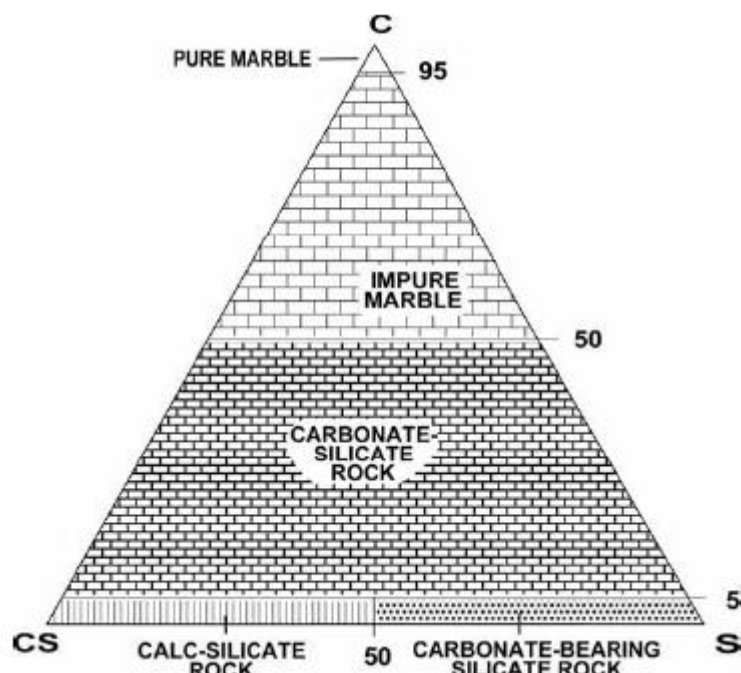
Τα μάρμαρα πολλές φορές εμφανίζουν γρανοβλαστικό ιστό. Ο γρανοβλαστικός ιστός (granoblastic texture) χαρακτηρίζει τα θερμικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Τον συναντάμε και σε υψηλού βαθμού περιοχικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Παρουσιάζει ισόμετρη ανάπτυξη των κρυσταλλικών κόκκων των ορυκτών. Σχηματίζεται σταδιακά με την εξέλιξη της μεταμόρφωσης του πετρώματος από το προϋπάρχον μη μεταμορφωμένο πέτρωμα. 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).

Στα μάρμαρα υπάρχουν διαφορετικά είδη υφής, η οποία εξαρτάται από το βαθμό παραμόρφωσης που έχουν υποστεί και τον τρόπο που έχουν κατανεμηθεί οι τάσεις στο πέτρωμα. Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζονται από την ανισότροπη υφή η οποία και 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.

1.3.3 Ταξινόμηση μαρμάρων

Αρχικά τα μάρμαρα διακρίνονται με βάση το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών. Αν υπερβαίνουν το 95% τότε χαρακτηρίζονται ως καθαρά, ενώ σε αντίθετη περίπτωση (95%) ως ακάθαρτα (Εικ. 1.3).



Εικόνα 1.3. Η ταξινόμηση των μαρμάρων με βάση το περιεχόμενο σε ανθρακικό ασβέστιο και πυρίτιο.

Όμοια με τους ασβεστόλιθους, η διάκριση των μαρμάρων μπορεί να γίνει με βάση την ορυκτολογική τους σύστασή και το ποσοστό σε CaCO_3 και MgCO_3 . Έτσι διακρίνονται σε ασβεστιτικά μάρμαρα ή δολομιτικά μάρμαρα, ανάλογα με το επικρατούν συστατικό (CaCO_3 στην πρώτη περίπτωση και MgCO_3 στη δεύτερη).

1.3.4 Κατανομή εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων μαρμάρων

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). Οι προηγούμενες ιδιότητες, δε μελετώνται στην παρούσα διατριβή κι έτσι δε γίνεται περαιτέρω σχολιασμός.

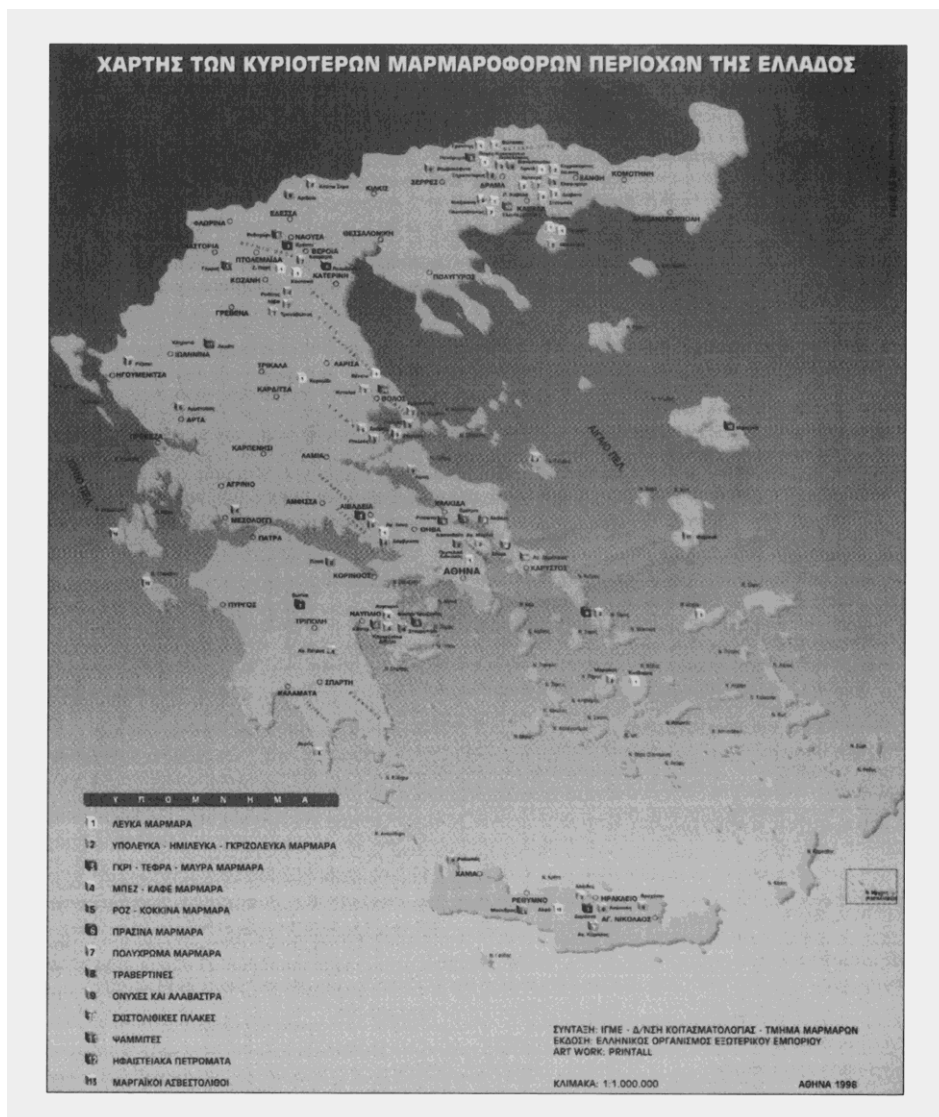
Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζονται οι τύποι και οι περιοχές προέλευσης των ελληνικών μαρμάρων. Οι περιοχές, όπου σήμερα γίνεται περιοδική ή συστηματική εκμετάλλευση γνησίων μαρμάρων, αλλά και άλλων τύπων ανθρακικών πετρωμάτων στην Ελλάδα, παρουσιάζονται στην εικόνα 1.4 με βάση κυρίως τις χρωματικές τους ποικιλίες (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^2 και έχουν ετήσια

παραγωγή 210.000 m³. Στο ελληνικό και διεθνές εμπόριο κυκλοφορούν 40 τύποι τους με μεγαλύτερη αξία τα χιονόλευκα δολομιτικά (έως 1.800 €/m³) (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2005).

Πίνακας 1.5: Τύποι και προέλευση Ελληνικών μαρμάρων (Τσιραμπίδης 2001).

Τύπος/Χρώμα	Περιοχή
Ασβεστόλιθοι-Μάρμαρα (με >98% ασβεστίτη)	
Λευκά	Κεχροκάμπου & Βουνοχωρίου Καβάλας, Κουμαριάς & Καστανιάς Ημαθίας, Βενέτου Μαγνησίας, Πεντέλης & Διονύσου Αττικής, Νάξου – Πάρου – Ικαρίας.
Ημίλευκα	Δύσβατου-Ελαφοχωρίου-Στενωπού-Φιλίππων Καβάλας, Ξηροποτάμου & Μοναστηρακίου Δράμας, Τρανόβαλου Κοζάνης, Αλμυροπόταμου Εύβοιας, Μιχούς Λέσβου.
Τεφρόλευκα	Θάσου, Χαλκερού Καβάλας, Πανοράματος Δράμας, Ζάστενης & Αργαλαστής Μαγνησίας, Κοκκιναρά Αττικής, Πάρνωνα Αρκαδίας, Λάρδου Ρόδου.
Μπεζ	Ιωαννίνων, Δόμβραινας & Μαρτίνου Βοιωτίας, Κιβωτού Γρεβενών, Καλυθίων Ρόδου.
Ροδόχρωμα	Γέρμα Καστοριάς, Αρτας, Κλινόβου Τρικάλων.
Τεφρόμαυρα	Ιππείου Λέσβου.
Μαύρα	Πάρνωνα Αρκαδίας, Αγίας Ρεθύμνης.
Δολομίτες	
Λευκοί	Θάσου (92%) ¹ , Γρανίτη(100%)-Βόλακα (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%).
Λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι	Καρνεζαΐκων-Κάντιας-Λυγουρίου Αργολίδος, Αγίου Πέτρου Αρκαδίας, Ερέτριας Εύβοιας, Σκύρου, Ροδοχωρίου Νάουσας.
Τραβερτίνες	Αριδαίας Πέλλας, Σκρα Κιλκίς, Βαμβακόφυτου Σερρών, Πιτσών Κορινθίας, Καπανδριτίου Αττικής, Βάμου Χανίων
Πωρόλιθοι	Αλφά Ρεθύμνης.
Ψαμίτες	Μπεζ Μεσολογγίου, Τεφρός Δεματίου Μετσόβου, Τεφρός Νεστορίου Καστοριάς.
Αλάβαστρα (Γόψοι)	Σητείας Κρήτης.
Σερπεντινομάρμαρα	Φυτιάς Ημαθίας, Τήνου.

¹περιεχόμενο στο ορυκτό δολομίτης.



Εικόνα 1.4. Περιοχές εμφάνισης Μαρμάρων στον Ελλαδικό χώρο (Ι.Γ.Μ.Ε. 1998 από Τσιραμπίδη 2005).

1.3.5 Ιδιότητες μαρμάρων

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:

- 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).

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.

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, πωρόλιθοι) παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στη θλίψη, εξαιτίας της πλήρωσης των κενών τους με νερό.

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 απο πιθανή σχιστότητα των μαρμάρων.

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.

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 ιδιοτητές 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.

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.

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

1.4 Επίδραση ιδιοτήτων ανθρακικών πετρωμάτων στην ποιότητα του άσβεστου ασβέστη

Οι παράγοντες των ανθρακικών πετρωμάτων που επηρεάζουν τις ιδιότητες της παραγόμενης ασβέστου είναι: η χημική σύσταση, η ορυκτολογία και το μέγεθος κρυστάλλων του αρχικού ανθρακούχου υλικού (Eades and Sandberg 1970, McClellan & Eades 1970).

1.4.1 Χημική σύσταση

Οι ιδιότητες της ασβέστου επηρεάζονται κυρίως από τη χημική σύσταση του αρχικού ανθρακούχου υλικού (Eades and Sandberg 1970, McClellan & Eades 1970). Αν ένας καθαρός ασβεστόλιθος ή μάρμαρο αποτελείται από υψηλά ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου, τότε η παραγόμενη άσβεστος θα είναι πλούσια σε ασβέστιο. Αντίθετα, αν χρησιμοποιηθεί ένας ασβεστόλιθος ή μάρμαρο που περιέχει πυριτικά και αργιλικά ορυκτά και θερμανθεί σε θερμοκρασία πάνω από 950⁰C, τότε στα συστατικά ενυδάτωσης θα εμφανίζονται αργιλοπυριτικές ασβεστούχες ενώσεις. Αποτέλεσμα είναι η σταδιακή μετάβαση σε υδραυλικές ασβέστους.

Η ποιότητα του ασβέστη επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα του ασβεστόλιθου σε προσμίξεις. Όσο η περιεκτικότητα σε προσμίξεις στα ανθρακικά πετρώματα μειώνεται, τόσο η άσβεστος που προκύπτει είναι περισσότερο παχιά με την προϋπόθεση όμως ότι έχει γίνει κανονικό ψήσιμο.

Κατά κανόνα το ανθρακικό μαγνήσιο δεν θεωρείται πρόσμιξη εκτός εάν πρόκειται να ληφθεί άσβεστος μεγάλης καθαρότητας. Παρ'όλη πάντως την γενική αυτή διαπίστωση έχει παρατηρηθεί ότι περιεκτικότητα οξειδίου του μαγνησίου μεγαλύτερη από 1% δημιουργεί προβλήματα κατά την παρασκευή του ασβεστοπολλτού (Mira et al. 2002). Αυτό συμβαίνει γιατί το MgO δυσκολεύει το πήξιμο του ασβεστοπολλτού αυξάνοντας τον χρόνο που απαιτείται για αυτό. Εάν η περιεκτικότητα του MgO υπερβεί το 3% τότε το πήξιμο είναι σχεδόν αδύνατο. Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική εάν ληφθεί υπόψη ότι το 70 – 80% της άσβεστου που παράγεται στην Ελλάδα διατίθεται στην οικοδομική με την μορφή του ασβεστοπολλτού. Αντίθετα εάν η άσβεστος χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σκόνης υδρασβέστου τότε η ύπαρξη μικρών ποσοτήτων οξειδίου του μαγνησίου είναι επιθυμητή διότι συντελεί στην αύξηση της πλαστικότητάς της. Μια πιθανή εξήγηση στο παραπάνω αντιφατικό φαινόμενο είναι η ιδιότητα του υδροξειδίου του μαγνησίου να συγκρατεί νερό.

Οργανικές προσμίξεις συχνά υπάρχουν σε ποσοστό 1% και παρόλο που η παρουσία τους θεωρείται χωρίς σημασία αφού με το ψήσιμο καίγονται και καταστρέφονται, ωστόσο πολλές φορές αυτές χρωματίζουν τον ασβέστη από ελαφρύ γκρι έως σκουρότερες αποχρώσεις.

Ως κύριες προσμίξεις στον ασβεστόλιθο θεωρούνται τα οξείδια πυριτίου, αλουμινίου, σιδήρου (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) και δευτερευόντως του φωσφόρου (P_2O_5) και του θείου (SO_3 που περιέχει καμία φορά και στοιχειακό θείο). Για την άσβεστο που προορίζεται για δομικές χρήσεις ενδιαφέρει περισσότερο η ποσότητα των προσμίξεων παρά η ποιότητά τους. Αυτό συμβαίνει διότι αφ' ενός, κατά το ψήσιμο διπλασιάζεται η περιεκτικότητά τους λόγω του CO_2 που φεύγει, αφ' ετέρου, διότι κατά την τήξη δεσμεύουν σχεδόν ίση ποσότητα CaO . Έτσι για 2% συνολικές προσμίξεις στον αρχικό πέτρωμα υπάρχει μια απώλεια περίπου 8% ελευθέρου CaO ή οξειδίων στην άσβεστο.

Πιο αναλυτικά η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0.07% διότι σε αυτή τη περίπτωση σκουραίνει το χρώμα της άσβεστου που παράγεται. Όταν π.χ. η περιεκτικότητα του Fe_2O_3 στον ασβεστόλιθο είναι 1%, το χρώμα του παραγόμενου ασβεστοπολλτού γίνεται υπόλευκο προς το καφέ. Η περιεκτικότητα σε αργίλιο πρέπει να είναι πολύ μικρή, ενώ όταν η περιεκτικότητα

είναι μεγαλύτερη του 5% σε Al_2O_3 ο ασβεστόλιθος είναι κατάλληλος για υδραυλική άσβεστο.

Η επίπτωση των προσμίξεων του ασβεστόλιθου ή του μαρμάρου και κυρίως των SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 είναι σε συνάρτηση και με τις συνθήκες εψήσεως. Σε θερμοκρασίες περί τους 900 °C, σχετικά μικρές ποσότητες προσμίξεων ενώνονται με την άσβεστο. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία διασπάσεως του CaCO_3 , το φαινόμενο είναι πολύ έντονο. Το αποτέλεσμα είναι ότι το παραγόμενο υλικό εμφανίζει δυσχέρεια κατά τη σβέση του. Η δυσχέρεια αυτή δεν οφείλεται μόνο στη μεγαλύτερη πυκνότητά του, αλλά και στο σχηματισμό πυριτικών, αργιλικών ή σιδηρούχων ενώσεων του ασβεστίου. Οι ενώσεις αυτές είναι εύτηκτες με αποτέλεσμα να φράσουν τους πόρους της ασβέστου ή να την καλύπτουν με μια λεπτή επιδερμίδα, η οποία εμποδίζει την επαφή του νερού σβέσης με το CaO (Boynton 1980).

Το θείο, παρόλο ότι βρίσκεται σε πολύ μικρότερη περιεκτικότητα μέσα στους ασβεστόλιθους, δημιουργεί προβλήματα στις ασβεστοβιομηχανίες. Βρίσκεται σχεδόν πάντα στους διάφορους τύπους καυσίμου και απορροφάται στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων της ασβέστου δημιουργώντας θειώδεις ή θεικές ενώσεις.

Τα άλατα των αλκαλίων τέλος καθιστούν την άσβεστο πιο εύτηκτη, ενώ η ύπαρξη εδαφικής υγρασίας λόγω της βίαιης απομακρύνσεως της κατά το ψήσιμο συντελεί στη χαλάρωση του ιστού του ασβεστόλιθου και κατά συνέπεια στην πιο εύκολη απομάκρυνση του CO_2 που εκλύεται με τελικό αποτέλεσμα να διευκολύνεται το ψήσιμο.

Η κατανομή των προσμίξεων στον ασβεστιτικό και δολομιτικό ασβέστη φαίνεται στον πίνακα 1.6:

Πίνακας 1.6. Προσμίξεις σε ασβέστη με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και μαγνήσιο.

Ενώσεις	Ασβέστης με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο	Ασβέστης με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (δολομιτικός ασβέστης)
Ενώσεις	Εύρος συμμετοχής	
SiO ₂	0.10 – 2.89%	0.02 – 0.50%
Al ₂ O ₃	0.13 – 0.92%	0.27 – 1.05%
Fe ₂ O ₃		0.10 – 0.44%
K ₂ O	< 0.21%	
Na ₂ O	< 0.16%	
SO ₃	< 0.05%	
CaO		0.518 – 0.548 mols
MgO	0.12 – 3.11%	0.456 – 0.541 mols
H ₂ O και οργανικά		0.03 – 0.80%

1.4.2 Επίπτωση μεγέθους κρυστάλλου

Τα φυσικά χαρακτηριστικά του ασβεστόλιθου ή του μαρμάρου συμβάλουν αποφασιστικά στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων της ασβέστου (Eades and Sandberg 1970, McClellan & Eades 1970). Από έναν ασβεστόλιθο που έχει αρκετά μεγάλο πορώδες, θα σχηματιστεί ασβέστης με αρκετούς πόρους. Αντίθετα, από έναν ασβεστόλιθο με μικρό πορώδες, προκύπτει ασβέστης που έχει πολύ λιγότερους πόρους. Ο ασβέστης που είναι αρκετά πορώδης, αντιδρά πολύ πιο γρήγορα με το νερό και ενυδατώνεται, σε σχέση με έναν λιγότερο πορώδη ασβέστη (Moropoulou et al. 2001).

Ειδικότερα, η διάσπαση του πετρώματος προχωρεί πάντοτε προοδευτικά από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό του πετρώματος. Αυτό σημαίνει ότι αδρόκοκκα πετρώματα είναι δυσκολότερο να ασβεστοποιηθούν ομοιόμορφα και απαιτούν περισσότερο χρόνο. Για να απομακρυνθεί το CO₂ από τα αδρόκοκκα υλικά απαιτείται επαρκής πίεση στο εσωτερικό του πετρώματος που εξασφαλίζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες. Η εφαρμογή όμως υψηλών θερμοκρασιών συνεπάγεται υπερέψηση της εξωτερικής επιφανείας του πετρώματος η οποία οδηγεί σε υπερβολική συρρίκνωση με αποτέλεσμα να στενεύουν και να φράσσουν οι πόροι και οι σχισμές του πετρώματος. Επίσης, αιτία φραξίματος των πόρων είναι οι δημιουργούμενες σκωρίες που προέρχονται από την αντίδραση της άσβεστου με τις υπάρχουσες

προσμίξεις (SiO_2 κυρίως, Al_2O_3) στο πέτρωμα. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μίας πυκνής και μη δραστικής άσβεστου, η οποία συγχρόνως είναι και ανεπαρκώς ψημένη στον πυρήνα. Οι παραπάνω συνθήκες επιδεινώνονται σημαντικά στην περίπτωση ευρείας κοκκομετρικής διαβαθμίσεως του πετρώματος. Καθώς τα μικρά μεγέθη τείνουν να ασβεστοποιηθούν γρηγορότερα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τα μεγαλύτερα, επειδή το προς διαφυγή αέριο έχει να διανύσει μικρότερη απόσταση. Έτσι θερμοκρασίες οι οποίες μπορούν να ασβεστοποιήσουν επαρκώς (χωρίς να υπερψηθούν) τα μικρότερα μεγέθη, θα ασβεστοποιήσουν την εξωτερική μόνο επιφάνεια των μεγαλύτερων κόκκων. Αντίθετα κανονική ασβεστοποίηση των μεγάλων κόκκων οδηγεί σε υπερέψηση των μικρότερων.

Άλλο ένα πλεονέκτημα των λεπτόκοκκων πετρωμάτων είναι ότι προσφέρουν μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια ανά τόνο τροφοδοσίας της καμίνου και μεγαλύτερη μεταβίβαση θερμότητας. Έχει ευρεθεί ότι η "προσπάθεια ασβεστοποίησης" (συνδυασμός χρόνου, θερμοκρασίας και θερμικής μεταβιβάσεως) ως συνάρτηση των σχετικών χρόνων θερμάνσεως και ασβεστοποίησης, είναι ανάλογη προς το τετράγωνο του μεγέθους των κόκκων (ή της μέσης θερμοκρασίας για ακανόνιστου σχήματος κόκκων). Αυτό σημαίνει ότι για την ασβεστοποίηση ενός πετρώματος Α με μέγεθος κόκκων 10 cm απαιτείται 4 περίπου φορές περισσότερος χρόνος από ότι για την ασβεστοποίηση άλλου πετρώματος Β με μέγεθος κόκκων 5 cm. Και τούτο, επειδή το μεγαλύτερου μεγέθους πέτρωμα έχει 8 φορές μεγαλύτερο όγκο προς ασβεστοποίηση και η θερμότητα που θα πρέπει να μεταβιβασθεί θα πρέπει να διεισδύσει σε διπλάσιο βάθος. Είναι προφανές λοιπόν ότι οι μικροί κόκκοι απορροφούν θερμότητα με ρυθμό διπλάσιο του αντιστοίχου των μεγάλων, αλλά το μέγεθος της "προσπάθειας ασβεστοποίησης" είναι μόνο το 1/4. Το πάχος λοιπόν των κόκκων ή ο όγκος, είναι το βασικό κριτήριο στον καθορισμό της επίδρασης του μεγέθους στον ρυθμό ασβεστοποίησης.

Η κοκκομετρική επίσης διαβάθμιση των σωματιδίων τροφοδοσίας της καμίνου έχει άμεση επίπτωση στην αποτελεσματικότητα της εψήσεως. Μία ευρεία κοκκομετρική κατανομή έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη διάχυση της θερμότητας στη ζώνη ασβεστοποίησης καθ' όσον οι μικρότεροι κόκκοι παρεισφρύνουν και γεμίζουν τα διάκενα που δημιουργούνται από τους μεγαλύτερους, φράσσοντας έτσι τις διόδους και δυσχεραίνοντας την μετάδοση της θερμότητας και την έκλυση των καυσαερίων. Έχει βρεθεί ότι η ιδανική μορφή κόκκων προκειμένου

να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα, είναι θραυσμένοι κόκκοι διαστάσεων μεταξύ 1 και 2 cm. Οι συνθήκες αυτές όμως στην πράξη σπάνια εφαρμόζονται καθόσον εκτός από το κόστος για την θραύση των τεμαχίων, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη τα προβλήματα από την διακίνηση του σχετικά λεπτόκοκκου αυτού υλικού.

Κεφ. 2

ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια σύντομη περιγραφή στην έννοια του ασβέστη με εστίαση στη θεωρία της ασβεστοποίησης. Γίνεται επίσης μια σύντομη αναφορά στις ισχύουσες βιομηχανικές διατάξεις παραγωγής ασβέστη.

2.1 Ιστορική αναδρομή

Ο ασβέστης είναι μια από τις πέντε, περισσότερο χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις στον κόσμο, και παράλληλα είναι το φθηνότερο και περισσότερο χρησιμοποιούμενο αλκάλι (Boynnton 1980, Τσίμας 2001, Τσίμας & Λεοντακιανάκος 2013). Αν και η αναφορά του ονόματος παραπέμπει στις πάσης φύσεως κατασκευαστικές εφαρμογές, εν τούτοις στις αναπτυγμένες χώρες η χρησιμοποίηση του σε άλλες βιομηχανικές χρήσεις απορροφά το μεγαλύτερο ποσοστό (80-85%) των χρήσεων του. Στην Ελλάδα η εικόνα είναι αντίστροφη, με αποτέλεσμα μόνο ένα 20% των χρήσεων του να απορροφάται σε εφαρμογές εκτός των κατασκευαστικών.

Ο ασβέστης αναφέρεται ως ένα από τα παλαιότερα γνωστά υλικά, το ίδιο παλιό όσο η πέτρα. Είναι ένα σημαντικό χημικό υλικό με αναρίθμητες χημικές, βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις. Κάποια στοιχεία των χρήσεων του ως ασβεστοκονίαμα έχουν βρεθεί στο χώρο της Ανατολικής Τουρκίας χρονολογούμενα μεταξύ 7.000 και 14.000 χρόνια πριν. Πιο νέα στοιχεία υπάρχουν στην Μέση Ανατολή και στην περίοδο της παλαιάς Γιουγκοσλαβίας πριν 8.000 χρόνια. Τέλος, στο Θιβέτ χρησιμοποιείτο για να σταθεροποιήσει τον άργιλο στην κατασκευή των πυραμίδων του Shersi πριν 5.000 χρόνια.

Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν ασβέστη σαν συστατικό από ασβεστοκονίαμα και γύψο 4000 π.Χ. για την κατασκευή πυραμίδων. Ο κινέζικος, ελληνικός και ρουμανικός, όπως και άλλοι αρχαίοι πολιτισμοί, χρησιμοποιούσαν τον ασβέστη στις κατασκευές, στη γεωργία και για άσπρισμα (1.500 π.Χ. στην κατασκευή των ανακτόρων της Κνωσού στην Κρήτη). Αναφορές για την ύπαρξη του έχουμε στην Βίβλο, στην κατασκευή του Σινικού τείχους καθώς και στην ανοικοδόμηση του ναού του Απόλλωνα στην αρχαία Ελλάδα.

Στην Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία χρησιμοποιήθηκε ευρέως για την κατασκευή της Απίας οδού. Ο Βιτρούβιος, που ήταν μηχανικός του Ιουλίου Καίσαρα έγραψε προδιαγραφές χρησιμοποίησής του. Η μεγαλύτερη όμως συνεισφορά των Ρωμαίων ήταν η παρατήρηση, ότι όταν αναμειγνύεται με ηφαιστειογενούς προέλευσης υλικά, όπως η λάβα από τον Βεζούβιο, διάφορες τέφρες ή αδρανή, το μείγμα σκληρύνεται.

Αυτός ο υδραυλικός χαρακτήρας οδήγησε στην ανάπτυξη της υδραυλικής άσβεστου, που συνίστατο από ασβέστη και ποζολάνη. Με την πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας χάθηκε και η σχετική τεχνολογία με αποτέλεσμα να καθυστερήσει σημαντικά η εξέλιξη των κατασκευών.

Η παραπάνω τεχνοτροπία απαντάται ξανά στο Βυζάντιο. Κατά τον Μεσαίωνα και κυρίως την Αναγέννηση χρησιμοποιήθηκε ευρέως ο ασβέστης είτε σκέτος είτε σε μείγματα με ποζολάνες, όπως μαρτυρούν κονιάματα, που χρονολογούνται από εκείνες τις περιόδους.

Στην πραγματικότητα μέχρι τον 19^ο αιώνα στην Ευρώπη και στην Αμερική, οπότε άρχισε να αναπτύσσεται και το τσιμέντο Πόρτλαντ, ο ασβέστης ήταν το κυριότερο υλικό για τις τειχοποιίες. Ακόμα και σήμερα σώζονται σε εκπληκτικά καλή κατάσταση κατασκευές 200-300 ετών, στις οποίες είχε χρησιμοποιηθεί ασβέστης. Όμως μεταξύ του 1895 και του 1910, η υπεροχή του ασβέστη δοκιμάστηκε σοβαρά καταρχήν από το τσιμέντο και αργότερα από τον γύψο. Η ανακάλυψη του τσιμέντου προκάλεσε επανάσταση στην βιομηχανία και κατέκτησε αμέσως το ενδιαφέρον και την φαντασία των αρχιτεκτόνων. Σε αυτό βέβαια συντέλεσαν και οι πολύ μεγαλύτερες αντοχές, που αναπτύσσουν τα τσιμεντοκονιάματα σε σχέση με τα ασβεστοκονιάματα.

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^{ου} αιώνα. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα περισσότερο από το 80% της κατανάλωσης του ασβέστη στις Η.Π.Α. χρησιμοποιούταν στις κατασκευές, αλλά πρόσφατα περισσότερο από το 90% χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία.

2.2 Θεωρία της ασβεστοποίησης

2.2.1 Γενικές πληροφορίες

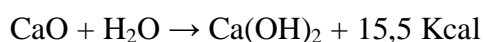
Ο ασβέστης είναι από τις πιο σημαντικές αερικές κονίες, που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές. Έχει πλήθος εφαρμογών με άριστα αποτελέσματα.

Εάν οι κοινοί ασβεστόλιθοι πυρωθούν μεταξύ 800 °C και 1100 °C, το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), που περιέχουν, θα διασπαστεί προς διοξείδιο του

άνθρακα (CO₂) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO) ή ενεργό ασβέστιο. Η αντίδραση είναι:



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. Εάν κατόπιν το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αναμιχθεί με νερό (H₂O), τότε πραγματοποιείται το λεγόμενο σβήσιμο του ασβέστη και προκύπτει το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂) σύμφωνα με την αντίδραση:



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 (Mira et al. 2002). Η υδράσβεστος [Ca(OH)₂] μαζί με τους πηλούς είναι από τις παλαιότερες συγκολλητικές ύλες, που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την παρασκευή κονιαμάτων (Βλ. Κεφάλαιο 3.1). Μόνο κατά τα τελευταία χρόνια αντικαταστάθηκε από το τσιμέντο.

2.2.2 Συνθήκες ασβεστοποίησης

Η θερμοκρασία ασβεστοποίησης και ο χρόνος παραμονής είναι δύο από τους απόλυτα αλληλοεξαρτώμενους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες της παραγόμενης κατά την έψηση ασβέστου. Για παρατεταμένη παραμονή στις διατάξεις πρόσδωσης θερμότητας, η βέλτιστη θεωρητική θερμοκρασία για την ασβεστοποίηση είναι οι 900⁰C (Boynton 1966, Cowper 2000, Davey 1961). Όταν ένας ασβεστόλιθος πυρωθεί στη θερμοκρασία των 900⁰C, παράγεται ασβέστης με μεγάλη ειδική επιφάνεια και αρκετά μεγάλο πορώδες, παράγοντες που αυξάνουν τη χημική δραστηριότητα (Boynton 1966, Cowper 2000, Davey 1961). Αν ένας ασβεστόλιθος πυρωθεί σε θερμοκρασία μικρότερη από τους 900 ⁰C, τότε ο παραγόμενος ασβέστης θα είναι υπό-ψημένος ως αποτέλεσμα της ατελούς διαδικασίας ασβεστοποίησης (Boynton 1966, Boynton 1984). Αντιθέτως, αν ο ασβεστόλιθος θερμανθεί σε θερμοκρασία υψηλότερη από εκείνη των 900⁰C, τότε ο ασβέστης θα είναι υπερεψημένος (Boynton 1984, Gillott 1967, Holmes and Wingate 1997). Επιπλέον, σε θερμοκρασίες έψησης ίσες ή μεγαλύτερες των 1400 ⁰C, ο ασβέστης έχει ψηθεί τελειωτική (dead-burnt) κι έχει ένα χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα, χαμηλό πορώδες,

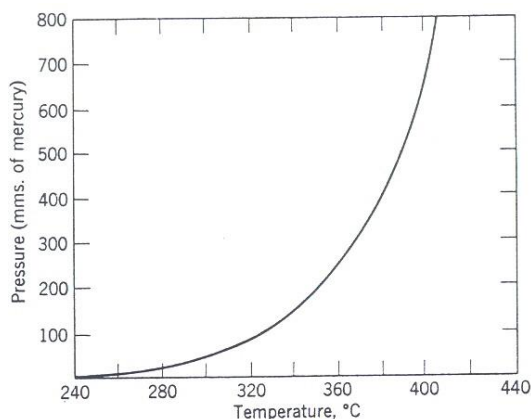
υψηλή πυκνότητα και μικρή ειδική επιφάνεια (Boynnton 1984, Gillott 1967, Swallow & Carrington 1995).

Ο χρόνος παραμονής κατά τη διάρκεια της ασβεστοποίησης επιδρά επίσης στις ιδιότητες της παραγόμενης ασβέστου. Αν ένας ασβεστόλιθος θερμανθεί για μεγαλύτερη διάρκεια από τη βέλτιστη, τότε σχηματίζεται ένας υπερεψημένος ασβέστης. Αντίθετα, ένας ασβεστόλιθος που θερμαίνεται για χρονικό διάστημα μικρότερο από το βέλτιστο, παράγει έναν υπό-ψημένο ασβέστη (Potgieter et al. 2002a).

Στη βιομηχανική πρακτική και δεδομένου ότι ο χρόνος παραμονής του ασβέστη στους φούρνους είναι μικρός, οι συνήθεις θερμοκρασίες έψησης (σε συνάρτηση πάντοτε και με τον υπάρχοντα τύπο καμίνου) είναι σημαντικά μεγαλύτερες.

2.2.3. Θερμοκρασία διάσπασης

Για τον ασβεστίτη (CaCO_3) η θερμοκρασία διάσπασης είναι 898°C για 760 mm (1°atm) πίεση και για ατμόσφαιρα 100% CO_2 . Η θερμοκρασία διάσπασης του δολομίτη [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], εν τούτοις, δεν είναι τόσο σαφής. Δηλαδή διασπάται σε ένα πολύ χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος από $402 - 480^\circ\text{C}$. Οι διακυμάνσεις στις τιμές της θερμοκρασίας πιθανώς να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν και στις ακαθαρσίες που υπάρχουν στον μαγνησίτη (MgCO_3). Η χαμηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί πιθανότατα να οφείλεται στην παρουσία υγρασίας. Στο σχήμα 2.1 παρατηρούμε το διάγραμμα πίεσης διασπάσεως – θερμοκρασίας, για τον μαγνησίτη. Μία άλλη έρευνα υποθέτει ότι η διάσπαση λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια, τα οποία είναι στους 402, 438 και 480°C .



Σχήμα 2.1. Η πίεση διασπάσεως σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του μαγνησίτη (MgCO_3).

Επειδή η ποσοστιαία αναλογία του μαγνησίτη ($MgCO_3$) και του ασβεστίτη ($CaCO_3$) διαφέρει στα διάφορα είδη ασβεστολίθων, η θερμοκρασία διάσπασης διαφέρει και είναι δυσκολότερο να υπολογιστεί. Η κρυσταλλικότητα του πετρώματος επίσης προσθέτει δυσκολίες στα δεδομένα μας. Το $MgCO_3$ του δολομίτη [$CaMg(CO_3)_2$] διασπάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες απ'ότι ο καθαρός μαγνησίτης ($MgCO_3$). Μερικοί ερευνητές διαπίστωσαν διάσπαση του δολομίτη στους $510\text{ }^\circ\text{C}$, αλλά δεν επιτυγχάνεται καμία ουσιαστική διάσπαση μέχρι τους $590\text{ }^\circ\text{C}$, πέρα από τη θερμοκρασία αυτή στην οποία η διάσπαση επιταχύνεται. Άλλοι ερευνητές βρήκαν ότι το ξεκίνημα της διάσπασης κυμαίνεται σε ένα εύρος από $500 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ για τρία είδη δολομιτών: (α) $500\text{ }^\circ\text{C}$ για πυκνό - λεπτό κρυσταλλικό τύπο, (β) $650\text{ }^\circ\text{C}$ για αρκετά κρυσταλλικό τύπο και (γ) $750\text{ }^\circ\text{C}$ για υψηλής κρυσταλλικότητας τύπο με πλήρη διάσπαση κοντά στους $800\text{ }^\circ\text{C}$.

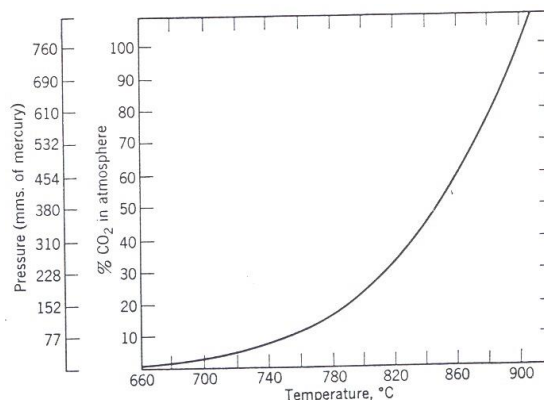
Μια καλή κατά μέσο όρο τιμή για πλήρη διάσπαση είναι στους $725\text{ }^\circ\text{C}$ για πίεση 760 mm σε ατμόσφαιρα 100% CO_2 . Το $CaCO_3$ του δολομίτη πρέπει να προστεθεί στην επιπλέον υψηλή τιμή, εκφράζοντας έτσι τη διάσπαση σε δύο στάδια. Ως αποτέλεσμα, το MgO είναι συνήθως υπερψημένο σε μεταβαλλόμενες συνθήκες, πριν το CaO σχηματιστεί, λόγω της διατήρησης του σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Ο βαθμός της υπερέψησης μπορεί να μειωθεί ψύχοντας την άσβηστη άσβεστο αμέσως μετά την ασβεστοποίηση του $CaCO_3$ και ασβεστοποιώντας σταθερά στην ελάχιστη θερμοκρασία αλλά για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια. Ακόμα και αν το CaO έχει υποστεί κανονική έψηση (soft - burned), το υπερψημένο MgO επιδρά αρνητικά δημιουργώντας έναν πυκνότερο και χαμηλής δραστηριότητας ασβέστη, σε σύγκριση με την ασβεστοποίηση υψηλής συγκέντρωσης ασβεστίου ασβέστη.

Η διάσπαση προχωράει πάντα βαθμιαία από την εξωτερική επιφάνεια προς την εσωτερική. Συνήθως το βάθος της διείσδυσης προχωράει ομοιόμορφα προς το εσωτερικό και προς όλες τις πλευρές του δείγματος, σαν να "μεγαλώνει" ένα επίστρωμα. Η διάσπαση των ανθρακικών στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις επικρατούσες συνθήκες. Επίσης στην επιφάνεια του δείγματος παρατηρείται χαμηλή συγκέντρωση CO_2 και χαμηλότερες πιέσεις. Έχουν παρατηρηθεί ίχνη από επιφανειακή διάσπαση σε θερμοκρασία $724\text{ }^\circ\text{C}$, σε δείγματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα ασβεστίου. Ωστόσο, για να μπορέσει η διάσπαση να προχωρήσει προς

το εσωτερικό του ασβεστόλιθου, είναι απαραίτητες υψηλότερες θερμοκρασίες. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του ασβεστόλιθου τόσο μεγαλύτερες θερμοκρασίες απαιτούνται για τη διάσπαση του πυρήνα. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της εσωτερικής πίεσης καθώς και στις δυνάμεις που ασκεί το αέριο CO₂ για να διαφύγει. Συμπερασματικά σε ασβεστόλιθους με την ίδια καθαρότητα, η διάφορα μεταξύ θερμοκρασίας διάσπασης της επιφάνειας και του πυρήνα είναι σημαντική και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να φθάσει τους 350°C. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος του ασβεστόλιθου.

Οι προαναφερθείσες θερμοκρασίες διάσπασης και το εύρος τους δεν είναι αυστηρά καθορισμένες καθώς μεταβάλλονται σε σχέση με την πίεση και την συγκέντρωση του CO₂, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Εάν η θερμοκρασία και η πίεση είναι σε ισορροπία, ανεξάρτητα από τις τιμές τους, η διάσπαση είναι στατική. Αλλά εάν συμβεί μια μικρή μεταβολή σε μία από αυτές τις μεταβλητές, όπως ελάττωση στην πίεση ή την συγκέντρωση του CO₂ ή μια αύξηση στην θερμοκρασία, η διάσπαση προχωράει με εξέλιξη του αερίου CO₂ και τον ταυτόχρονο σχηματισμό οξειδίων. Στο σχήμα 2.2 εάν η πίεση διάσπασης του CaCO₃ είναι 380 mm, αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 50% CO₂, τότε η θερμοκρασία διασπάσεως ελαττώνεται στους 848 °C. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει μια σαφής σχέση μεταξύ πίεσης CO₂, συγκέντρωσης και θερμοκρασίας.

Ωστόσο, η ευαίσθητη – αντιστρεπτή φύση αυτής της αντίδρασης, μπορεί να δείξει εκ νέου αθρακοποίηση. Το γεγονός αυτό μπορεί να συμβεί όταν ασβεστοποιείται μεγάλη μάζα από ασβεστόλιθο. Καθώς υψηλής θερμοκρασίας θερμότητα εισρέει, διεισδύει βαθιά μέσα στην μάζα και κοντά στο κέντρο η διάσπαση (σε ατμόσφαιρα καθαρού CO₂) θα ξεκινήσει να ασκεί αξιοσημείωτη πίεση. Η θερμοκρασία αυξάνεται όσο η πίεση αυξάνει και προκαλεί την ήδη ασβεστοποιημένη επιφάνεια να ψηθεί ξανά. Αυτό προσπαθεί να συρρικνώσει την πέτρα, φράζοντας ή στενεύοντας τους πόρους και τις σχισμές δια μέσου των οποίων το αέριο CO₂ τείνει να διαφύγει. Συνεπώς δημιουργείται μεγαλύτερη πίεση. Αυτό φυσικά υποβαθμίζει την ποιότητα του προκύπτοντος οξειδίου του ασβεστίου. Επομένως όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση του CO₂, τόσο υψηλότερη θα είναι η θερμοκρασία διασπάσεως (Σχ. 2.2). Παρατηρείται η θετική συσχέτιση της πίεσης με αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του CO₂ και της πίεσης στην θερμοκρασία διάσπασης του CaCO₃.

2.2.4 Καταναλισκόμενη θερμότητα

Για να επιτευχθεί η θεωρητική ελάχιστη θερμοκρασία διάσπασης, απαιτείται μεγάλη προσφορά θερμότητας. Αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την ειδική θερμότητα ασβεστολίθων υψηλής συγκέντρωσης ασβεστίου ή δολομιτικών ασβεστολίθων, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

Ειδική θερμότητα ασβεστολίθου × 2000 lb (να το μετατρέψω σε κιλά) × καθαρή αύξηση θερμοκρασίας σε °C (να βάλω συντελεστή μετατροπής από F σε °C)

Οι θερμιδικές απαιτήσεις για ασβεστόλιθο πλούσιο σε ασβέστιο είναι υψηλότερες, σε σχέση με τις αντίστοιχες για δολομιτικό ασβεστόλιθο. Αυτό οφείλεται στο ότι ο δολομιτικός ασβεστόλιθος έχει χαμηλότερη θερμοκρασίας διάσπασης.

2.2.5 Ρυθμός θέρμανσης

Ένα γενικό αξίωμα μεταξύ των βιομηχανιών ασβέστη, ανεξάρτητα από τον τύπο ή την ποιότητα του ασβεστόλιθου, είναι ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία έψησης και όσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος ασβεστοποίησης, τόσο μία υπερψημένη (hard – burned) άσβηστη άσβεστος παράγεται. Αυτή η άσβεστος θα έχει μεγάλη συστολή, υψηλή πυκνότητα, χαμηλό πορώδες και χαμηλή χημική δραστηριότητα. Τα αντίστροφα χαρακτηριστικά υπερισχύουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης ή/και συντομότερες διάρκειες έψησης, αποδίδοντας την κανονική έψηση (soft – burned), πολύ δραστηρές άσβεστους με χαμηλή συστολή και πυκνότητα και υψηλό πορώδες. Αυτή η εμπειρική θεωρία έχει πιστοποιηθεί από πολλούς ερευνητές.

Ερευνητές έχουν ανακαλύψει μερικές εντυπωσιακές εξαιρέσεις στις μελέτες τους για την ασβεστοποίηση, χρησιμοποιώντας πλήρως εμπορικών ασβεστολίθων. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας ασυμφωνίας δίνεται παρακάτω (Πιν. 2.1) με δυο ασβεστόλιθους πλούσιους σε ασβέστιο:

Πίνακας 2.1: Σύγκριση διαφορετικών χαρακτηριστικών ασβεστολίθων.

	Ασβεστόλιθος 1	Ασβεστόλιθος 2
Μέγιστη θερμοκρασία	963 °C	1010 °C
Χρόνος διατήρησης	46 min	474 min
Συντελεστής δραστηριότητας ($\Delta T5$)	12,0	33,4
Πορώδες	38,4%	46,6%
Συστολή	26,2%	15,1%

Δύο επιπλέον δείγματα ασβεστολίθων ψήθηκαν για περίπου 4 ώρες αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες από 288 °C έως 1316 °C. Εντούτοις παρουσίασαν πρακτικά την ίδια γραμμική διαστολή και δραστηριότητα.

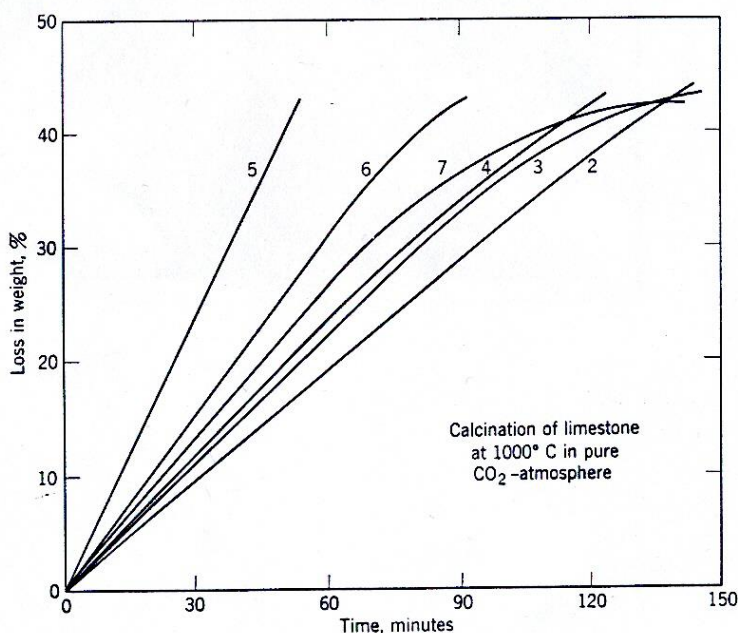
Τέτοιο παράδοξο αποτέλεσμα δεν μπορεί να παραβλεφθεί, και δεν μπορεί να αποδοθεί σε εργαστηριακό σφάλμα. Απλά τονίζει το γεγονός ότι υπάρχουν ακόμα μερικές ασυμφωνίες με εμπλεκόμενες αποκλίνουσες φυσικές ιδιότητες του ασβεστόλιθου. Παρατηρείται μία βέλτιστη θερμοκρασία ασβεστοποίησης και ρυθμός θέρμανσης για κάθε ασβεστόλιθο που μπορεί να προσδιοριστεί μόνο πειραματικά.

Ο ρυθμός θέρμανσης (κατά την διάρκεια προθέρμανσης και ασβεστοποίησης) έχει την μεγαλύτερη επιρροή στην ποιότητα του ασβέστη (διαστολή, πορώδες και δραστηριότητα) περισσότερο από την μέγιστη θερμοκρασία ή το χρόνο διατήρησης. Συνηγορεί βαθμιαία, αντί για μια αιφνίδια προσβολή προθέρμανσης, εν συνεχεία σε μια βαθμιαία αύξηση στην θερμοκρασία ασβεστοποίησης, μέχρι το σημείο που η ασβεστοποίηση έχει ολοκληρωθεί. Ύστερα αποφεύγει, εάν είναι δυνατόν, επί πλέον χρόνο διατήρησης. Αυτό αντικρούεται στην θεωρία της ασβεστοποίησης για ένα σταθερό χρόνο και για μια σταθερή θερμοκρασία.

2.2.6 Ρυθμός ασβεστοποίησης

Στη συνέχεια περιγράφεται μία σειρά πειραμάτων ασβεστοποίησης με διαφορετικούς ασβεστόλιθους. Είναι αλεσμένοι σε ένα ομοιόμορφο μέγεθος από 15 έως 20 mm και η θερμοκρασία ασβεστοποίησης είναι 1000 °C σε 100% CO₂ ατμοσφαιρική πίεση. Τα αποτελέσματα, απεικονίζονται στο σχήμα 2.3, η οποία

δείχνει μια εκτεταμένη διακύμανση στον ρυθμό που το CO₂ απελευθερώνεται. Τα δείγματα με το μικρότερο ρυθμό (#2 και #3) είναι πυκνά, με μεγάλους κρυστάλλους, ενώ το επόμενο πιο αργό (#4) αντιστοιχεί σε λεπτοκρυσταλλικό ασβεστόλιθο. Αυτά τα δείγματα θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σαν δύσκολα προς έψηση. Από τα δείγματα που ψήνονται γρήγορα, το #6 και το #7 είναι του κρητιδικού, λεπτόκοκκοι ασβεστόλιθοι και ο μόνος ασβεστόλιθος που μπορεί να ασβεστοποιηθεί εύκολα είναι ο #5, που είναι πολύ λεπτόκοκκος, συμπαγής και περιέχει οργανικές ακαθαρσίες.



Σχήμα 2.3: Ρυθμός ασβεστοποίησης σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορα είδη ασβεστόλιθων.

Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι οι ασβεστόλιθοι που έχουν μεγάλους και ακανόνιστους κρυστάλλους, λόγω της πυκνής μικροδομής τους, απελευθερώνουν αργά CO₂, επειδή το αέριο έχει δύσκολη διεισδυτικότητα ανάμεσα από το πυκνό κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό συμβαίνει μόνο κάτω από αξιοσημείωτα χαμηλή πίεση, δηλαδή η πίεση του CO₂ εντός του κρυστάλλου θα πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από την εξωτερική πίεση. Ωστόσο στο δείγμα #2 (πυκνός ασβεστόλιθος), δεν θραύονται οι κρύσταλλοι του κατά την διάρκεια της προθέρμανσης, ενώ στο #3, που είναι συγγενικός, θραύονται. Η διάρρηξη προκαλείται από θραύση κρυστάλλων κατά την θέρμανση. Λόγω έλλειψης διόδων για να διαφύγει το αέριο, επιταχύνεται η διάσπαση. Η εξήγηση για αυτήν την γρήγορη ασβεστοποίηση του ασβεστόλιθου #5 είναι ότι το πλέγμα περιέχει και οργανικές ακαθαρσίες, που καταναλίσκονται από την

θερμότητα που φεύγει, χωρίς συνεκτικότητα δομής και υψηλό πορώδες για την διαφυγή του αερίου.

Συνεπώς, γρήγορο ψήσιμο επιτυγχάνεται με τον πορώδη ασβεστόλθο ή εκείνον με φυσικές διαρρήξεις ή σχισμές, που είναι ή ανοιχτές ή έχουν πληρωθεί με υγρασία ή με πλούσιο σε άνθρακα υλικό. Αυτοί οι πόροι παρέχουν μεγαλύτερη επιφάνεια για την εξέλιξη του CO₂. Η αργή διάρρηξη (μεγάλοι κρύσταλλοι) δεν καθοδηγεί την θερμότητα εύκολα, όπως ο περισσότερο πορώδης, λεπτοκρυσταλλικός τύπος.

2.2.7 Θερμοκρασία

Εάν η ελάχιστη θερμοκρασία διάσπασης ήταν διατηρημένη με ακρίβεια, η ασβεστοποίηση θα ήταν αδύνατο να καθυστερήσει. Πιθανόν με κάποιους ασβεστόλιθους ποτέ δεν θα έφτανε στο 100%. Σαν επακόλουθο, για να επιταχυνθεί αυτή η αντίδραση, εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες στο εύρος από 1038 – 1343 °C για CaCO₃ και χαμηλότερες κατά 66 – 93 °C για δολομιτικό ασβεστόλιθο. Ιδανικά, διατηρούνται αυτές οι θερμοκρασίες, μέχρι να αποβληθεί όλο το CO₂ από τον ασβεστόλιθο. Ο ρυθμός αποβολής του CO₂ επιταχύνεται γρήγορα καθώς η θερμοκρασία ανυψώνεται πάνω από το σημείο διάσπασης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3 και για τους δύο τύπους ασβεστόλιθων (υψηλού ασβεστίου και δολομιτικός).

2.2.8 Σύγκριση θερμοκρασιών ασβεστοποίησης

Μια αύξηση στην θερμοκρασία εξασκεί μεγαλύτερη επίδραση στον ρυθμό διάσπασης. Ερευνητές ανακάλυψαν ότι μία αύξηση στην θερμοκρασία της τάξεως των 10 °C εξασκεί μεγαλύτερη επίδραση στην ασβεστοποίηση, καθώς εκτείνεται ο χρόνος έψησης από 2 σε 10 ώρες. Είναι γεγονός ότι ο ρυθμός της ασβεστοποίησης μπορεί ουσιαστικά να συντομευτεί με συγκεκριμένη ποσότητα ασβεστόλιθου, σε υψηλή θερμοκρασία, όπου επιτυγχάνεται μεγαλύτερη θερμική δραστηριότητα. Η βέλτιστη θερμοκρασία για την μέγιστη δραστηριότητα ασβεστοποίησης (ικανότητα και Btu κατανάλωση) διαφέρει στα διάφορα δείγματα και μπορεί να προσδιοριστεί με εξαιρετική ακρίβεια μόνο με πειράματα. Ωστόσο, τέτοια θερμοκρασία πρέπει να εξισορροπηθεί σε σχέση με την βέλτιστη θερμοκρασία, για μέγιστη ποιότητα. Γενικώς αυτές οι δύο θερμοκρασίες διαφέρουν από σημαντικά (έως και 250 °C) και το δίλημμα που τίθεται είναι ποια θερμοκρασία πρέπει να υιοθετηθεί. Η λύση είναι

συνήθως ένας συμβιβασμός μιας ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Για τους ασβεστόλιθους υψηλής περιεκτικότητας ασβεστίου και τους δολομιτικούς μία ενδιάμεση θερμοκρασία είναι οι 1149 °C και 1066 °C αντίστοιχα. Προσεγγίζοντας πρακτικά την μέγιστη και την ελάχιστη θερμοκρασία ασβεστοποίησης, αυτές θα πρέπει να εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα και την γραμμική διάσταση του πετρώματος. Συνεπώς για υψηλής συγκέντρωσης ασβεστίου ασβεστόλιθους έχουμε 1010 – 1343 °C και για δολομιτικούς ασβεστόλιθους έχουμε 941 – 1232 °C.

Η αναφερθείσα μέγιστη θερμοκρασία για υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθο, βρίσκεται σε συμφωνία με δημοσιευμένα ερευνητικά δεδομένα. Για βέλτιστη ποιότητα γενικώς ενδείκνυται η χαμηλότερη διακύμανση στη θερμοκρασία. Ασβεστοποιώντας ακάθαρτους ασβεστόλιθους είναι απαραίτητες χαμηλές θερμοκρασίες ώστε να επιτευχθεί ακόμα και ασήμαντη, αλλά μετρήσιμη, χημική δραστηριότητα.

2.2.9 Αλλαγή δομής κατά τη θέρμανση και προθέρμανση

Στη θερμοκρασία διάσπασης, η ελεύθερη υγρασία στον ασβεστόλιθο εξατμίζεται και ένα μικρό ποσοστό από οργανική ουσία που υπάρχει σχεδόν σε κάθε ασβεστόλιθο αναφλέγεται. Αυτά προστίθενται ελαφρώς στις απαιτήσεις θερμότητας που περιγράψαμε προηγουμένως. Συνεπώς, στο σημείο ασβεστοποίησης, αρχίζει το δείγμα να γίνεται πιο πορώδες και αναπτύσσοντας αναρίθμητους μικροπόρους και ρωγμές (σχισμές) που διασπείρονται σε κάθε σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος.

Πειράματα έδειξαν ότι διαφορετικοί τύποι ασβεστόλιθων και καθαρού ασβεστίτη παρουσιάζουν μικροσκοπικές φυσικές αλλαγές σε θερμοκρασία περίπου 800 °C, κάτω από το σημείο διάσπασης. Γενικά αυτή η θερμότητα προκαλεί διαστολή στην κρυσταλλική κύρια μάζα του ασβεστόλιθου. Στους πολύ κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους η θερμότητα δημιουργεί τάσεις σε ξεχωριστούς κρυστάλλους, με αποτέλεσμα να θραύονται. Ο βαθμός θραύσης των κρυστάλλων κατά την θέρμανση μεγιστοποιείται σε κρυστάλλους με την μεγαλύτερη γραμμική διάσταση. Η θερμότητα σε μερικούς πολύ μεγάλους κρυστάλλους, τους μετατρέπει σε σκόνη. Σε αντίθεση, οι μικροί κρύσταλλοι (διάμετρο ≤ 2.5 mm) επικρατούν σε λεπτόκοκκους ασβεστόλιθους και γενικά αντέχουν στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται οι τάσεις χωρίς να έχουμε διάσπαση. Ένας άλλος παράγοντας που αποκαλύπτει πως συμβάλλει στην αντοχή από την διαστολή λόγω τάσεων, είναι η παρουσία από ένα δίκτυο

λεπτών σχισμών, που διαχωρίζουν τους λεπτούς κρυστάλλους. Αυτές οι σχισμές συμπεριφέρονται ως σημεία έναρξης ρηγματώσεων καθώς η θερμότητα προκαλεί διόγκωση του κρυστάλλου. Συνεπώς διατηρούν την ακεραιότητα της κύριας μάζας του ασβεστόλιθου. Τα προηγούμενα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι γενικεύσεις αφού υπάρχει μια μειονότητα ανεξήγητων αντιφατικών αποτελεσμάτων, π.χ. οι κρύσταλλοι ενός λεπτόκοκκου ασβεστόλιθου θραύονται σε σκόνη κατά μήκος των κρυσταλλικών ορίων, αν και οι ασβεστόλιθοι του κρητιδικού που έχουν πολύ μικρούς κρυστάλλους δεν θραύονται και θρυμματίζονται κατά την θέρμανση.

Αυτή η έρευνα αποδεικνύει ότι όλη η εμπειρία για την παραγωγή ασβέστη που γνωρίζει ο άνθρωπος καταλήγει στο ότι τα ιδιαίτερα είδη ασβεστολίθων δεν μπορούν με επιτυχία κατά την ασβεστοποίηση να δώσουν μεγάλη ή μικρή μάζα άσβηστης ασβέστου. Αυτοί οι τύποι μπορεί σε μεγάλο βαθμό να διασπαστούν σε οξείδιο, αλλά θα θραυστούν σε μικρά κλάσματα έως και πούδρα, καθιστώντας το προϊόν άχρηστο προς πώληση για πολλές χρήσεις και σοβαρά περίπλοκη την πρόοδο της ασβεστοποίησης.

2.3 Βιομηχανική παραγωγή ασβέστη.

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 σε μεγάλη αναλογία ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Όλες οι υπόλοιπες προσμίξεις, που περιέχονται στους ασβεστόλιθους, όπως τα οξείδια του μαγνησίου (MgO), του πυριτίου (SiO_2), του σιδήρου (Fe_2O_3) κλπ., μετά την πύρωση του ανθρακικού ασβεστίου παραμένουν αναμειγμένα μαζί με τον ασβέστη. Οι προσμίξεις αυτές υποβαθμίζουν την ποιότητα του. Πρέπει επομένως, να επιλέγονται κατά το δυνατόν οι διατιθέμενοι ασβεστόλιθοι που περιέχουν τη μεγαλύτερη αναλογία σε ανθρακικό ασβέστιο και τις λιγότερες προσμίξεις.

Η πύρωση γίνεται σε ειδικά καμίνια (Moffat & Walmsley 2004, 2006). Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν σωροκαμίνια, που κατασκευάζονταν από τους ίδιους τους ασβεστόλιθους που έπρεπε να ψηθούν (Εικ. 2.1). Αρχικά τα περισσότερο ογκώδη πετρώματα χρησιμοποιούνταν για το κτίσιμο μιας θολωτής πυρεστίας. Γύρω και πάνω από την εστία αυτή, τοποθετούνταν πετρώματα με ταξινόμηση μικρότερου μεγέθους προς τα πάνω. Για τη δίοδο των αερίων δημιουργούνταν οριζόντιοι και

κατακόρυφοι οχετοί. Το εξωτερικό καλύπτονταν με στρώμα πηλού για να μη φεύγει η θερμότητα από τα μεταξύ των πετρωμάτων κενά.



Εικόνα 2.1. Σωροκαμίνι παρασκευής ασβέστη. Δυνατότητες παρασκευής μικρών ποσοτήτων και μόνο όπου είναι δύσκολη η μεταφορά υδρασβέστου (ορεινές περιοχές).

Ως καύσιμη ύλη χρησιμοποιούνταν ξύλα και θάμνους από τις γύρω περιοχές, τα οποία τοποθετούσαν κατά στρώματα μεταξύ των λίθων. Η πύρωση διαρκούσε περίπου 4 έως 6 μέρες. Μετά, την ψύξη, από τη διάλυση του σωρού λαμβάνονταν ο ασβέστης στον οποίο είχε μετατραπεί ο ασβεστόλιθος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ακόμα, ωστόσο σε περιορισμένη έκταση. Σήμερα για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά διαφόρων τύπων καμίνια με συνεχή λειτουργία. Πολύ περιορισμένη χρήση γίνεται με τα καμίνια διακοπτόμενης λειτουργίας, ωστόσο, δεν αναπτύσσονται στην παρούσα διατριβή.

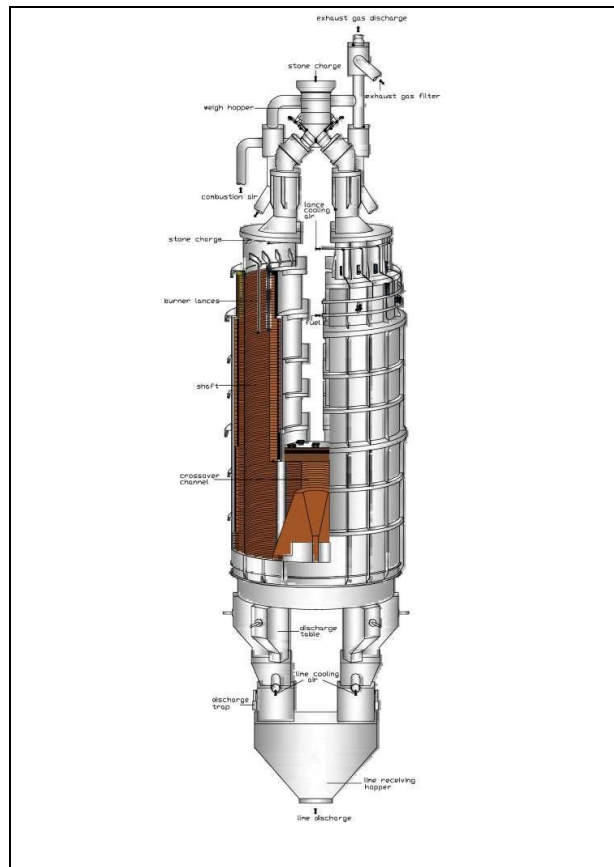
2.3.1 Καμίνια με συνεχή λειτουργία

Τα καμίνια συνεχούς λειτουργίας είναι συνήθως πιο σύνθετα συγκροτήματα και χρησιμοποιούνται όταν η παραγωγή ασβέστη αναμένεται να είναι μεγάλη. Υπάρχουν δύο τύποι καμινίων συνεχούς λειτουργίας: κατακόρυφος και οριζόντιος τύπος (Εικ. 2.2-2.6). Τα κατακόρυφα έχουν συνήθως σχήμα δύο κόλπουρων κώνων

ενωμένων στις βάσεις με τη μεγαλύτερη διάμετρο. Μέγιστη διάμετρος 3 m και ύψος 8 έως 12 m.

Κατασκευάζονται από τοιχοποιία ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή από σιδερένιες λαμαρίνες ενισχυμένες με σιδερένια ελάσματα. Εσωτερικά έχουν ισχυρή θερμική και πυρίμαχη μόνωση.

Τα χαρακτηριστικά τους σημεία είναι: (α) η χοάνη φορτώσεως στο πάνω τμήμα, (β) οι τρύπες (σε ορισμένο ύψος) μέσα από τις οποίες εισέρχονται οι φλόγες της καύσιμης ύλης στο καμίνι και ο (γ) 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 φορτώσεως που βρίσκεται στο άνω τμήμα ή σε πλάγια θέση του καμινιού.



Εικόνα 2.2: Κατακόρυφος τύπος ασβεστουργικού καμινιού συνεχούς λειτουργίας (Maerz 2006).

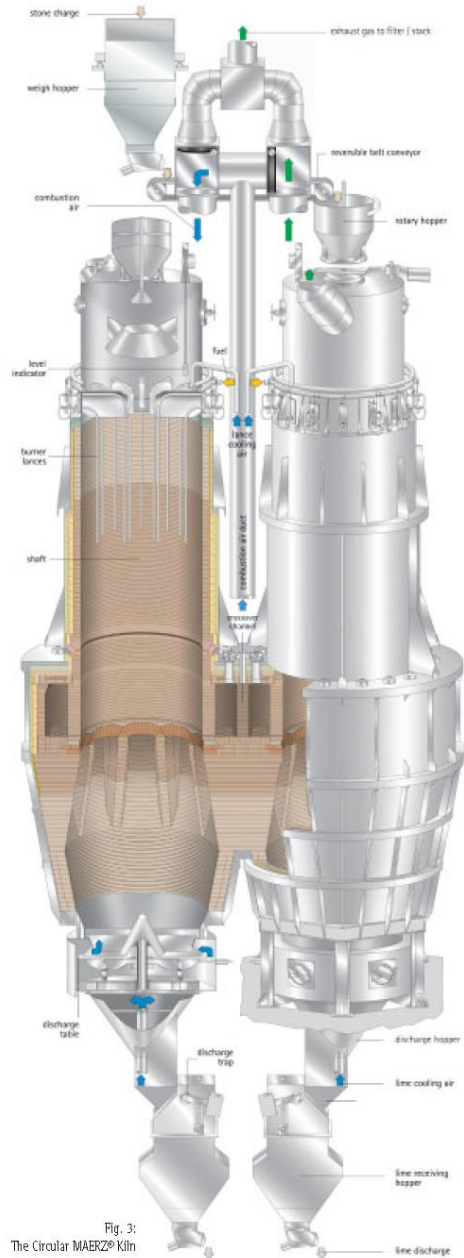
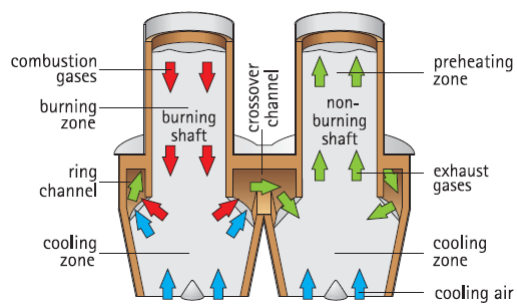
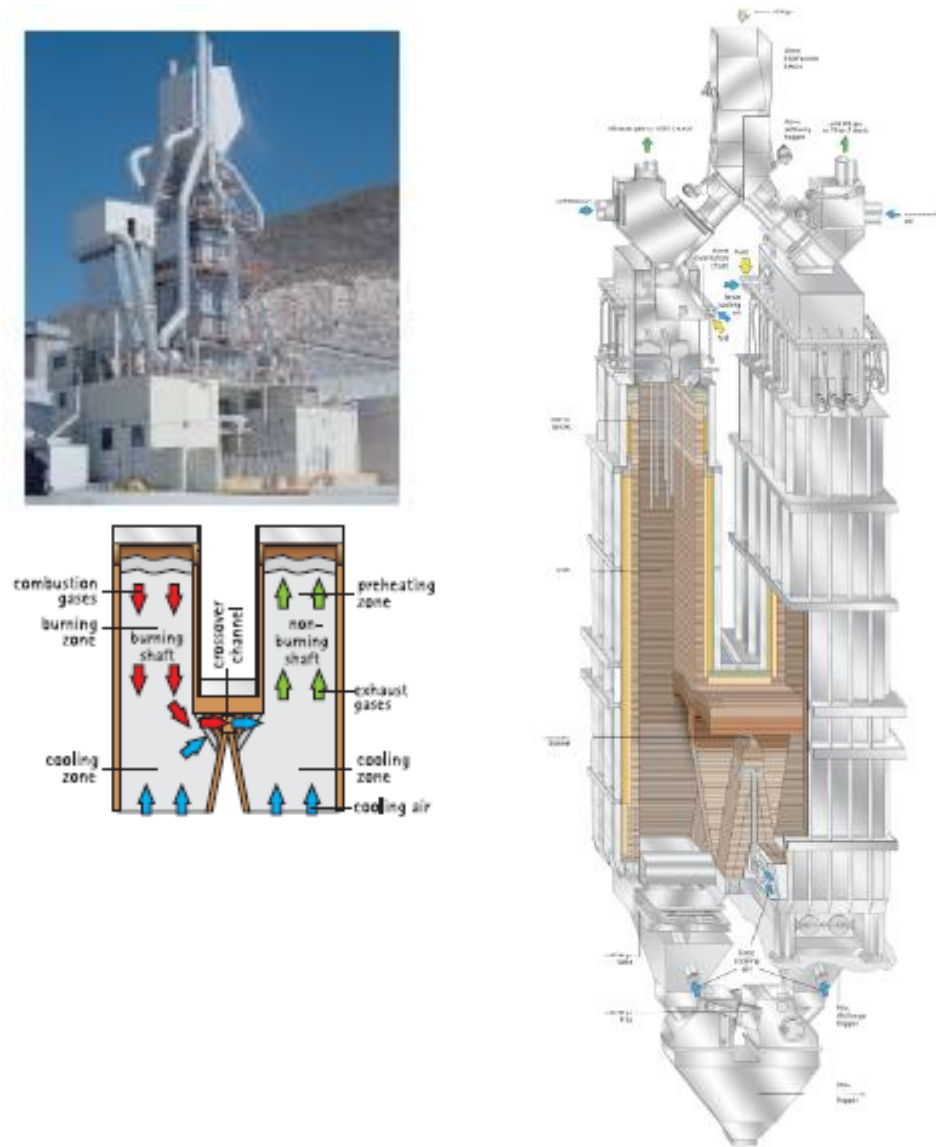
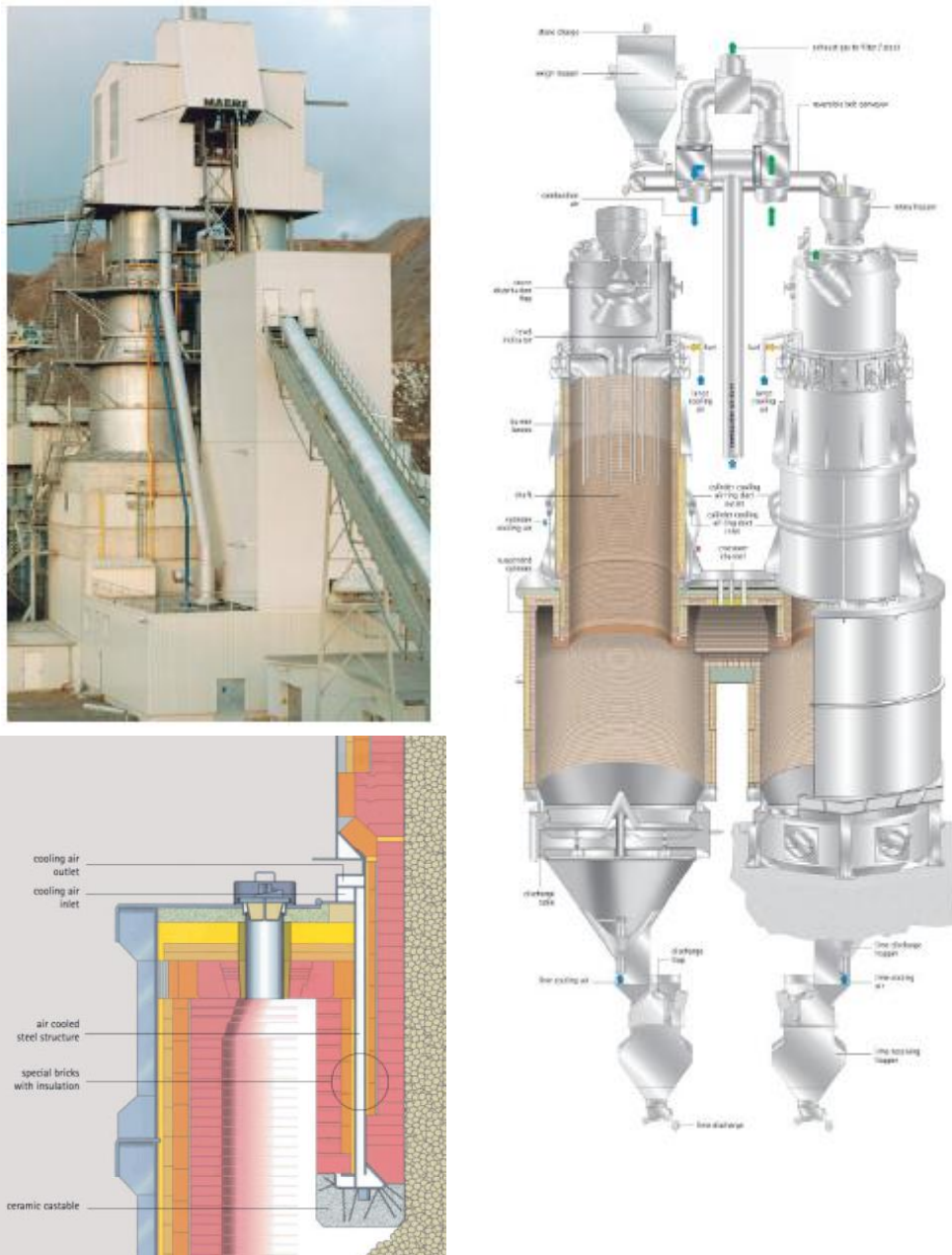


Fig. 3:
The Circular MAERZ® Kiln

Εικόνα 2.3. Καμίνι κυκλικής διάταξης (Circular Kiln). Η καύση του ακατέργαστου υλικού βασίζεται στην παράλληλη ροή του υλικού και των αερίων στην καύσιμη ζώνη και την προθέρμανση του καταναλισκόμενου αέρα (Maerz 2006).



Εικόνα 2.4. Καμίνη πολυγωνικής διάταξης (Rectangular Kiln). Η καύση του ακατέργαστου υλικού βασίζεται στην παράλληλη ροή του υλικού και των αερίων στην καύσιμη ζώνη και την προθέρμανση του καταναλισκόμενου αέρα. Η απλοική σχεδίαση φέρνει σε επαφή δύο καμίνια πολυγωνικής διατομής, κατά τρόπο ώστε η ροή των αερίων από το ένα καμμία στο άλλο να γίνεται μέσω ενός καναλιού crossover (Maerz 2006).



Εικόνα 2.5. Καμίνι για λεπτόκοκκους ασβέστες (Fineline Kiln). Η καύση του ακατέργαστου υλικού βασίζεται στην παράλληλη ροή του υλικού και των αερίων στην καύσιμη ζώνη και την προθέρμανση του καταναλισκόμενου αέρα (Maerz 2006).

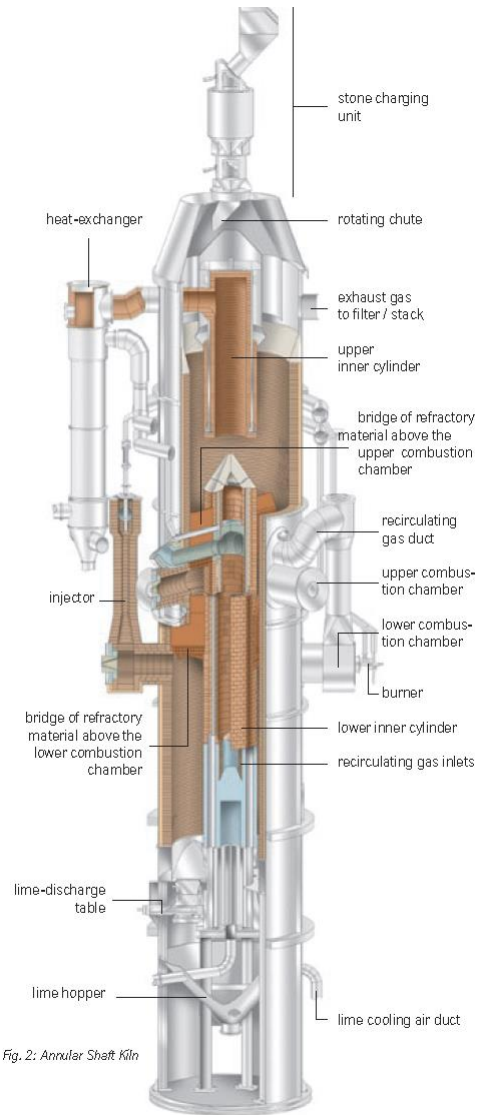
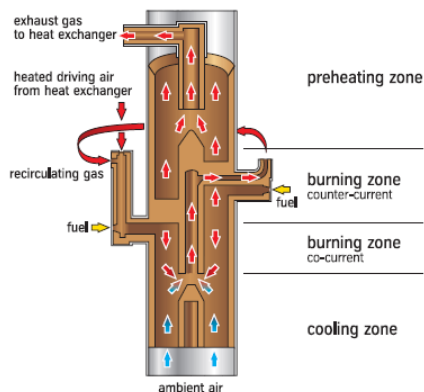


Fig. 2: Annular Shaft Kiln



Εικόνα 2.6. Καμίνι δακτυλιοειδούς διάταξης (Annular shaft Kiln). Βασίζεται στη συνεχή ροή του αερίου με υψηλό περιεχόμενο σε CO₂ (Maerz 2006).

2.4 Μεταφορά – Εμπόριο

Μετά την πύρωση και την ψύξη, ο ασβέστης διατίθεται στο εμπόριο σε τεμάχια, όπως αυτά βγήκαν από το καμίνι, χωρίς περαιτέρω κατεργασία. Το βάρος των τεμαχίων μετράται σε σε κιλά, ενώ παλαιότερα τον μετρούσαν σε στατήρες (καντάρια).

Επειδή ο καμένος ασβέστης έχει την τάση αντίδρασης με το νερό, πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερες προφυλάξεις για την αποθήκευσή του. Οι αποθήκες του ασβέστη πρέπει να είναι ξηροί και καλά στεγασμένοι χώροι. Μπορεί να απορροφήσει εύκολα την ατμοσφαιρική υγρασία και να μετατραπεί σε σκόνη άχρηστη για οποιαδήποτε εργασία. Γι' αυτό την αποφυγή οποιαδήποτε καταστροφή, είναι προτιμότερο αμέσως μετά την παραλαβή του, στο εργοτάξιο να γίνεται το σβήσιμο (η σβέση) και έτσι να παρασκευάζεται υδράσβεστος.

2.5 Ποιότητα και είδος καυσίμου στην ασβεστοποίηση

Κατά τη διάρκεια της ασβεστοποίησης, τα χρησιμοποιηθέντα καύσιμα είναι συνήθως πετρέλαιο, κάρβουνο ή φυσικό αέριο. Τυπικά, τα κατακόρυφα καμίνια χρησιμοποιούν πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, ενώ τα οριζόντια το κάρβουνο, ως καύσιμη ύλη. Το κάρβουνο χρησιμοποιείται σε κονιοποιημένη μορφή και διοχετεύεται μέσα στο θάλαμο καύσης.

Η τελική επιλογή του καυσίμου για την Ελληνική ασβεστοβιομηχανία στηρίζεται στο γεγονός ότι αυτό, μεταξύ άλλων, μπορεί αποφασιστικά να επηρεάσει τα παρακάτω τέσσερα γενικά κριτήρια:

- 1 Την ποιότητα του προϊόντος,
- 2 Το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης έψησης,
- 3 Το κόστος ανά τόνο παραγόμενου ασβέστη,
- 4 Τις εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον.

Αναλύοντας περισσότερο το κάθε κριτήριο η ποιότητα του προϊόντος συνδέεται άμεσα με:

- Το ποσοστό της τέφρας και την θερμοκρασία που αυτή τήκεται
- Το περιεχόμενο S στο τελικό προϊόν .
- Τον βαθμό πρόσμιξής του με διάφορες ακαθαρσίες, οι οποίες επηρεάζουν την λευκότητα του.
- Την ακτινοβολία του καυσίμου η οποία επηρεάζει την κρυσταλλικότητα

Περαιτέρω, το λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης έψησης συνδέεται με:

- Το κόστος διαχείρισης του καυσίμου
- Τα μέτρα ασφάλειας που ανά περίπτωση πρέπει να λαμβάνονται
- Ο βαθμός του αυτομάτου ελέγχου όλης της διαδικασίας έψησης
- Η συχνότητα εμφάνισης λειτουργικών προβλημάτων (πχ επικαθίσεις στα πυρότουβλα που οφείλονται στην τήξη της τέφρας, έμφράξη στους καυστήρες της καμίνου κλπ).
- Το κόστος αποθείωσης προϊόντος από καύσιμο που περιέχει θείο

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το κόστος ανά τόνο παραγόμενου ασβέστη δεδομένου ότι το καύσιμο αντιπροσωπεύει το 30-50% του κόστους παραγωγής. Το κόστος αυτό εξαρτάται από :

- Την τιμή κτήσης του καυσίμου
- Την θερμογόνο του δύναμη
- Τον βαθμό θερμικής απόδοσης της καμίνου
- Το κόστος επεξεργασίας και αποθήκευσης του καυσίμου

Τέλος, η ποιότητα του καυσίμου γενικώς επιδρά στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου, διοξειδίου του θείου και σωματιδίων. Θα πρέπει να τονισθεί ότι η συνολική διαφοροποίηση για το διοξείδιο του άνθρακα είναι μικρή καθόσον τα 2/3 του συνολικού εκπεμπόμενου από μία ασβεστοβιομηχανία προέρχονται από την διεργασία και μόνο το 1/3 προέρχεται από την καύση του καυσίμου

Κεφ. 3

ΑΣΒΗΣΤΟΣ ΑΣΒΕΣΤΗΣ (CaO)

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα είδη του ασβέστη και αναλύονται οι εφαρμογές του υλικού αυτού στο δομικό τομέα. Παράλληλα, αναπτύσσονται οι έννοιες της συρρίκνωσης, της ειδικής επιφάνειας, της πυκνότητας και του πορώδους του παραγόμενου ασβέστη. Τέλος αναλύεται ιδιαίτερα η έννοια της δραστικότητας η οποία και καθορίζει εν πολλοίς την ποιότητα του υλικού.

3.1 Ορολογία ασβέστη

Από τα κύρια πεδία των εφαρμογών της ασβέστου στην Ελλάδα, είναι αυτές που αναφέρονται στην κατασκευή, οι δομικές άσβεστοι δηλαδή. Επειδή πολλές φορές προκαλείται σύγχυση με την ορολογία του ασβέστη, κρίνεται σκόπιμο να δοθούν οι σημαντικότεροι ορισμοί και οι υποδιαίρεσεις των δομικών ασβέστων με την παρατήρηση ότι αυτές κατά κανόνα ακολουθούνται και για τις άλλες χρήσεις (National Lime Association January 2007).

Άσβεστος

Είναι ένας γενικός όρος που περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές μορφές των διαφόρων ποιοτήτων με τις οποίες το οξείδιο ή/και το υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου μπορούν να εμφανισθούν.

Αερικές άσβεστοι

Άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από οξείδιο ή υδροξείδιο του ασβεστίου και οι οποίες σκληρύνονται αργά στον αέρα κάτω από την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Κατά κανόνα δεν σκληρύνονται κάτω από το νερό καθόσον δεν έχουν υδραυλικές ιδιότητες.

Άσβυστοι άσβεστοι (Quicklimes)

Είναι αερικές άσβεστοι που συνίστανται κυρίως από οξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου και παράγονται κατά την ασβεστοποίηση των ασβεστολίθων.

Παρουσιάζουν εξώθερμη αντίδραση όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Ανάλογα με το μέγεθος των χαρακτηρίζονται ως λίθοι, κοκκώδεις, αλεσμένες, πολύ αλεσμένες.

Σβυσμένες άσβεστοι ή υδράσβεστοι (slaked ή hydrated limes)

Είναι αερικές άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από υδροξείδιο του ασβεστίου που προέρχεται από ελεγχόμενο σβύσιμο (προσθήκη νερού) των άσβυστων ασβέστων.

Παράγονται ως ξηρά σκόνη ή ως πολτός και δεν εμφανίζουν εξώθερμη αντίδραση σε επαφή με το νερό.

Σκόνη υδρασβέστου

Η σκόνη υδρασβέστου είναι το ίδιο προϊόν με τον πολτό ασβέστου, απλά επεξεργασμένο και ραφινρισμένο σε μορφή λεπτότατης σκόνης (πούδρα).

Πολτός ασβέστου (Lime putty)

Σβυσμένη άσβεστος αναμειγμένη με νερό προς μία επιθυμητή συνεκτικότητα, που συνίσταται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου με ή χωρίς υδροξείδιο του μαγνησίου. Προκύπτουν από το σβύσιμο των άσβυστων ασβέστων με ελεγχόμενη (που φθάνει έως και 5 φορές την στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα) περίσσεια νερού ή μετά την ανάμειξη υδρασβέστου με νερό.

Γαλάκτωμα ή γάλα ασβέστου (milk of lime)

Το προϊόν που παρασκευάζεται όταν αραιωθεί με νερό άριστης ποιότητας πολτός ασβέστου. Χρησιμοποιείται κυρίως στους λευκούς χρωματισμούς σε συνδυασμό με άλλα υλικά που του επαυξάνουν τις ιδιότητες του. Το αιώρημα αυτό συνήθως περιέχει έως 40% κ.β. στερεά.

Δολομιτικές υδράσβεστοι

Σβυσμένες άσβεστοι που συνίστανται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου καθώς και οξείδιο του μαγνησίου. Διακρίνονται σε α) ημι-ενυδατωμένες που αποτελούνται από υδροξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του μαγνησίου και β) σε πλήρως ενυδατωμένες που είναι μόνο υδροξείδια. Δεν παράγονται βιομηχανικά στην Ελλάδα.

Υδραυλικές άσβεστοι

Είναι άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από πυριτικά άλατα του ασβεστίου και του αργιλίου καθώς και υδροξείδιο του ασβεστίου. Παράγονται με έψηση πλουσίων σε αργίλιο ασβεστολίθων και στην συνέχεια σβύσιμο και άλεση ή με την ανάμειξη των κατάλληλων υλικών με υδροξείδιο του ασβεστίου. Έχουν την ιδιότητα να πήζουν και να σκληρύνονται όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει θετικά στην διαδικασία της σκλήρυνσης. Διακρίνονται στις υδραυλικές και στις φυσικές υδραυλικές ασβέστους. Δεν παράγονται βιομηχανικά στην Ελλάδα.

Ασβεστοί οστράκων

Προκύπτουν από ασβεστοποίηση και σβύσιμο οστράκων.

Ασβεστοί καρβιδίων

Είναι παραπροϊόντα της βιομηχανίας παρασκευής ακετυλενίου από ανθρακασβέστιο. Διατίθενται με μορφή πολτού.

3.2 Τύποι ασβέστη

Οι ασβέστες κατατάσσονται σε δύο τύπους ανάλογα με τις υδραυλικές τους ιδιότητες (Cowper 2000, Eckel 1928, Vicat 2003): (α) μη-υδραυλικές άσβεστοι και (β) υδραυλικές άσβεστοι. Οι μη-υδραυλικοί ασβέστες, αποτελούνται κυρίως από οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και οξείδιο του μαγνησίου (MgO) σε διαφορετικές αναλογίες. Οι υδραυλικοί ασβέστες περιέχουν, εκτός από CaO και MgO, άλλα ενεργά συστατικά όπως πυριτικά του ασβεστίου και αργιλικά (Cowper 2000, Riveros et al. 2004).

3.2.1 Μη-υδραυλικές άσβεστοι

Οι μη-υδραυλικοί ασβέστες διακρίνονται σε τρεις επί μέρους κατηγορίες σύμφωνα με το περιεχόμενό τους σε CaO: (α) παχείς, (β) ισχνοί, και (γ) μαγνησιούχοι ασβέστες (Cowper 2000, Eckel 1928, Vicat 2003).

Οι παχείς ασβέστες περιέχουν περισσότερο από 95 % CaO και 5 % ακαθαρσίες που περιλαμβάνουν MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ κλπ. Ενυδατώνονται πολύ γρήγορα, παρουσιάζουν υψηλό ρυθμό διαστολής 3 φορές του αρχικού όγκου ενώ διαχέουν τη θερμότητα σε μεγάλη έκταση μέσα στη μάζα τους κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης (Cowper 2000, Eckel 1928, Vicat 2003). Οι μαγνησιούχοι ασβέστες περιέχουν περισσότερο από 30% MgO (Cowper 2000, Eckel 1928, Vicat 2003) και σε σχέση με τους παχείς ασβέστες, παρουσιάζουν μικρότερο ρυθμό ενυδάτωσης και διαστολής σε σχέση με τον αρχικό όγκο. Επομένως είναι περιορισμένης αποτελεσματικότητας για αρχική χρησιμοποίηση ίδιων ποσοτήτων σε σχέση με τους παχείς ασβέστες. Οι ισχνοί ασβέστες περιέχουν ακαθαρσίες σε ποσοστό μεγαλύτερο του 5%. (Cowper 2000, Eckel 1928, Vicat 2003).

3.2.2 Υδραυλικές άσβεστοι

Οι υδραυλικές άσβεστοι διακρίνονται σε φυσικούς υδραυλικούς ασβέστες και υδραυλικούς ασβέστες. Οι φυσικά υδραυλικοί ασβέστες παράγονται από ασβεστόλιθους που περιέχουν υψηλά ποσοστά πυριτικού και αργιλικού υλικού. Αυτοί οι τύποι ασβέστη αποτελούνται από CaO, MgO και ακαθαρσίες όπως SiO₂, Al₂O₃ και

Fe₂O₃. Αν χρησιμοποιηθούν ασβεστόλιθοι πλούσιοι σε αργιλοπυριτικά ορυκτά για την παραγωγή άσβηστου ασβέστη, τότε οι ακαθαρσίες του ασβεστόλιθου θα αντιδράσουν με τον άσβηστο ασβέστη κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του πρώτου, σχηματίζοντας πολύπλοκες ενώσεις 3CaOSiO₂ ή και 2CaOAl₂O₃ (Boynton 1966, Cowper 2000, Lea 1940). Τα τελευταία συστατικά, κατά την αντίδραση ενυδάτωσης, συμπαγοποιούνται αυξάνοντας την αντοχή της ασβεστούχου λάσπης. Γι' αυτό το λόγο, τέτοια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ως συνδετικά σε ασβέστες που προορίζονται να εφαρμοστούν σε κατασκευές γεφυρών, έργα απορροής κλπ (Cowan 1977, Davey 1961).

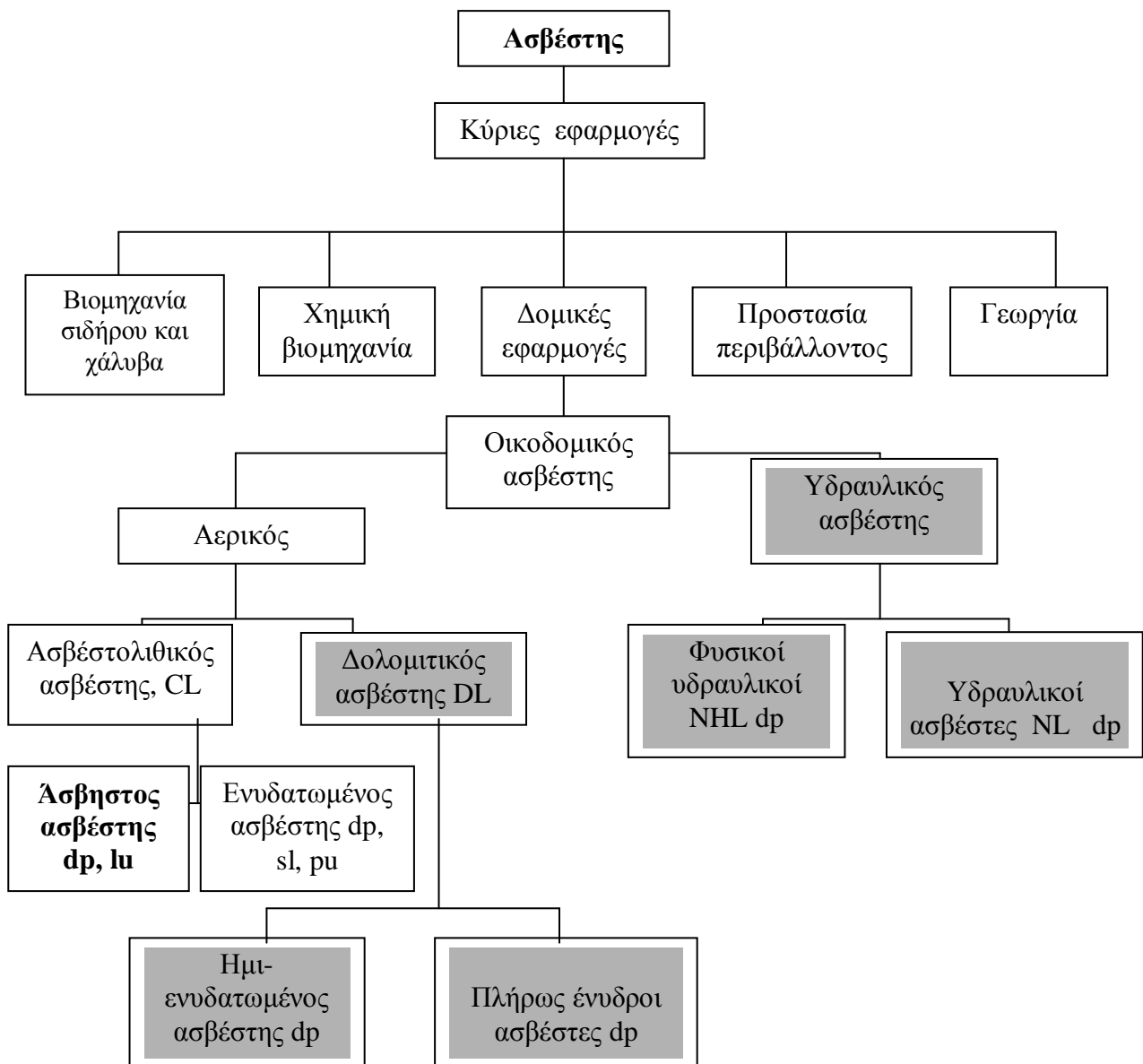
Υδραυλικές άσβεστοι παράγονται επίσης από την προσθήκη πυριτικών (ή και αργιλικών ορυκτών) σε καθαρό ασβεστόλιθο. Η παραγωγή των υδραυλικών ασβεστών πραγματοποιείται από τη θέρμανσή τους στο θερμοκρασιακό εύρος 950-1250 °C. Η διαδικασία ενυδάτωσης είναι πολύ αργή συγκρινόμενη με την αντίστοιχη των μη-υδραυλικών ασβεστών, ενώ διαστέλλονται σε μικρότερο βαθμό κατά την αντίδραση ενυδάτωσης (Cowper 2000, Lea 1940). Οι υδραυλικοί ασβέστες, σκληραίνουν όχι μόνο από την επίδραση του νερού αλλά και από την επίδραση του αερίου CO₂ (Cowper 2000, Lea 1940).

Οι υδραυλικές άσβεστοι χαρακτηρίζονται επίσης με βάση τους δείκτες υδραυλικότητας και τσιμεντοποίησης. Οι υψηλότερες τιμές αυτών των δεικτών δείχνουν την υψηλότερη υδραυλική ικανότητα του ασβέστη. Οι τύποι που εκφράζουν τους προαναφερθέντες δείκτες είναι οι ακόλουθοι (Boynton 1980, Vicat 2003).

$$\text{Δείκτης υδραυλικότητας} = (\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{SiO}_2) / (\% \text{CaO} + \% \text{MgO})$$

$$\text{Δείκτης τσιμεντοποίησης} = (2.8\% \text{SiO}_2 + 1.1\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\% \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\% \text{CaO} + 1.4\% \text{MgO})$$

Σύμφωνα με τον Cowper (2000), οι τιμές υδραυλικού δείκτη από 0.1-0.2 χαρακτηρίζουν τις ασθενείς υδραυλικές ασβέστους ενώ από 0.2-0.4 τους ενδιάμεσους έως κανονικούς υδραυλικούς ασβέστες.



Σχήμα 3.1. Διάφορες μορφές και χρήσεις ασβέστη. Σε γκριζο φόντο είναι οι ποιότητες που δεν απαντώνται στην Ελλάδα (dp : σε μορφή σκόνης, sl : σε μορφή αιωρήματος, pu : σε μορφή πολτού)

3.3. Εφαρμογές ασβέστη στη δομική

Στην ακόλουθη ενότητα παρουσιάζονται οι τύποι των οικοδομικών ασβεστών και οι προδιαγραφές ασβέστη σύμφωνα με το πρότυπο EN 459-1.

3.3.1 Ταξινόμηση

Οι αερικοί ασβέστες θα πρέπει να ταξινομηθούν σύμφωνα με το συνολικό τους περιεχόμενο σε CaO + MgO και οι υδραυλικοί ασβέστες σύμφωνα με την θλιπτική αντοχή που δίδεται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Τύποι των οικοδομικών ασβεστών.

Σχεδιασμός	Σύντμηση
Ασβέστες του ασβεστίου 90	CL 90
Ασβέστες του ασβεστίου 80	CL 80
Ασβέστες του ασβεστίου 70	CL 70
Δολομιτικοί ασβέστες 85	DL 85
Δολομιτικοί ασβέστες 80	DL 80
Υδραυλικοί ασβέστες 2	HL 2
Υδραυλικοί ασβέστες 3.5	HL 3.5
Υδραυλικοί ασβέστες 5	HL 5
Φυσικός υδραυλικός ασβέστης 2	NHL 2
Φυσικός υδραυλικός ασβέστης 3.5	NHL 3.5
Φυσικός υδραυλικός ασβέστης 5	NHL 5
*: Επιπροσθέτως οι αερικοί ασβέστες είναι ταξινομημένοι σύμφωνα με τις δικές τους συνθήκες παράδοσης. Ο άσβηστος ασβέστης (Q) ή ένυδροι ασβέστες (S). Στη συγκεκριμένη περίπτωση των ενυδατωμένων δολομιτικών ασβεστών, ο βαθμός ενυδάτωσης προσδιορίζεται ως S1: ημι-ενυδατωμένοι, S2 απόλυτα ενυδατωμένοι.	

Η ταξινόμηση αναφέρεται στις ελάχιστες απαιτήσεις για κάθε τύπο (Βλέπε πίνακες 3.1 και 3.2). Η συμμόρφωση με αυτές τις απαιτήσεις καθορίζεται με την έννοια της στατιστικής ποιότητας ελέγχου όπως περιγράφεται στον όρο 5 αυτού του Ευρωπαϊκού προτύπου.

Παραδείγματα χαρακτηρισμού ασβεστών

- #1:** Ο ασβέστης του ασβεστίου 90 στη μορφή του άσβεστου ασβέστη χαρακτηρίζεται ως EN 459-1 CL 90 Q.
- #2:** Ο ασβέστης του ασβεστίου 80 στη μορφή του ενυδατωμένου ασβέστη (σβησμένος) χαρακτηρίζεται ως EN 459-1 CL 80 S.
- #3:** Δολομιτικός ασβέστης 85 στη μορφή του ημι-ενυδατωμένου χαρακτηρίζεται ως EN 459-1 DL 85 – S1.
- #4:** Υδραυλικός ασβέστης 5 χαρακτηρίζεται ως EN 459-1 HL 5.

#5: Φυσικός υδραυλικός ασβέστης 3.5 με ποζολανικά πρόσθετα χαρακτηρίζεται ως EN 459-1 NHL 3.5 – Z.

3.3.2 Χημικές απαιτήσεις

Η σύνθεση του οικοδομικού ασβέστη θα πρέπει να συμμορφώνεται με τις αξίες του πίνακα 3.2 όταν δοκιμάζεται σε σχέση με το EN 459-2:2010. Όλοι οι τύποι ασβέστη που δίδονται στη λίστα του πίνακα 3.2 μπορούν να περιέχουν πρόσθετα σε μικρές ποσότητες ώστε να βελτιωθούν οι κατασκευαστικές ιδιότητες του οικοδομικού ασβέστη. Όταν το περιεχόμενο υπερβαίνει το 0.1%, το πραγματικό ποσό και οι τύποι θα πρέπει να δηλώνονται.

Πίνακας 3.2. Χημικές απαιτήσεις του ασβέστη (% κατά βάρος).

Τύπος του οικοδομικού ασβέστη	CaO + MgO	CO ₂	SO ₃	Διαθέσιμος ασβέστης	
CL 90	≥ 90	≤ 5*	≤ 4	≤ 2	-
CL 80	≥ 80	≤ 5*	≤ 7	≤ 2	-
CL 70	≥ 70	≤ 5	≤ 12	≤ 2	-
DL 85	≥ 85	≥ 30	≤ 7	≤ 2	-
DL 80	≥ 80	≥ 5	≤ 7	≤ 2	-
HL 2	-	-	-	≤ 3**	≥ 8
HL 3.5	-	-	-	≤ 3**	≥ 6
HL 5	-	-	-	≤ 3**	≥ 3
NHL 2	-	-	-	≤ 3**	≥ 15
NHL 3.5	-	-	-	≤ 3**	≥ 9
NHL 5	-	-	-	≤ 3**	≥ 3

[†]MgO περιεχόμενο μέχρι 7% είναι αποδεκτό εάν η σταθερότητα όγκου σύμφωνα με τη δοκιμή που περιγράφεται στο 5.3 του EN 459-2 είναι δεκτή.
 ΣΗΜΕΙΩΣΗ : Οι τιμές είναι εφαρμόσιμες σε όλα τα είδη ασβέστη. Για τον άσβηστο ασβέστη αυτές οι τιμές ανταποκρίνονται στο τελικό προϊόν, για όλα τα άλλα είδη ασβέστη (ενυδατωμένος ασβέστης, ασβεστοπολιτός και υδραυλικός ασβέστης) οι τιμές αναφέρονται σε προϊόν χωρίς φυσική υγρασία ή ενωμένο νερό.
^{**}SO₃ περιεχόμενο παραπάνω από 3% και μέχρι 7% είναι επιτρεπτό, εάν αναφέρεται η σταθερότητα όγκου μετά από παραμονή στο νερό για 28 ημέρες, χρησιμοποιώντας την δοκιμή που περιγράφεται στο EN 196-2.

3.4 Συστολή

Στην παρούσα ενότητα δίνονται πειραματικά δεδομένα μετρήσεων των χαρακτηριστικών της συστολής σε 43 εμπορικούς ασβεστόλιθους (υψηλής συγκέντρωσης ασβεστίου). Οι ασβεστόλιθοι χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος πυκνότητας και κρυσταλλικής δομής, κατά την ασβεστοποίησή τους σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 954 – 1343 °C. Όλα τα δείγματα ασβεστοποιήθηκαν πλήρως όπως αποδείχθηκε από τις τιμές στις απώλειες πύρωσης. Η ασβεστοποίηση πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο. Παρατηρήθηκε ότι η συστολή όλων των ασβεστολίθων αυξήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας ασβεστοποίησης. Το ποσοστό % της αύξησης της συστολής, ωστόσο, διέφερε ανάμεσα στα διαφορετικά πετρώματα. Ειδικότερα, κάποιοι ασβεστόλιθοι, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (927 - 954 °C) άρχισαν να διαστέλλονται πριν τελικά

συρρικνωθούν. Πριν την έψηση έγινε λεπτομερής πετρογραφική εξέταση των πετρωμάτων. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στον αν οι κρύσταλλοι είναι μικροί, μέτριοι, ωολιθικοί κ.λ.π. Παρατηρήθηκε επίσης μερική συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους κρυστάλλων και της συστολής. Μέγιστη τιμή συστολής παρατηρήθηκε στα δείγματα που αποτελούνται από από τραχείς και ωολιθικούς κρυστάλλους. Ελάχιστη τιμή συστολής παρατηρήθηκε στα δείγματα εκείνα που αποτελούνται από από λεπτούς και μεσαίου μεγέθους κρυστάλλους. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες σημαντικές εξαιρέσεις. Στην προσπάθεια να ερμηνευτούν αυτές οι ασυνέπειες, πραγματοποιήθηκε πλήρης χημική, φασματοσκοπική και πετρογραφική ανάλυση των 43 ασβεστολίθων. Από τις αποτελέσματα των αναλύσεων προέκυψε ότι, δεν υπήρχε συσχέτιση της συστολής με την χημική σύσταση, ποιοτικά και ποσοτικά, με εξαίρεση το Na₂O. Η συστολή της άσβεστης άσβεστου υπολογίστηκε από το ειδικό βάρος του ασβεστόλιθου και από την απώλεια πύρωσης με μια συγκεκριμένη σχέση:

$$S = 100 \frac{\frac{100 - 100 - L}{D_s} - \frac{DL}{100D_s}}{100D_s},$$

όπου S = Συστολή (%), D_s = Πυκνότητα πετρώματος, DL = Πυκνότητα άσβεστης άσβεστου και L = Απώλεια πύρωσης

Ασβέστες με χαμηλή συστολή και υψηλό πορώδες παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα. Έχει μελετηθεί η επίδραση από μεταβαλλόμενη ατμόσφαιρα ασβεστοποίησης, στη συστολή της άσβεστης άσβεστου με χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1400 °C. Ασβεστόλιθοι, υψηλοί σε ασβέστιο, μπορεί να παρουσιάζουν όμοιες τιμές συστολήζοταν εκτεθούν ωστόσο σε διαφορετικές ατμόσφαιρες, όπως 100% CO₂, 30% CO₂ και 70% N₂, και 100% N₂. Ελάχιστες τιμές συστολής παρατηρήθηκαν στην ατμόσφαιρα του αζώτου και σ' εκείνη που είναι κορεσμένη σε CO₂.

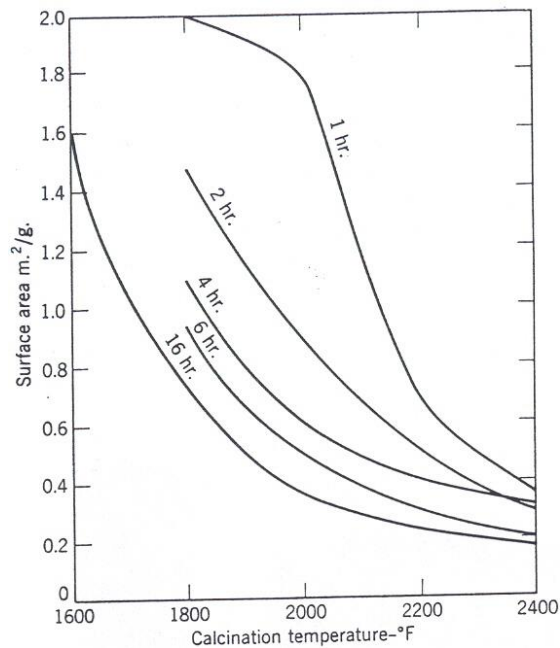
Δολομίτες επίσης παρουσιάζουν μέγιστη ποσότητα μεταβολής στην συστολή αλλά τείνουν να συσταθούν γενικώς λιγότερο από υψηλού ασβεστίου πετρώματα. Μελέτες για τρεις δολομίτες στο θερμικό μικροσκόπιο σε ατμόσφαιρα CO₂ και N₂ αποδίδουν παρόμοια αποτελέσματα τιμών συστολής. Η ελάχιστη συστολή παρατηρήθηκε σε ατμόσφαιρα CO₂ και η μέγιστη σε N₂. Η ερμηνεία για τη διαφορετική συμπεριφορά της συστολής των δολομιτών αποδίδεται στη διαφορετική χημική τους σύσταση. Ειδικότερα, ο βαθμός της γραμμικής συστολής

αυξάνεται ανάλογα με τις συνολικές ακαθαρσίες των δολομιτών ενώ όσο μεγαλύτερες είναι οι ακαθαρσίες τόσο μεγαλύτερη είναι η συστολή.

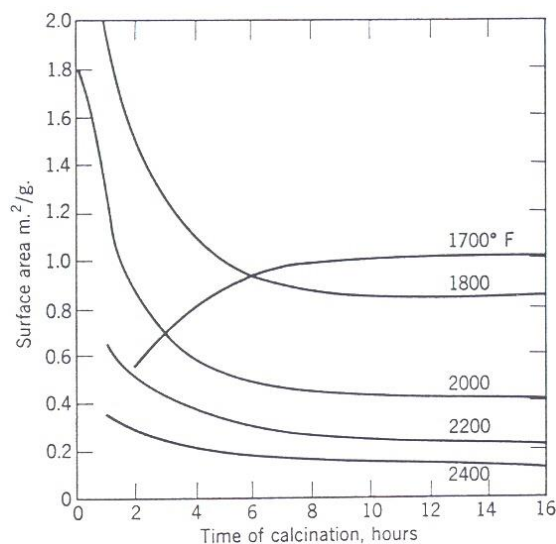
3.5 Πορώδες και πυκνότητα

Στους παράγοντες του πορώδους, της πυκνότητας και της κατανομής του μεγέθους των πόρων, υπάρχει μια αλληλεξάρτηση. Αυτή η συσχέτιση ασκεί μία σημαντική επίδραση στις συνήθεις μετρήσιμες ιδιότητες της άσβηστης άσβεστου, όπως η δραστηκότητα (reactivity). Ένας πορώδης ασβέστης έχει συνήθως μικρή συστολή. Μια πυκνή άσβεστος με μικρό πορώδες έχει υψηλή γραμμική διαστολή. Όταν αυξάνουν οι θερμοκρασίες ασβεστοποίησης ή διατηρούνται σε ένα μέτριο ή υψηλό εύρος θερμοκρασιών, υπάρχει μια υποβάθμιση στο πορώδες.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα μετρήσεων πορώδους για 41 δείγματα ασβεστολίθων. Τα αποτελέσματα λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ασβεστοποίησης με διαφορετικό συνδυασμό θερμοκρασίας - χρόνου. Εξ' αυτών, δέκα υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο ασβεστόλιθοι, υπέστησαν μια σειρά πειραμάτων σε ηλεκτρικό φούρνο. Παρατηρήθηκε ότι για σταθερό χρονικό διάστημα από μία έως δυο ώρες υπάρχει ελάχιστη έως καθόλου επίδραση στο πορώδες, στην εξωτερική επιφάνεια ή στην δραστηκότητα σε ένα χαμηλό εύρος θερμοκρασιών ασβεστοποίησης από 954 - 1066 °C. Οι πυκνότητες αυτών των άσβηστων άσβεστων διατηρήθηκαν σταθερές. Επίσης κατά την αιφνίδια ασβεστοποίηση (ξαφνική εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας χωρίς προθέρμανση) αυξάνεται, συνήθως ανώμαλα, η πυκνότητα του παραγόμενου οξειδίου, . Στις εικόνες 3.2 και 3.3 παρατηρούμε σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα σε ασβεστόλιθους που έχουν 98.5% CaCO₃.



Εικόνα 3.2. Σχέση ειδικής επιφάνειας και θερμοκρασίας ασβεστοποίησης.

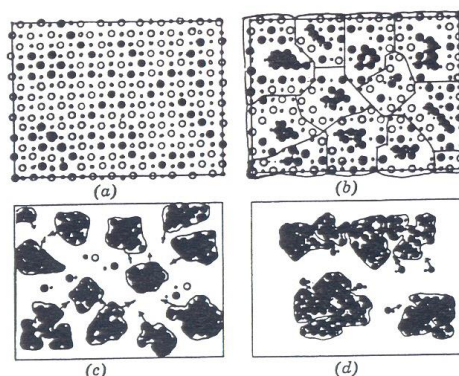


Εικόνα 3.3. Σχέση ειδικής επιφάνειας και χρόνου ασβεστοποίησης.

Η κατανομή του πορώδους έχει μελετηθεί με ειδικά σχεδιασμένα ποροσίμετρο και έχει υπολογιστεί ότι ο τύπος του πορώδους που συμβάλλει περισσότερο σε μια μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, είναι πόροι με το μικρότερο κατά μέσο όρο μέγεθος, μετρημένοι σε μονάδες Å. Θεωρούν ότι αν δύο άσβηστοι άσβεστοι έχουν το ίδιο ποσοστό πορώδους, αλλά η μία έχει κατά μέσο όρο διάμετρο πόρων 1000 Å και η άλλη 40 Å, η εσωτερική επιφάνεια του ασβέστη με τους μεγαλύτερους πόρους θα έχει μόνο το 4 % της επιφάνειας του ασβέστη με τους μικρότερους πόρους.

Σε πειράματα ασβεστοποίησης σε ισλανδική κρύσταλλο (ποικιλία του ορυκτού ασβεστίτης με χαρακτηριστικά σχισμογενή ρομβόεδρα και ισχυρή διπλοθλαστικότητα) έχει επιτευχθεί υψηλό πορώδες, ειδική επιφάνεια και δραστηριότητα. Αντίθετα, σε κοινούς ασβεστόλιθους, επιτυγχάνονται μικρότερες τιμές δραστηριότητας εξαιτίας των περιεχόμενων ακαθαρσιών..

Η εξήγηση για την αύξηση της πυκνότητας και της συστολής είναι ότι οι κρύσταλλοι του CaO σχηματίζονται δια μέσω της διάσπασης με ταυτόχρονη ένωση προοδευτικά προς μεγαλύτερους κρυσταλλίτες. Σε πειράματα με ασβεστίτη μέσω μικροφωτογραφιών, έχει υπολογιστεί ότι αυτοί οι κρύσταλλοι στους 900 °C (αρχή της διάσπασης) είναι μόλις 0.1μ. Στους 1000 °C έχουν αποκτήσει μέγεθος 1μ λόγω της συνάθροισης κρυσταλλιτών. Στους 1100 °C μια ακόμη μεγαλύτερη μάζα από κρυσταλλίτες σχηματίζεται. Με την συνεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας αυτή η μάζα αυξάνεται σταθερά και την συγκρατούν πολύ ισχυροί δεσμοί. Η εικόνα 3.4 επεξηγεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων, διευκρινίζοντας την αιτία της συστολής και της αύξησης της πυκνότητας.



Εικόνα 3.4. Γραφική απεικόνιση σταδιακής μετατροπής οξειδίων του ασβέστη σε μεγάλους κρυσταλλίτες καθώς η θερμοκρασία ασβεστοποίησης αυξάνει.

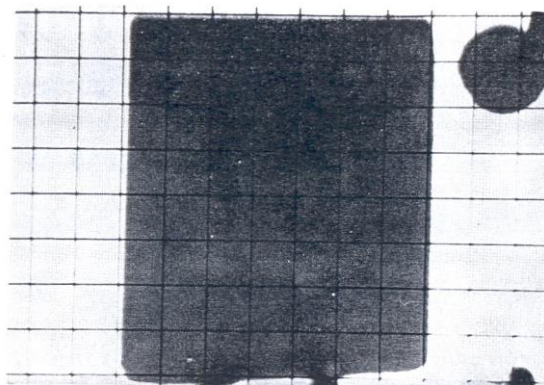
Με πειράματα ακτίνων-X παρατηρήθηκε η σταδιακή επαύξηση των κρυσταλλιτών κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ασβεστοποίησης. Εκτιμάται κατά μέσο όρο ότι οι κρύσταλλοι του CaO αυξάνουν κατά μια τάξη μεγέθους 1000 (από 0.1 σε 100 μ), μεταξύ αρχικής και μέγιστης (1649 °C) θερμοκρασίας ασβεστοποίησης. Στη μέγιστη θερμοκρασία το υλικό έχει ψηθεί με τρόπο που θεωρείται ότι έχει αδρανοποιηθεί (dead – burned). Ωστόσο με δολομίτη παρατηρήθηκε ότι η προσαύξηση των κρυσταλλιτών CaO είναι πιο γρήγορη από τους κρυσταλλίτες του MgO. Αποτέλεσμα του προηγούμενου φαινομένου είναι τελικά να

σχηματίζονται πολύ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι CaO. Η εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι τα σωματίδια του CaO κατέχουν χαμηλότερη «ενέργεια δεσμών» από ότι εκείνα του MgO. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος είναι ότι το CaO μπορεί να μεταναστεύει ευκολότερα στο πλέγμα. Επίσης δεν υπάρχει γραμμική αλλαγή στην πυκνότητα του αρχικού λίθου καθώς οι κρυσταλλίτες αυξάνουν μέχρι το στάδιο της αδρανοποίησης (dead – burned). Στο στάδιο αυτό το φυσικό μέγεθος των σωματιδίων σμικρύνεται αισθητά. Πριν το στάδιο της αδρανοποίησης (dead – burned), η μόνη αλλαγή στην μοριακή γεωμετρία είναι η ελάττωση στο μέγεθος των πόρων και στην ειδική επιφάνεια.

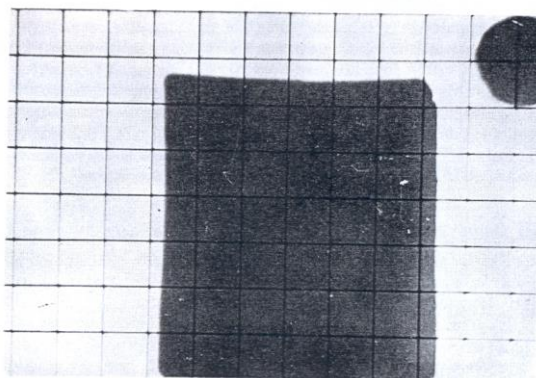
Το αληθινό ειδικό βάρος του CaO είναι από 3.34 έως 3.40 g/mL. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν θεωρητικά καθαρή άσβεστη άσβεστος έχει αδρανοποιηθεί (dead – burned), αποδίδοντας έτσι βέλτιστη συστολή, αύξηση πυκνότητας και μηδενικό πορώδες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σχεδόν αδύνατο να επιτευχθούν εμπορικά. Γενικά τιμές μεταξύ 2.5 και 3.0 g/cm³ σημαίνουν υπερψημένη (hard – burned), μη δραστική άσβεστο. Γίνεται προσπάθεια για ασβεστοποίηση με υψηλό πορώδες και μεγάλη δραστικότητα μόνο με 1.45 έως 1.65 g/ cm³ ειδικό βάρος, θεωρώντας ένα πορώδες πάνω από το 50%. Πρακτικά ένας τέτοιος ασβέστης είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστεί βιομηχανικά.

Μια περίληψη των ειδικών βαρών από υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθους αποκαλύπτει ένα εύρος τιμών από 1.72 – 2.71 g/ cm³. Οι 25 από τους 43 κυμαίνονταν μεταξύ 1.72 και 1.96 g/ cm³.

Παρατηρείται γενικά ότι η επικρατούσα συστολή λαμβάνει χώρα με καθαρό ασβεστίτη (Ισλανδική κρύσταλλο). Οι εικόνες 3.5 και 3.6 παρουσιάζουν την κατά προσέγγιση 15% γραμμική μείωση του κύβου ασβεστίτη σε θερμικό μικροσκόπιο στους 500 και 1400 °C.



Εικόνα 3.5. Δείγμα κύβου ασβεστίτη σε θερμαινόμενο μικροσκόπιο στους 500 °C.



Εικόνα 3.6. Το δείγμα της εικόνας 3.5 μετά από αύξηση της θερμοκρασίας στους 1400 °C (dead – burned).

3.6. Δραστικότητα

Η δραστικότητα περιγράφει τη σχετική ικανότητα του άσβηστου ασβέστη να ανταποκρίνεται σε χημικές αλλαγές με την επίδραση του νερού. Η δραστικότητα είναι συνάρτηση της καθαρότητας, του μεγέθους των σωματιδίων και άλλων παραγόντων όπως το πορώδες. Επιπλέον, ο ρυθμός σβησίματος (ενυδάτωσης) είναι η μέτρηση του χρόνου που απαιτείται ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία σβησίματος του ασβέστη. Όταν η θερμοκρασία ενός δείγματος φθάσει σε ένα μέγιστο τότε θεωρείται ότι η διαδικασία έχει ολοκληρωθεί. Η αύξηση της δραστικότητας, συνοδεύεται από αύξηση του ρυθμού ενυδάτωσης, της τελικής θερμοκρασίας και της ελεύθερης επιφάνειας του ενυδατωμένου ασβέστη.

3.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου σβησμένου ασβέστη

Οι ιδιότητες που επηρεάζουν τη διαδικασία της ενυδάτωσης και την ποιότητα του παραγόμενου σβησμένου ασβέστη, επομένως και τη δραστικότητα, είναι η καθαρότητα του άσβηστου ασβέστη, το πορώδες, η κατανομή του μεγέθους των

πόρων, το μέγεθος των κρυστάλλων και το περιεχόμενο σε οξείδιο του μαγνησίου. Παράλληλα, μία σειρά εξωτερικών παραγόντων όπως η θερμοκρασία της αντίδρασης ενυδάτωσης, η ποσότητα και η ποιότητα του προστιθέμενου νερού, η αναλογία νερού/ασβέστη, ο ρυθμός ανάδευσης του υλικού και η γήρανση του ασβέστη.

3.7.1 Περιεκτικότητα σε MgO

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επιδρά στη διαδικασία της ενυδάτωσης του άσβηστου ασβέστη και στις ιδιότητες του σβησμένου ασβέστη, αποτελεί το περιεχόμενο σε MgO. Η ένταση και η ταχύτητα της διαδικασίας της ενυδάτωσης ελαττώνονται με αύξηση του ποσοστού MgO στον άσβηστο ασβέστη (Boynton 1966, Eckel 1928). Ο δολομιτικής σύστασης άσβηστος ασβέστη απαιτεί υψηλότερη πίεση για την ολοκλήρωση της διαδικασίας ενυδάτωσης σε σχέση με έναν άσβηστο ασβέστη με υψηλό ασβέστη που ενυδατώνεται σε πίεση 1 atm (Boynton 1966, Eckel 1928). Όμοια, η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της εξώθερμης αντίδρασης θα είναι μικρότερη όταν προστίθενται ασβέστες με υψηλότερο περιεχόμενο σε MgO. Έτσι λοιπόν, η αύξηση του MgO στον άσβηστο ασβέστη έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ενυδάτωσης (Boynton 1966, Eckel 1928). Όταν ενυδατωθεί ένα κιλό καθαρού άσβηστου ασβέστη παράγονται 123.5 cal θερμότητας. Από την άλλη, κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης ενός κιλού δολομιτικής σύστασης άσβηστου ασβέστη, απελευθερώνονται μόλις 95.8 cal θερμότητας.

3.7.2 Πορώδες

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επιδρά στη διαδικασία της ενυδάτωσης αποτελεί το πορώδες του άσβηστου ασβέστη (Boynton 1966, Schlitt and Healy 1970). Άσβηστοι ασβέστες με υψηλό πορώδες ενυδατώνονται γρηγορότερα σε σχέση με αντίστοιχους που έχουν μικρότερο πορώδες (Boynton 1966, Schlitt and Healy 1970).

3.7.3 Προσμίξεις

Αν χρησιμοποιηθεί αρχικά, ποσότητα μη καθαρού άσβηστου ασβέστη, τότε έχει ως αποτέλεσμα αυτός να ενυδατώνεται με πολύ χαμηλό ρυθμό εξαιτίας του υψηλού ποσοστού ακαθαρσιών (Schlitt and Healy 1970). Οι προσμίξεις φράσσουν τους διαθέσιμους πόρους του άσβηστου ασβέστη με αποτέλεσμα να προλαμβάνουν την αντίδραση του τελευταίου με το προστιθέμενο νερό (Schlitt and Healy 1970).

3.7.4 Ποσότητα του νερού

Μία ακόμα ιδιότητα που επηρεάζει την ποιότητα του παραγόμενου σβησμένου ασβέστη είναι η αναλογία νερού/άσβηστου ασβέστη. Ο σχηματισμός διαφορετικών ενυδατωμένων μορφών άσβηστου ασβέστη (dry hydrate, putty, slurry, milk of lime) οφείλεται στην ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης (Boynton 1966, 1984).

3.7.5 Ποιότητα του νερού

Η παρουσία των θειικών και θειούχων μέσα στο νερό, προκαλεί επιβράδυνση του ρυθμού της αντίδρασης ενυδάτωσης του άσβηστου ασβέστη σχηματίζοντας στην επιφάνεια κυρίως άλατα γύψου και calcium sulfite hemihydrate. Το τελευταίο έχει σαν αποτέλεσμα τα συστατικά αυτά να προκαλούν αναστολή της αντίδρασης του νερού με το διαθέσιμο άσβηστο ασβέστη (Boynton 1966, Dornap 1977, Hassibi 1999, Holmes and Wingate 1997). Επίσης, η παρουσία χλωριόντων και σακχάρων προσδίδει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα στις ιδιότητες του νερού που προστίθεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του άσβηστου ασβέστη. Η παρουσία αυτών των ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αντίδρασης ενυδάτωσης αυξάνοντας το ρυθμό της (Boynton 1966, Dornap 1977, Hassibi 1999, Holmes and Wingate 1997). Από την άλλη η παρουσία των χλωριόντων δημιουργεί ευδιάλυτα άλατα που προκαλούν αλλοιώσεις. Σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες λοιπόν (Boynton 1966, Dornap 1977, Hassibi 1999, Holmes & Wingate 1997), για να ολοκληρωθεί επιτυχώς η διαδικασία της ενυδάτωσης, το νερό θα πρέπει να είναι απόλυτα καθαρό.

3.7.6 Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ενυδάτωσης, αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα σε σχέση με την αποτελεσματική ολοκλήρωση της τελευταίας (Boynton 1966, Hedin 1963). Αν η θερμοκρασία της είναι υψηλή τότε η αντίδραση ενυδάτωσης θα γίνει ταχέως (Boynton 1966, Hedin 1963). Παρόλαυτα, σύμφωνα με πιο πρόσφατες μελέτες (Cowper 2000), εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν στην καταστροφή των ιδιοτήτων που εκφράζουν την πλαστικότητα του άσβηστου ασβέστη. Γι'αυτό για να επιτευχθεί αποτελεσματική ενυδάτωση η αντίδραση θα πρέπει να πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 71 και 93⁰C (Boynton 1966).

3.7.7 Ανάδευση

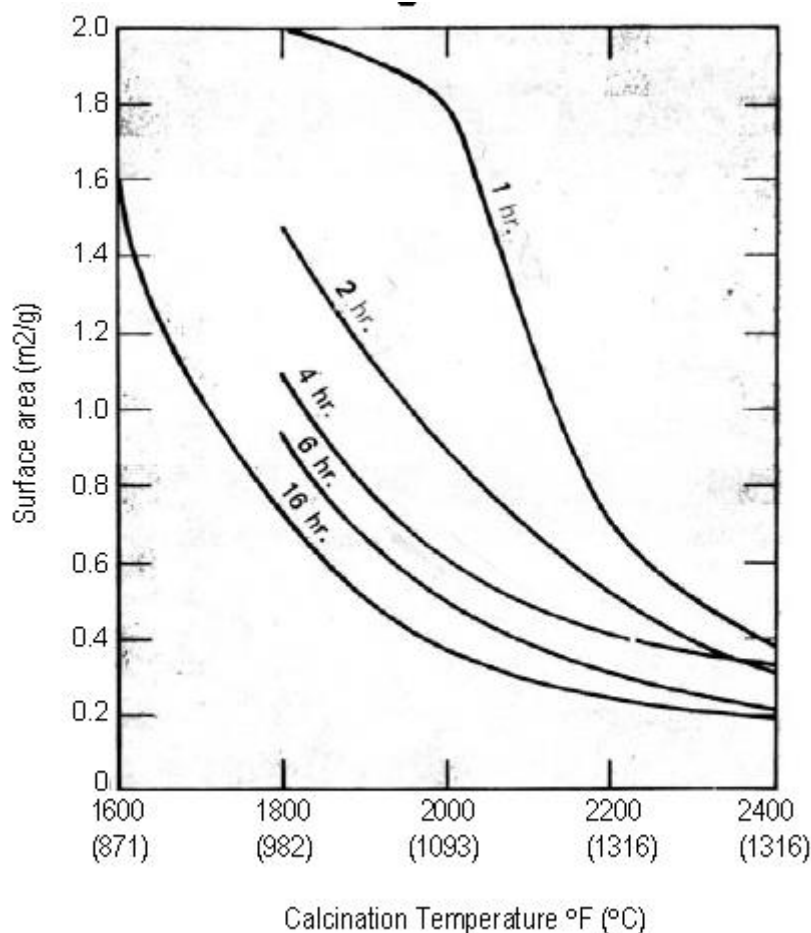
Η ανάδευση κατά τη διάρκεια της διαδικασία ενυδάτωσης έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αντίδρασης, εξαιτίας της γρήγορης διάχυσης του νερού προς τον άσβηστο ασβέστη (Boynton 1966, Dornap 1977). Αντίθετα, όταν η διαδικασία ανάδευσης γίνεται με χαμηλό ρυθμό, οδηγεί σε μη επιθυμητές επιδράσεις, καθώς η αντίδραση ενυδάτωσης της άσβηστης ασβέστου δεν ολοκληρώνεται (Boynton 1966).

3.7.8 Γήρανση

Η γήρανση του άσβηστου ασβέστη επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα του σβησμένου ασβέστη (Carrington and Swallow 1996, Lynch 1998). Κατά τη γήρανση του υλικού, αυξάνονται τόσο η πλαστικότητα όσο και η δυνατότητα κατακράτησης νερού από τον σβησμένο ασβέστη (Cowper 2000). Κατά τη διάρκεια της γήρανσης, ο ασβέστης υπόκειται σε δομικές μετατροπές, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το μέγεθος των κρυστάλλων και να αυξάνεται η ειδική επιφάνεια. Αύξηση της ειδικής επιφάνειας οδηγεί σε αύξηση της διαδικασίας ενανθράκωσης (Rodriguez et al. 1998).

3.7.9 Υπερέψηση-Ειδική Επιφάνεια

Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του παραγόμενου CaO. Η ενυδάτωση του παραγόμενου CaO οδηγεί στο σχηματισμό υδρασβέστου. Το πλέον ποιοτικό προϊόν CaO χαρακτηρίζεται από πολύ μικρού μεγέθους κόκκους με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Στο παρακάτω σχήμα διαπιστώνουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στο μέγεθος των κόκκων, που με τη σειρά τους επηρεάζουν την ειδική επιφάνεια των ενυδατωμένων κόκκων CaO.



Εικόνα 3.7. Συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας με τη θερμοκρασία ασβεστοποίησης.

Είναι χαρακτηριστικό ένα ελαφρά ψημένος ασβέστης είναι γεμάτος από τριχοειδή μικροσπασίματα όπου το CO₂ τα χρησιμοποιεί ως μονοπάτια διαφυγής κατά τη διάρκεια της ασβεστοποίησης. Αυτός ο ασβέστης, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, το τελευταίο διεισδύει στο εσωτερικό του μέσω των μικροσπασμάτων και γεμίζει τις κοιλότητες που υπάρχουν. Η διεργασία της ενυδάτωσης είναι ταχύτατη με ταυτόχρονη απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία προκαλεί το βρασμό του νερού και παραγωγή ατμού, με αποτέλεσμα να απαιτείται ακόμα μεγαλύτερη ποσότητα νερού για το σχηματισμό υδρασβέστου κι έτσι η αντίδραση ενυδάτωσης ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρόνο.

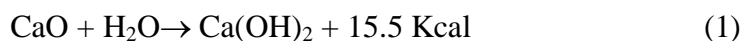
Κεφ. 4

ΣΒΗΣΜΕΝΟΣ ΑΣΒΕΣΤΗΣ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Οταν η άσβεστος έρθει σε επαφή με το νερό, τότε ανεξάρτητα από την μορφή του (υγρό, ατμός ή πάγος), το προσροφά έντονα στους πόρους της. Λόγω της υγροσκοπικότητας της λαμβάνει χώρα μία αλυσωτή αντίδραση και όπως το νερό διαπερά τους πόρους της επιφανείας η θερμότητα ενυδατώσεως κατα κάποιο τρόπο εγκλωβίζεται. Αυτό δημιουργεί μεγάλες εσωτερικές τάσεις στο κομμάτι της ασβέστου που οδηγούν στη θραύση και τελικά στον κατακερματισμό σε απειράριθμα σωματίδια. Αυτά έχουν μορφή κολλοειδούς διαλύματος (πολτός) ή κρυσταλλικής σκόνης (υδράσβεστος), της μορφής εξαρτωμένης από την ποσότητα του νερού που θα χρησιμοποιηθεί. Όταν επιδιώκεται παραλαβή υδρασβέστου, τότε προστίθεται ποσότητα νερού ελαφρά μεγαλύτερη από αυτή που θεωρητικά απαιτείται (32% του βάρους της ασβέστου). Όταν όμως επιδιώκεται η παραλαβή πολτού, η ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται είναι έως και πενταπλάσια της θεωρητικά απαιτούμενης.

4.1 Ενυδάτωση των ασβεστοποιημένων ανθρακικών υλικών

Η ενυδάτωση του ασβέστη γίνεται με την προσθήκη νερού, μέσω της διαδικασίας σβέσης, που αποτελεί μία εξαιρετικά εξώθερμη αντίδραση. Κατά τη διάρκεια αυτής της αντίδρασης, το οξείδιο ασβεστίου αντιδρά με το νερό και σχηματίζει την ενυδατωμένη μορφή ασβέστη, γνωστή ως υδράσβεστο ($Ca(OH)_2$) (βλ. αντίδραση 1)(Boynnton 1966, Wingate 1985). Η σβέση της συνίσταται στην κατεργασία με νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



και την παραγωγή του υδροξειδίου του ασβεστίου το οποίο με το γενικό όνομα υδράσβεστος αποτελεί την καθεαυτό κονία.

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η ειδική επιφάνεια και ο όγκος του σβησμένου ασβέστη είναι μεγαλύτερα σε σχέση με τον άσβηστο ασβέστο (Boynnton 1966, Eckel 1928, Holmes and Wingate 1997, Oates 1998, Wingate 1985). Ο βαθμός της διαστολής εξαρτάται κυρίως από τη χημική σύσταση του άσβηστου ασβέστη (Boynnton 1966, Eckel 1928, Holmes and Wingate 1997, Wingate 1985). Όταν ο άσβηστος ασβέστης διατηρεί χαμηλά ποσοστά μαγνησίου και άλλες «ακαθαρσίες» διαστέλλεται μέχρι τρεις φορές (Antiohos et al. 2008). Ο μη καθαρός άσβηστος ασβέστης παρουσιάζει μικρότερο βαθμός διαστολής. Επιπλέον, όταν ο άσβηστος ασβέστης ενυδατωθεί απότομα και όχι σταδιακά με την προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας νερού ώστε να ολοκληρωθεί η ενυδάτωση, η διαστολή φθάνει τις 3,5

φορές επί του αρχικού όγκου. Αν όμως η ενυδάτωση γίνεται σταδιακά τότε η αύξηση του όγκου φθάνει περίπου τις 1.7 φορές (Eckel 1928).

4.2 Το σβύσιμο της ασβέστου

Για δομικές χρήσεις στα πάσης φύσεως κονιάματα η άσβεστος χρησιμοποιείται με την σβυσμένη της μορφή (Becker 1987).

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, ανάλογα με την ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται λαμβάνεται: α) η υδράσβεστος σε σκόνη εάν χρησιμοποιηθεί η στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα νερού (32% του βάρους του CaO) και β) ο πολτός, εάν χρησιμοποιηθεί περίσσεια (1 τόνος ασβέστη δίνει 2.4-2.5 τόνους πολτό). Η ενυδάτωση (σβύσιμο) αυτή του CaO πραγματοποιείται σε αυτόματες εγκαταστάσεις συνεχούς λειτουργίας όπου τροφοδοτείται σταθερά ποσότητα ασβέστου και ύδατος και το περιβάλλον της αντιδράσεως θερμοστατείται.

Επιγραμματικά, οι μεταβλητές που επηρεάζουν την ποιότητα του $Ca(OH)_2$ είναι οι εξής :

- Αντιδραστικότητα με νερό του CaO ,
- Κοκκομετρική κατανομή του CaO ,
- Ποσότητα και ποιότητα του χρησιμοποιούμενου νερού,
- Θερμοκρασία νερού,
- Τεχνική προσθήκης CaO και νερού, και
- Ανάμειξη κατά την διάρκεια της σβέσης.

4.3 Τύποι υδρασβέστου.

Οι δύο βασικές μορφές της υδρασβέστου : Υδράσβεστος σε σκόνη και ασβεστοπολτός

4.3.1 Η υδράσβεστος σε σκόνη

Όπως σημειώθηκε προηγουμένως προκύπτει με ελεγχόμενη προσθήκη νερού στο οξείδιο του ασβεστίου. Βιομηχανικά παρασκευάζεται σε διατάξεις διακοπτόμενης ή συνεχούς λειτουργίας, αφού προηγουμένως η άσβεστος θρυμματισθεί σε κομμάτια μικρότερα από 2 cm. Επειδή όμως η αντίδραση είναι εξώθερμη και γίνεται με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας, ένα μέρος του νερού εξατμίζεται. Γι' αυτό στην βιομηχανική πράξη η σβέση γίνεται με νερό σε αναλογία 60-65%, οπότε προκύπτει η σκόνη. Μετά την παραγωγή της πρέπει πρώτα να υποβληθεί σε καθαρισμό με τον οποίον απομακρύνονται οι άσβεστοι, άψητοι και υπερψημένοι κόκκοι και στην συνέχεια να κονιοποιηθεί λεπτά και να σακκευθεί.

Η σκόνη έχει χρώμα υπόλευκο έως λευκό και προσβάλλεται πολύ λίγο από το CO_2 της ατμόσφαιρας. Αυτό συμβαίνει καθόσον δεν υπάρχει ελεύθερο νερό για να αρχίσουν οι αντιδράσεις που περιγράφονται στο κεφάλαιο του μηχανισμού της ενανθράκωσης. Σε αντίθεση με τον πολτό, όπου η παρουσία MgO αποτελεί δυσμενή παράγοντα για την ταχύτητα φύρασης, στην σκόνη η ύπαρξη MgO συντελεί στην αύξηση της, μικρότερης σε σχέση με τον πολτό, πλαστικότητας, λόγω της ικανότητας του MgO να συγκρατεί περισσότερο νερό.

Σε σχέση με τον ασβεστοπολτό που περιγράφεται στην συνέχεια, η σκόνη πλεονεκτεί στο ότι δεν χρειάζεται φύραση (εξηγείται ο όρος στην συνέχεια) και στο γεγονός ότι αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα και ασφαλέστερα από ότι ο πολτός, ενώ παράλληλα δεν απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή για να προστατευθεί από την προσβολή με το CO_2 . Ο προσδιορισμός των αναλογιών των κονιαμάτων είναι πιο εύκολος όπως και η πρόσμιξη των συστατικών των κονιαμάτων είναι ταχύτερη και πληρέστερη. Τα κονιάματα με σκόνη τέλος εμφανίζουν μικρότερη συστολή κατά την πήξη (Boynnton 1980).

Ο πολτός αντίθετα πλεονεκτεί στο ότι έχει μεγαλύτερη ικανότητα παραλαβής άμμου στα κονιάματα τα οποία, όταν κατασκευάζονται με πολτό, είναι πιο πλαστικά. Τα επιχρίσματα με πολτό έχουν μεγαλύτερη αντοχή, πρόσφυση και συνοχή. Παράλληλα ο πολτός έχει μεγαλύτερη απόδοση (m^3 παραγόμενου ένυδρου προϊόντος ανά t CaO) κατά την σβέση του. Στην υδράσβεστο τέλος υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθούν άσβεστοι, άψητοι και υπερψημένοι κόκκοι οι οποίοι προφανώς θα έχουν δυσμενή επίπτωση στην ανθεκτικότητα των κονιαμάτων.

4.3.2 Η υδράσβεστος σε πολτό

Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με τις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες και τις ΗΠΑ, ο ασβέστης χρησιμοποιείται με την μορφή του πολτού. Ο πολτός αποτελεί μείγμα κολλοειδούς και κρυσταλλικής μορφής του υδροξειδίου του ασβεστίου. Δεδομένου ότι πλαστικές ιδιότητες έχει μόνο η κολλοειδής μορφή, επιβάλλεται όπως το σβύσιμο (η προσθήκη του νερού δηλαδή) γίνεται με συνθήκες που ευνοούν την δημιουργία της μορφής αυτής (κολλοειδούς), η οποία έχει μεγάλο όγκο, μεγάλη πλαστικότητα και την ικανότητα να παραλάβει μεγάλη ποσότητα άμμου κατά την παρασκευή των ασβεστοκονιαμάτων.

Η ποιότητα επομένως του πολτού εξαρτάται, εκτός από την ποιότητα της ασβέστου και από τις συνθήκες σβέσης. Δεδομένου ότι το κολλοειδές υδροξείδιο του

ασβεστίου σχηματίζεται με πολύ ταχύτερο ρυθμό από ότι το κρυσταλλικό, επιδιώκεται η ταχύτερη δυνατή σβέση της ασβέστου, γεγονός που επιτυγχάνεται με συνεχή ανάδευση. Η τελευταία, εκτός από την πληρέστερη ανάμειξη των αντιδρώντων, διατηρεί και την θερμοκρασία σε υψηλά επίπεδα. Επειδή η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνει ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα, επιβάλλεται στη σβέση το σύστημα άσβεστος- νερό να διατηρείται σε όσο το δυνατό υψηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή να γίνεται με νερό σε βρασμό. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται α) με την σταδιακή προσθήκη του απαιτούμενου νερού και β) με την κατάλληλη ανάδευση. Η ανάδευση αυτή γίνεται μετά την πρώτη φάση της εντατικής σβέσης κατά την οποίαν είχε αυξηθεί απότομα η θερμοκρασία στους $100^{\circ}C$, όταν έχει αρχίσει να ατονεί ο βρασμός και έχει σκοπό να υποβοηθήσει και να συμπληρώσει την αντίδραση της σβέσης με την διάλυση των μη διαλυθέντων τεμαχίων.

Το νερό της σβέσης πρέπει να είναι μαλακό και καθαρό. Το θαλασσινό νερό είναι ακατάλληλο γιατί, λόγω των θεικών και των χλωριούχων αλάτων που περιέχει, προκαλεί εξανθήματα στις κατασκευές. Επιπλέον κατά την σβέση θα πρέπει το νερό να καλύπτει τελείως την υδράσβεστο και όπως προηγουμένως αναφέρθηκε, για την παραγωγή πολτού η ποσότητά του είναι έως και πενταπλάσια της θεωρητικώς απαιτούμενης. Η ακριβής ποσότητα νερού αποτελεί τον βασικό παράγοντα για την επιτυχή δημιουργία πολτού. Εάν υπολείπεται, υπάρχει κίνδυνος τεμάχια της ασβέστου να μένουν ακάλυπτα και να υπερθερμανθούν, οπότε δεν σβύνονται αλλά μετατρέπονται σε σβόλους και τρίμματα αδρανούς υδρασβέστου. Εάν πλεονάζει αυτής που κανονικά απαιτείται, τότε επιβραδύνεται η αντίδραση σβέσης λόγω ψύξης του συστήματος και παράγεται προϊόν κρυσταλλικού μάλλον χαρακτήρα (κοκκώδης υδράσβεστος).

Όταν η υδράσβεστος προέρχεται από την σβέση καλής ποιότητας ασβέστου και έχουν τηρηθεί οι κανόνες της σβέσης με την διαδικασία που περιγράφηκε, τότε προκύπτει η λεγόμενη παχειά υδράσβεστος. Αυτή έχει λιπαρή υφή, μεγάλη πλαστικότητα και ικανότητα παραλαβής και συγκράτησης μεγάλης ποσότητας άμμου. Αντιθέτως υπάρχει η ισχνή υδράσβεστος που είναι αυτή με μεγάλο ποσοστό προσμίξεων ή η προερχόμενη από αντικανονικό ψήσιμο και σβύσιμο. Η ισχνή υδράσβεστος έχει τις ιδιότητες της παχειάς σε σημαντικά μικρότερο βαθμό.

Οι συνθήκες ωριμάνσεως (φύρασης) επίσης, συνήθως διαρκούν τουλάχιστον 20 ημέρες, συντελούν στην βελτίωση της ποιότητας του πολτού. Η υδράσβεστος που λαμβάνεται κατά την σβέση που περιγράφηκε προηγούμενα έχει την μορφή του γαλακτώματος και θα πρέπει να μείνει στον ασβεστόλακκο ορισμένο χρονικό διάστημα προκειμένου να παχυνθεί. Οι ασβεστόλακκοι έχουν διαστάσεις που κυμαίνονται από 3×3×5 έως 5×5×8 μέτρα, με τη μεγαλύτερη διάσταση να αποτελεί το βάθος (Εικ. 4.1 έως 4.2).



Εικ. 4.1: Παράδειγμα ασβεστόλακκου με βάθος 8 μέτρα



Εικ. 4.2: Παράδειγμα διαδοχικών ασβεστόλακκων. Διακρίνεται ο πρώτος ο οποίος περιέχει νερό για τη διαδικασία της ενυδάτωσης του ασβέστη.

Αυτή η διαδικασία λέγεται φύραση και αποτελεί το δεύτερο αλλά εξ' ίσου σημαντικό για την ποιότητα του στάδιο της παρασκευής του πολτού. Σκοπός της φύρασης είναι :

- Η συμπλήρωση της σβέσης στα μικρά κομμάτια οξειδίου που δεν είχαν σβεσθεί και τα οποία θα προκαλούσαν στα μεν κονιάματα δόμησης μειώσεις αντοχών, στα δε κονιάματα επιχρισμάτων, διογκώσεις και απολεπίσεις.
- Η τόνωση της πλαστικότητας του προϊόντος με τον εμπλουτισμό στην κολλοειδή της μορφή.
- Η απομάκρυνση διαφόρων διαλυμένων αλάτων τα οποία αποτελούν παράγοντες εμφάνισης εξανθημάτων εφ' όσον παραμείνουν στον πολτό. Η απομάκρυνση αυτή γίνεται με συνεχή παραλαβή του νερού που υπερχειλίζει στον λάκκο καθώς και με εξάτμιση ή με απορρόφηση του νερού από τις πλευρές του λάκκου.
- Η τελική παραλαβή συμπαγούς, πλαστικού και λιπώδους πολτού υδρασβέστου.

Επομένως με την ωρίμανση του (φύραση του) ο πολτός εμπλουτίζεται ακόμα περισσότερο στην κολλοειδή του μορφή και συνεπώς τονώνεται ακόμα περισσότερο η πλαστικότητα του. Ως προς την εφαρμογή τους στα κονιάματα, τα πλεονεκτήματα του πολτού σε σχέση με την υδράσβεστο συνοψίζονται στη μεγαλύτερη πλαστικότητα των κονιαμάτων, στην μεγαλύτερη αντοχή και συνοχή των επιχρισμάτων, ενώ η υδράσβεστος πλεονεκτεί στην μεγαλύτερη ευκολία για την

δημιουργία διαφόρων αναλογιών κονιαμάτων και στην ευκολία αποθηκεύσεως. Όσο καιρό παραμένει ο ασβέστης στο ασβεστόλακκο επιδιώκεται να καλύπτεται με νερό για την αποφυγή της πρόωρης ενανθράκωσης. Η ενανθράκωση έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας «κρούστας» στην επιφάνεια του πολτού που είναι εκτεθειμένη στον αέρα με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του.

Ο πολτός διακρίνεται στην πράξη σε συνδετική και επικαλυπτική υδράσβεστο

Η συνδετική υδράσβεστος χρησιμοποιείται περισσότερο για κονιάματα ενώ η επικαλυπτική, που είναι ανώτερης ποιότητας, χρησιμοποιείται κυρίως για τα επιχρίσματα. Η συνδετική δημιουργείται κοντά στο στόμιο πληρώσεως του ασβεστόλακκου, στον πυθμένα του και στην επάνω επιφάνεια και περιέχει μεγάλη αναλογία από αμμώδεις και σκοτεινού χρώματος προσμίξεις. Το μπροστινό τμήμα του ασβεστόλακκου που περιέχει την συνδετική υδράσβεστο αναγνωρίζεται εύκολα από την παρατηρούμενη ελαφρά χαρακτηριστική καθίζηση. Σε αντίθεση με την επικαλυπτική, που δημιουργείται στο υπόλοιπο τμήμα του λάκκου, η συνδετική μπορεί να υποστεί φύραση και για χρόνο μικρότερο από 15 ημέρες. Η επικαλυπτική υδράσβεστος, που θεωρείται καλύτερης ποιότητας, είναι πιο λευκή, τελείως ομοιογενής και λιπαρή. Το λεπτό στρώμα κοντά στην βάση του λάκκου υπάρχει ενδεχόμενο να περιέχει μικρή ποσότητα προσμίξεων με άμμο.

4.4 Παράγοντες που επιρεάζουν τις ιδιότητες της υδρασβέστου

Οι ακόλουθοι παράγοντες είναι αυτοί που επηρεάζουν τις ιδιότητες της παραγόμενης υδρασβέστου:

- Τύπος ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε για την αρχική έψηση
- Διεργασία έψησης
- Θερμοκρασία ενυδάτωσης
- Αναλογίας νερού/ασβέστη κατά την ενυδάτωση
- Βαθμός ανάδευσης κατά την ενυδάτωση
- Ιξώδες ασβεστοπολτού
- Χρόνος ενυδάτωσης
- Σύσταση του νερού
- Θερμοκρασία του νερού
- Ενανθράκωση

4.4.1 Τύπος ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε για την αρχική έψηση

Σε γενικές γραμμές τα ασβεστολιθικά πετρώματα δεν είναι καθαρά αλλά περιέχουν προσμίξεις. Περιέχουν στοιχεία όπως το μαγνήσιο, αργίλιο, και συστατικά που περιέχουν την υδράσβεστο που προέρχεται από την έψηση των ασβεστολίθων.

4.4.2 Διεργασία έψησης

Η κατάλληλη θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής κατά τη διεργασία έψησης του ακατέργαστου ανθρακικού πετρώματος, συμβάλουν αποφασιστικά στην ποιότητα της τελικώς παραγόμενης υδρασβέστου. Το πιο σύνηθες πρόβλημα που σχετίζεται με τη διεργασία της έψησης αποτελεί ο υπερεψημένος ασβέστης. Όταν ο ασβέστης είναι σε κατάσταση υπερέψησης, δημιουργείται ένα μη περατό στρώμα γύρω από τα σωματίδια CaO , με αποτέλεσμα να δυσκολεύει τη διείσδυση του νερού και κατ'επέκταση την έναρξη της διεργασίας ενυδάτωσης. Για την ενυδάτωση ενός υπερεψημένου ασβέστη, τα εξωτερικά στρώματα θα πρέπει να «σπάσει» ώστε να διευκολύνει την επαφή του νερού με τους πόρους. Το τελευταίο πραγματοποιείται μέσω της έντονης ανάδευσης που «τρίβει» το εξωτερικό στρώμα CaO .

4.4.3 Θερμοκρασία ενυδάτωσης

Η θερμοκρασία ενυδάτωσης είναι ο πιο σημαντικός ίσως παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος και την ειδική επιφάνεια των ενυδατωμένων σωματιδίων. Όσο πιο κοντά στη θερμοκρασία των $100^{\circ}C$, τόσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων και τόσο μεγαλύτερη η ειδική τους επιφάνεια. Ωστόσο, η σχέση μεταξύ αυτών των τριών παραγόντων δεν είναι γραμμική (Boynnton 1980).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, κατά την ενυδάτωση σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού, δημιουργούνται θερμές περιοχές μέσα στον ασβεστοπολτό, που προκαλούν την κρυστάλλωση ενυδατωμένων σωματιδίων που συσσωματώνονται, σχηματίζοντας σχετικά μεγάλα κι επίπεδα σωματίδια με ελαττωμένη ειδική επιφάνεια. Στην πράξη, η ενυδάτωση βελτιστοποιείται στο εύρος των θερμοκρασιών $77-85^{\circ}C$ (Boynnton 1980).

Η απελευθέρωση της θερμότητας κατά τη διάρκεια της εξώθερμης αντίδρασης είναι διαφορετική για διαφορετικούς άσβηστους ασβέστες. Καταλήγοντας, ένας αρκετά δραστικός ασβέστης παράγει πολύ περισσότερη θερμότητα ανα κιλό άσβηστου ασβέστη, σε σχέση με έναν λιγότερο δραστικό.

4.4.4 Αναλογία νερού/ασβέστη κατά την ενυδάτωση

Η αναλογία νερού/ασβέστη επηρεάζει το χρόνο ενυδάτωσης καθώς επιδρά στη θερμοκρασία ενυδάτωσης. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο

μικρότερος είναι ο χρόνος ενυδάτωσης. Σημαντικό είναι ότι η διατήρηση σταθερής αναλογίας νερού/ασβέστη, δεν συνεπάγεται κατ'ανάγκη σταθερή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία θα μεταβάλεται λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας του νερού, της δραστηριότητας του ασβέστη, και της ποιότητας του νερού. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται συνεχής έλεγχος και συχνή προσαρμογή της αναλογίας. Όπως προαναφέραμε, ο καλύτερος τρόπος διατήρησης της σωστής αναλογίας νερού/ασβέστη, είναι ο έλεγχος της θερμοκρασίας ενυδάτωσης. Αύξηση της αναλογίας νερού/ασβέστη έχει ως αποτέλεσμα στη δημιουργία μικρότερων σωματιδίων.

4.4.5 Βαθμός ανάδευσης κατά την ενυδάτωση

Ο βαθμός ανάδευσης κατά τη διεργασία ενυδάτωσης, επηρεάζει το τελικώς παραγόμενο προϊόν. Μικρός βαθμός ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα την άνιση κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στο θάλαμο ενυδάτωσης δημιουργώντας τελικά ψυχρές και θερμές περιοχές. Οι θερμές περιοχές δημιουργούνται όταν οι θερμοκρασίες υπερβαίνουν τους 100 °C. Η ενυδάτωση σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εξαγωνικών κρυστάλλων, μεγάλου μεγέθους και μικρής ειδικής επιφάνειας, όπως επίσης έντονη συσσωμάτωση. Αντίθετα, στις ψυχρές περιοχές, διατηρούνται μη ενυδατωμένα σωματίδια CaO .

4.4.6 Ιξώδες ασβεστοπολτού

Το ιξώδες του ενυδατωμένου ασβεστοπολτού μπορεί να διαφέρει από ασβέστη σε ασβέστη ανάλογα με τις συνθήκες της ακολουθούμενης διεργασίας. Συγκεκριμένες αλλαγές στις συνθήκες ενυδάτωσης ή ακαθαρσίες στον ασβέστη οδηγούν στην αύξηση του ιξώδους του πολτού προκαλώντας αύξηση του χρόνου ολοκλήρωσης της ενυδάτωσης. Συχνά, το ιξώδες αυξάνεται σε θερμοκρασίες ενυδάτωσης πάνω από 82°C. Είναι γενικά αποδεκτό ωστόσο, ότι η σχέση ιξώδους, μέγεθος σωματιδίων, ειδικής επιφάνειας και ρυθμού ολοκλήρωσης της αντίδρασης δεν έχει επαρκώς μελετηθεί. Παρόλαυτά, αυξημένο ιξώδες σημαίνει μικρότερο μέγεθος ενυδατωμένων σωματιδίων, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μικρότερο ρυθμό ενυδάτωσης.

4.4.7 Χρόνος ενυδάτωσης

Ο χρόνος ενυδάτωσης είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε να ολοκληρωθεί η ενυδάτωση του ασβέστη. Ένας πολύ δραστικός ασβέστης ενυδατώνεται σε περίπου 2-3 λεπτά. Οι ενδιάμεσης δραστηριότητας ασβέστες απαιτούν περίπου 5-10 λεπτά.

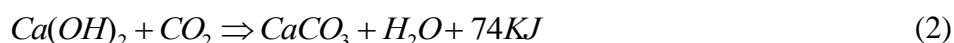
Αντίθετα, οι χαμηλής δραστηριότητας ασβέστες, οι υπερεψημένοι όπως και οι πλούσιοι σε μαγνήσιο, ενυδατώνονται σε περίπου 15-30 λεπτά.

4.4.8 Θερμοκρασία του νερού

Η θερμοκρασία του νερού ενυδάτωσης έχει μεγάλη επίδραση στη διεργασία ενυδάτωσης και την ειδική επιφάνεια των ενυδατωμένων σωματιδίων. Ο χρόνος ενυδάτωσης επηρεάζεται αρνητικά με τη θερμοκρασία του νερού και την αναλογία νερό/ασβέστη. Είναι χαρακτηριστικό ότι κατά την ενυδάτωση, αν χρησιμοποιηθεί κρύο νερό, τότε δε θα πρέπει να έρθει σε επαφή με ξηρό ασβέστη (μη ενυδατωμένο). Το νερό και ο ασβέστης θα πρέπει να τοποθετηθούν χωριστά, κι έτσι με το πέρασμα του χρόνου η θερμοκρασία φθάνει περίπου τους $65^{\circ}C$. Αν έρθει σε άμεση επαφή το νερό με τον ασβέστη επέρχεται η λεγόμενη διαδικασία «πνιγμού». Αποτέλεσμα είναι να δημιουργούνται ένυδρα σωματίδια τα οποία είναι αρκετά αδρόκοκκα και καθόλου δραστικά.

4.5 Ενανθράκωση του ασβέστη

Ο ασβέστης, όταν εκτίθεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως ενανθράκωση. Είναι επίσης υπεύθυνη για την σκλήρυνση του υλικού. Είναι γνωστό ότι η υδράσβεστος [$Ca(OH)_2$] είναι αλκαλική, ενώ το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) ουδέτερο. Η διαδικασία της ενανθράκωσης περιγράφεται από την ακόλουθη χημική διεργασία (Moorehead 1986):



74	44	100	18	
				Μοριακό βάρος g/mol

2.24		2.71		
				Ειδικό βάρος (SG) g/ml

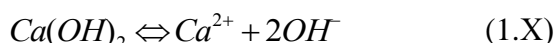
Το βάρος του ανθρακικού είναι περίπου 35% μεγαλύτερο από το αντίστοιχο βάρος της υδρασβέστου, από την οποία προέρχεται. Επίσης υπάρχει αύξηση του όγκου των στερεών. Η υδράσβεστος [$Ca(OH)_2$] έχει ειδικό βάρος 2.24 g/mL και μοριακό όγκο 33 ml μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) (calcite – ή βατερίτη ή αραγονίτη) που έχει ειδικό βάρος 2.71g/ml και μοριακό όγκο 36.9 ml. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι αύξηση 11.8% του όγκου των στερεών. Αυτή η αύξηση συνοδεύεται από αντίστοιχη των πόρων κι έχει την τάση να μειώνει την πρόσβαση στο CO_2 . Παράλληλα, η θερμότητα που απελευθερώνεται από την αντίδραση είναι ~ 74 KJ/mol, και τοπικά συμβάλει στην εξάτμιση του νερού από τους

πόρους. Το τελευταίο οδηγεί στην ελάττωση του ρυθμού της ενανθράκωσης καθώς το νερό αποτελεί το «κύριο μέσο» για την ενανθράκωση.

Η υδράσβεστος [$Ca(OH)_2$], ενόσω βρίσκεται σε διαλελυμένη κατάσταση έρχεται σε επαφή με το CO_2 (Johannesson & Utgennant, 2001; Radonjic et al, 2001; Beruto et al, 2005). Στη διαδικασία που περιγράψαμε περιλαμβάνονται συνοπτικά τα ακόλουθα πέντε στάδια (αντιδράσεις 3-6):

1. Διάχυση του αέριου CO_2 μέσω των πόρων

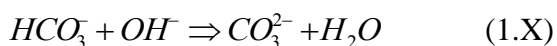
2. Διάλυση του $Ca(OH)_2$ στο νερό των πόρων



3. Διάλυση του CO_2 στο νερό των πόρων



4. Χημική ισορροπία του διαλελυμένου CO_2 στο νερό των πόρων



5. Απόθεση $CaCO_3$



4.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ενανθράκωση

Η ενανθράκωση αποτελεί μία διαδικασία που σχετίζεται με τη διάχυση (van Balen & van Gemert, 1994). Υψηλές ποσότητες υγρασίας είναι ικανές να γεμίσουν τους πόρους με νερό. Το τελευταίο πρακτικά εμποδίζει το διοξείδιο του άνθρακα να έχει πρόσβαση, επειδή η διάχυση των αερίων σε ρευστά είναι περίπου 10000 φορές βραδύτερη απ'ότι στον αέρα (Houst, 1996). Επίσης, καθώς η ενανθράκωση λαμβάνει χώρα μόνο στο διάλυμα, η χαμηλή υγρασία αναστέλει την ενανθράκωση. Σύμφωνα με τους (van Balen & van Gemert, 1994), για ποσοστά υγρασίας 40-80%, το σύνολο της πορικής επιφάνειας είναι διαθέσιμο για τη διαδικασία της ενανθράκωσης. Για ποσοστό υγρασίας μικρότερο του 20%, εξαιτίας της ανεπαρκούς ποσότητας νερό των πόρων, η ενανθράκωση δεν προχωρά αφού δεν μπορεί να διαλυθεί $Ca(OH)_2$ ή CO_2 . Σε ποσοστό υγρασίας μεγαλύτερο από 90%, η διαθέσιμη πορική επιφάνεια για ενανθράκωση φθάνει το 50%.

Η ενανθράκωση δεν περιορίζεται μόνο από τον φραγμό των πόρων. Έχει αποδειχθεί, ότι έπειτα από την ολοκλήρωση της διαδικασίας της ενανθράκωσης, παραμένουν μικρές ποσότητες μη ενανθρακωμένου υλικού. Σύμφωνα με τους

Cultrone et al, (2005), ο περιορισμός της ενανθράκωσης οφείλεται στην παραγόμενη θερμότητα κατά τη μετατροπή $Ca(OH)_2$ σε $CaCO_3$. Το τελευταίο φαίνεται να μην είναι δυνατό καθώς η μείωση της υγρασίας είναι προσωρινή, κι ακολούθως αυξάνεται ώστε να ισορροπήσει με την υγρασία του περιβάλλοντος. Σε αυτό το σημείο η διαδικασία της ενανθράκωσης ξεκινά και πάλι.

Η επικρατέστερη θεωρία βασίζεται στο ότι οι κρύσταλλοι υδρασβέστου καλύπτονται από ένα αδιαπέρατο στρώμα δυσδιάλυτου ασβεστίτη, εμποδίζοντας την πρόσβαση του διοξειδίου του άνθρακα στον πυρήνα της υδρασβέστου (Dheilly et al, 1998; van Balen, 2005). Οι Swenson & Sereda (1968) χρησιμοποιώντας οπτικές και χημικές μεθόδους έδειξαν ότι τα σωματίδια του ασβέστη καλύπτονται από ένα υμένιο ασβεστίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παγίδευση της υγρασίας στο εσωτερικό του υμενίου. Όταν η υγρασία έξω από το υμένιο μηδενιστεί, τότε δημιουργείται μία βαθμίδα υγρασίας τέτοια που μπορεί να δημιουργήσει ρωγμές στο εσωτερικό. Συνολικά η ακολουθία αρχίζει με την απόθεση του ασβεστίτη που επιβραδύνει την αντίδραση, ξήρανση και δημιουργία ρωγμών μέχρι το σημείο του υμενίου. Τελικά σταματά η αντίδραση με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται πλέον η διαδικασία της ενανθράκωσης, παγιδεύοντας κάποια ποσότητα από μη ενανθρακωμένο υλικό στο εσωτερικό του υμενίου.

Το μέγεθος των κρυστάλλων της υδρασβέστου παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό της ενανθράκωσης. Οι μικρότεροι κρύσταλλοι έχουν μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια με αποτέλεσμα το διοξείδιο του άνθρακα να επιδρά σε αυτούς ταχύτερα. Για περίπτωση διαλυμάτων, το μέγεθος των κόκκων θα αυξηθεί με αύξηση της ηλικίας του υλικού μέσω της ωρίμανσης Ostwald (Hansen et al. 2005). Η ωρίμανση Ostwald εκφράζει την ανάπτυξη των μεγάλων κρυστάλλων που προέρχονται από εκείνους με μικρότερο μέγεθος και οι οποίοι έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τους μεγαλύτερους. Αυτό συμβαίνει συχνά για κρυσταλλικά υλικά που φθάνουν το στάδιο της ωριμότητας. Τεστ «ηλικίας» στον ασβέστη έδειξαν ότι οι κρύσταλλοι υδρασβέστου υφίστανται σημαντική μείωση του μεγέθους τους (Rodriguez-Navarro et al. 1998; Cazalla et al. 2000; Hansen et al. 2000). Επίσης, το μικρό μέγεθος κόκκων ενός γηρασμένου ασβέστη δείχνει ότι υπάρχει κατακράτηση μεγαλύτερης ποσότητας νερού (Hansen et al, 2000), γεγονός που βελτιώνει την εργασιμότητά του (Atzeni et al, 2004). Αρνητικό της κατακράτησης νερού είναι ότι αυτό το υλικό θα παρουσιάσει ρωγμές συστολής, κάτι που δεν ισχύει στα ξηρά υλικά.

4.6 Ο ρόλος του νερού στην ποιότητα της παραγόμενης υδρασβέστου.

Σύμφωνα με τα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα, η καθαρότητα και η χημική σύσταση του νερού επιδρά σημαντικά στην ποιότητα της παραγόμενης υδρασβέστου. Τα κύρια συστατικά που επηρεάζουν την διαδικασία της ενυδάτωσης του ασβέστη είναι τα παρακάτω:

4.6.1 Χλωριόντα

Το περιεχόμενο σε χλωριόντα έχει θετική επίδραση στη διεργασία της ενυδάτωσης του ασβέστη. Τα χλωριόντα επιδρούν ως επιταχυντές της αντίδρασης. Νερά που έχουν χλωριόντα μέχρι 10.000 ppm μπορούν να χρησιμοποιηθούν παράλληλα, με ένα pH που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 12 και 13. Τα νερά αυτά δε θα παρουσιάζουν διαβρωτικά φαινόμενα. Ωστόσο, θα παρουσιάζουν χαρακτηριστική διάβρωση στους σωλήνες που τροφοδοτούν το σύστημα του ασβέστη με νερό. Γι' αυτό, για τέτοια νερά, προτείνεται η χρησιμοποίηση πλαστικών σωλήνων. Στις περιπτώσεις βαρέως υφάλμυρου ή θαλασσινού νερού, που το περιεχόμενο σε χλωριόντα είναι μεγαλύτερο από 10.000 ppm, και κυμαίνεται κοντά στα 25-30.000 ppm, το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί, λαμβάνοντας ωστόσο μέτρα προστασίας στα συστήματα σωληνώσεων (π.χ. ποιότητα stainless steel με duplex).

4.6.2 Θεικά ιόντα

Τα θεικά και θειώδη ιόντα έχουν πολύ σημαντική επίδραση στη διεργασία της ενυδάτωσης. Τα συστατικά αυτά, δημιουργούν ένα λεπτό υμένιο πάνω από τα σωματίδια CaO , με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η διείσδυση του νερού μέσω των πόρων. Το τελευταίο έχει ως συνέπεια την επιβράδυνση της διεργασίας ενυδάτωσης. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα θεικά δε θα πρέπει να ξεπερνούν σε συγκεντρώσεις τα 500 ppm.

Στον ακόλουθο πίνακα (Πιν. 4.1) συγκρίνεται η επίδραση της σύστασης του νερού στο χρόνο ενυδάτωσης και την αντίστοιχη θερμοκρασία που φθάνει το νερό. Ο πίνακας περικλείει τιμές για τρεις διαφορετικές ποιότητες νερού, απιονισμένο, δικτύου και βιομηχανικό.

Πίνακας 4.1. Συγκριτικός πίνακας χρόνου ενυδάτωσης/παραγόμενης θερμοκρασίας για τρεις (3) ποιότητες νερού

Χρόνος ενυδάτωσης (min)	Παραγόμενη θερμοκρασία για απιονισμένο νερό	Παραγόμενη θερμοκρασία για νερό δικτύου	Παραγόμενη θερμοκρασία για βιομηχανικό νερό (5.000 ppm θειικά, θειώδη)
1	68.5	64.9	56.4
2	70.1	68.	61.1
3	70.0	70.1	63.6
5	70.1	70.1	65.1
6	70.1	70.1	66.4

Στον πίνακα 4.1 παρατηρείται ότι υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνονται για την περίπτωση απιονισμένου νερού που είναι απαλλαγμένο από άλατα, ενώ τις χαμηλότερες θερμοκρασίες τις λαμβάνουμε για περίπτωση υφάλμυρου βιομηχανικού νερού.

4.6.3 Διαλελυμένα και αιωρούμενα στερεά

Τα ευδιάλυτα στερεά, προκαλούν αφρισμό του νερού κατά την αντίδραση ενυδάτωσης. Αυτό μπορεί να προκαλέσει αρκετά προβλήματα κατά τη διεργασία. Επιπρόσθετα, πολλά διαλελυμένα στερεά αντιδρούν με τον ασβέστη προκαλώντας τη δημιουργία επικαθήσεων.

Κεφ. 5

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ – ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

5.1 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής

Βασικός σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση των κριτηρίων καταλληλότητας ανθρακικών πετρωμάτων με σκοπό την παραγωγή ασβέστη για δομική χρήση. Για τον καθορισμό των ιδιοτήτων καταλληλότητας χρησιμοποιήθηκαν ως πρωτογενή ανθρακικά υλικά, ασβεστόλιθοι και μάρμαρα. Τα υλικά αυτά αποτελούν τις μόνες πηγές με σημαντικές ποσότητες ανθρακικών ορυκτών που ξεπερνούν το 95%. Αποτέλεσμα αυτού είναι η παραγωγή προϊόντος με υψηλή περιεκτικότητα οξειδίων ασβεστίου και μαγνησίου εξαιτίας της διάσπασης των ανθρακικών ορυκτών. Στο πλαίσιο αυτό προέκυψαν συμπεράσματα που αποκάλυψαν τόσο τον τρόπο δημιουργίας του ασβέστη όσο και τον τρόπο διερεύνησης του υλικού αυτού με σκοπό την καταλληλότητά του στη δομική χρήση.

5.2 Τοποθέτηση του προβλήματος

Δεδομένου ότι το σύνολο και η αλληλεπίδραση των παραμέτρων που σχετίζονται και επηρεάζουν την παραγωγή ασβέστη για δομικές εφαρμογές δεν έχει σε βάθος μελετηθεί, η παρούσα διατριβή έρχεται να συμβάλει στη κάλυψη του κενού αυτού στοχεύοντας κυρίως στην διερεύνηση της καταλληλότητας των ανθρακικών πετρωμάτων. Πρακτικά, μόνο ο Boynton (1966) εκπόνησε μία πρωτοπόρο μελέτη για την εποχή έχοντας ωστόσο μερικώς μελετήσει το θέμα που τίθεται στη παρούσα διδακτορική διατριβή. Ο ίδιος συγγραφέας κατέταξε μόνο ασβεστόλιθους σε τέσσερις κατηγορίες βασισμένος κυρίως στην συμπεριφορά τους κατά το σβύσιμο. Το πρόβλημα επομένως που τίθεται είναι ότι: (1) δεν υπάρχει ποιοτικός χαρακτηρισμός ενός ανθρακικού πετρώματος, ως κατάλληλο/ακατάλληλο, χωρίς να έχει υποστεί έψηση, (2) δεν υπάρχει ποσοτικοποίηση της έννοιας της καταλληλότητας ενός ανθρακικού πετρώματος και (3) δεν υπάρχει κριτήριο κατάταξης μαρμάρων. Το τελευταίο κριτήριο σχετικά με την απουσία κατάταξης των μαρμάρων κυρίως έγκειται στο γεγονός ότι τα τελευταία χρησιμοποιούνται, λόγω της διαφορετικής εμπορικής τους αξίας, σε πλήθος άλλων εφαρμογών και κυρίως ως διακοσμητικών υλικών. Ωστόσο, αφενός μεν η χαμηλή εμπορική αξία ορισμένων μαρμάρων όπως πχ. εκείνων που είναι τεκτονισμένα, αφετέρου δε το υψηλό ποσοστό του υλικού που προέρχεται ως παραπροϊόν από την καταεργασία των μαρμάρων, τα καθιστά εξαιρετική πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβέστη.

Στην εργασία αυτή μελετώνται τα ιδιαίτερα δομικά και χημικά χαρακτηριστικά που απαρτίζουν τα ανθρακικά πετρώματα. Αυτά περιλαμβάνουν την δομή, την ποσοτική κατανομή των ορυκτών, την ορυκτολογία, το ειδικό βάρος, την ειδική επιφάνεια και τη χημική σύσταση του πετρώματος.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν έντεκα (11) διαφορετικά ανθρακικά πετρώματα. Μετά από τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών έγινε μια προσπάθεια να διατυπωθούν κριτήρια για την καταλληλότητα τους. Τα δείγματα θα ψηθούν σε επιλεγμένες θερμοκρασίες και συνθήκες με επιδίωξη την παραγωγή ασβέστη. Το παραγόμενο υλικό εξετάζεται ως προς την ποιότητά του με τελικό στόχο τη διάκριση σε ασβέστη καλής και κακής ποιότητας.

Μελετάται η σχέση μεταξύ ανθρακικού πετρώματος και δραστικότητας ασβέστη. Η δραστικότητα ενός ασβέστη αποτελεί μέτρο της ποιότητας του. Οπότε εξετάζοντας το πέτρωμα και διερευνώντας τα χαρακτηριστικά του, εξάγονται συμπεράσματα κατά πόσον ο συγκεκριμένος ασβεστόλιθος θα δώσει ή όχι ασβέστη καλής ποιότητας. Και ως εκ τούτου θα έχει περισσότερες πιθανότητες εκμετάλλευσης.

Αξιο αναφοράς είναι ότι στην παγκόσμια βιομηχανία ο ασβέστης έχει πάρα πολλές χρήσεις. Όμως στην Ελλάδα το μεγαλύτερο ποσοστό από τις χρήσεις του είναι στις δομικές εφαρμογές. Στις ασβεστοβιομηχανίες ως πρώτη ύλη για παραγωγή ασβέστη δομικών εφαρμογών χρησιμοποιείται ασβεστόλιθος πλούσιος σε ασβέστιο.

5.3 Πρωτοτυπία διδακτορικής διατριβής

Ο μεγαλύτερος βαθμός πρωτοτυπίας της παρούσας διατριβής οφείλεται στον τρόπο προσέγγισης του κεντρικού ερωτήματος που τέθηκε στην αρχή του κεφαλαίου. Στη θέσπιση κριτηρίων καταλληλότητας για την παραγωγή ασβέστη. Αυτό το σημαντικό κενό, είναι που έρχεται να καλύψει η παρούσα διατριβή, ακολουθώντας δύο συμπληρωματικές διαδοχικές προσεγγίσεις. Αρχικά με την διακριτή κατάταξη των ασβεστόλιθων και των μαρμάρων ως «κατάλληλων» ή «ακατάλληλων» με βάση τους παράγοντες εκείνους που χαρακτηρίζουν επαρκώς ένα ανθρακικό υλικό (δομή, ορυκτολογική και χημική σύσταση). Αυτοί οι παράγοντες συνδυάστηκαν με τις ανεξάρτητες μεταβλητές που δύναται να επηρεάσουν την ποιότητα του τελικώς παραγόμενου ασβέστη και υδρασβέστου. Αποτέλεσμα ήταν η ποιοτική απεικόνιση διαγραμμάτων καταλληλότητας των χρησιμοποιηθέντων ανθρακικών υλικών.

Επιπλέον, η εργασία πρωτοτυπεί και ως προς την ποσοτικοποίηση και απεικόνιση της έννοιας «καταλληλότητας ή μη του ασβέστη». Η διάκριση πεδίων καταλληλότητας όπως απεικονίζεται σε διαγράμματα του αντίστοιχου κεφαλαίου, στηρίζεται στην έννοια της ταξινόμησης με βάση τη μέθοδο της διακριτικής ανάλυσης. Με αυτό το τρόπο δημιουργήθηκε το μοντέλο ποιότητας των πετρωμάτων της παρούσης μελέτης. Αν και το μοντέλο στηρίζεται σε μικρό αριθμό δειγμάτων, η παρούσα προσέγγιση αποτελεί ένα εξατομικευμένο εργαλείο που είναι ικανό να κατευθύνει το εργοστάσιο παραγωγής ασβέστη, σε μεθόδους που θα του εξοικονομήσουν χρήματα από ανώφελη κατανάλωση ενέργειας (π.χ. ψήσιμο του υλικού για περισσότερη ώρα ή και σε υψηλότερη θερμοκρασία). Επιπλέον, συμβάλει στη βελτίωση των τοπικών κλιματικών παραγόντων ως αποτέλεσμα της βέλτιστης διαχείρισης του ακατέργαστου υλικού σε σχέση με τις συνθήκες έψησης και παραγωγής ασβέστη.

Παράλληλα, και μέσω του προσδιορισμού του συνόλου των φυσικοχημικών ιδιοτήτων παρουσιάζεται ένα ολοκληρωμένο μοντέλο εξέλιξης του, χαρακτηρίζοντας τη βέλτιστη υδραυλική του συμπεριφορά που σχετίζεται με την αντίστοιχη θερμοκρασία δημιουργίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΈΨΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΣΒΕΣΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΣΒΗΣΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΣΒΕΣΤΗΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Κεφ. 6

ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται μία εντελώς συνοπτική μορφή της δομής και του περιεχομένου των κεφαλαίων του πειραματικού μέρους που ακολουθεί και τα οποία είναι διαρθρωμένα με βάση το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που φαίνεται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Στάδια πειραματικής διαδικασίας

Μελέτη ασβεστόλιθου
Κοσκίνισμα ασβεστόλιθων
ICP
Οργανικό υλικό και Αδιάλυτο υπόλειμμα
XRD
RAMAN
TG και DTA
Πορωσιμετρία Hg και N2
SEM
Πετρογραφικό μικροσκόπιο
Έψηση ασβεστόλιθου – Παραγωγή ασβέστη
Έψηση στους 900°C, 1050 °C και 1200 °C για 2 h
Μελέτη ασβέστη
Χημική ανάλυση
XRD
SEM
Διαθέσιμο CaO
Πορωσιμετρία Hg και N2
TG και DSC
RAMAN
Από τον ασβέστη στην υδράσβεστο
Προσδιορισμός δραστηριότητας
Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Της διαδικασίας προτίθεται η *Επιλογή των ανθρακικών δειγμάτων* (κεφάλαιο 7) στην οποία αποδίδουμε ιδιαίτερη σημασία και η οποία πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ι.Γ.Μ.Ε καθόσον έπρεπε να αξιολογηθούν υφιστάμενα γεωλογικά στοιχεία και πληροφορίες ώστε να βρεθούν τα κατάλληλα λατομεία από τα οποία θα γινόταν η προμήθεια των κατάλληλων ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστόλιθοι και μάρμαρα) τα οποία να παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές των παραμέτρων (ιδιοτήτων) που στοχεύσαμε να συγκρίνουμε. Με τον τρόπο

αυτό επελέγησαν 11 δείγματα τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7.

Στη συνέχεια το κεφάλαιο 8 αναφέρεται στη *λεπτομερή περιγραφή των πειραματικών μεθοδολογιών που ακολουθήθηκαν στην παρούσα διατριβή.*

Στη συνέχεια το κεφάλαιο 9 αναφέρεται στη *Μελέτη και χαρακτηρισμό των ανθρακικών πετρωμάτων* και περιλαμβάνει τους εξής επιμέρους ελέγχους :

9.1 Κοσκίνισμα. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα 1.6 – 2.0 cm. Επιπρόσθετα, για ένα δείγμα όπως θα αναφερθεί στην συνέχεια (σελίδα ...) δημιουργήθηκαν δύο κλάσματα μεγέθους <3.0 mm και 5.0 – 6.0 cm.

9.2 Χημική ανάλυση με την μέθοδο ICP.

9.3 Χημικό προσδιορισμό του οργανικού υλικού και του αδιάλυτου υπολείμματος.

9.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-ray Diffraction - XRD) για τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων του ακατέργαστου πετρώματος και του αδιάλυτου υπολείμματος.

9.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Secondary Electron Microscopy - SEM). Με αυτή τη μέθοδο θα πραγματοποιηθεί η παρατήρηση της δομής του υλικού, καθώς επίσης θα αναλυθούν χημικά τα ορυκτά που συμμετέχουν στα μελετηθέντα δείγματα.

9.6 Πετρογραφικό μικροσκόπιο με σκοπό τη μελέτη της δομής και προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων που απαρτίζουν τα μελετηθέντα δείγματα.

9.7 Φασματοσκοπία Raman για τον προσδιορισμό ορυκτών φάσεων. Τα συμπεράσματα που βγήκαν από τη μέθοδο Raman ήταν σε πλήρη συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το πολωτικό μικροσκόπιο.

9.8 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DTA.

9.9 Ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου.

Το κεφάλαιο 10 αναφέρεται στην *Έψηση ασβεστόλιθου και παραγωγή ασβέστη* και περιλαμβάνει :

10.1 την έψηση των ανθρακικών πετρωμάτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (900°C, 1050 °C και 1200 °C) για προκαθορισμένο χρόνο 2 ωρών. Προέκυψαν 12 διαφορετικά δείγματα ασβέστη.

10.2 την έψηση του ενός ασβεστόλιθου, στη θερμοκρασία 1050 °C για δύο επιπλέον διαφορετικά μεγέθη από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο.

Στο στάδιο αυτό υπολογίστηκε η απώλεια βάρους κάθε ανθρακικού πετρώματος ανάλογα με την θερμοκρασία έψησης στην οποία υποβλήθηκε.

Το κεφάλαιο 11 αναφέρεται στον *Μελέτη και χαρακτηρισμός των προκυπτουσών ποιοτήτων ασβέστη* και περιλαμβάνει :

11.1 XRD για τον προσδιορισμό ορυκτών φάσεων.

11.2 Χημική ανάλυση ασβέστη.

11.3 Προσδιορισμός διαθέσιμου CaO.

11.4 Φασματοσκοπία Raman για τον προσδιορισμό ορυκτών φάσεων.

11.5 SEM με σκοπό τον προσδιορισμό της δομής, της ορυκτολογίας και τη χημικής σύστασης.

11.6 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DSC.

11.7 Ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου.

Το κεφάλαιο 12, που του δώσαμε τον συμβολικό τίτλο *Από τον ασβέστη στην υδράσβεστο* περιλαμβάνει δύο ενότητες:

12.1 Προσδιορισμός της δραστηριότητας (reactivity) των δειγμάτων του ασβέστη.

12.2 Επίδραση της προέλευσης του νερού. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικής χημικής σύστασης νερά κι εξάχθηκαν συμπεράσματα σχετικά με την επίδρασή της στη δραστηριότητα του υλικού.

Το κεφάλαιο 13 αναφέρεται στην *Επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων*

Στο κεφάλαιο αυτό συσχετίζονται μέσω μοντέλων τα πειραματικά αποτελέσματα των προηγούμενων κεφαλαίων προς τούτο δημιουργήθηκαν συνοπτικοί πίνακες, σχήματα και καμπύλες συσχέτισης των πειραματικών αποτελεσμάτων με χρήση του λογισμικού Excel. Από αυτές τις καμπύλες προέκυψαν συμπεράσματα για τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

Τέλος γίνεται εκτενής αναφορά στο στατιστικό μοντέλο καταλληλότητας-ακαταλληλότητας των αρχικών ανθρακικών πετρωμάτων με σκοπό την παραγωγή ασβέστη. Η στατιστική επεξεργασία έγινε με το πρόσθετο StatistiXL σε περιβάλλον Excel.

Κεφ. 7

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

7.1 Αντιπροσωπευτικότητα της δειγματοληψίας

Η διαδικασία σωστού τρόπου λήψης δειγμάτων κατά την εργασία υπαίθρου αποτελεί το σημαντικότερο βήμα πριν μελετηθούν τα δείγματα στο εργαστήριο. Η αντιπροσωπευτικότητα των δειγμάτων αυτών είναι τέτοια που πρέπει να συμβαδίζει με τους στόχους της παρούσης εργασίας. Τρία (3) είναι τα κύρια κριτήρια που τέθηκαν με σκοπό τα ανθρακικά πετρώματα να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικότερα των πειραμάτων που θα ακολουθήσουν. Τα κριτήρια που τέθηκαν και ικανοποιήθηκαν είναι: (α) ικανοποίηση της διαφορετικής γεωγραφικής θέσης, (β) ικανοποίηση της διαφορετικής γεωλογικής ενότητας και (γ) ικανοποίηση της διαφορετικής δομής του ανθρακικού πετρώματος.

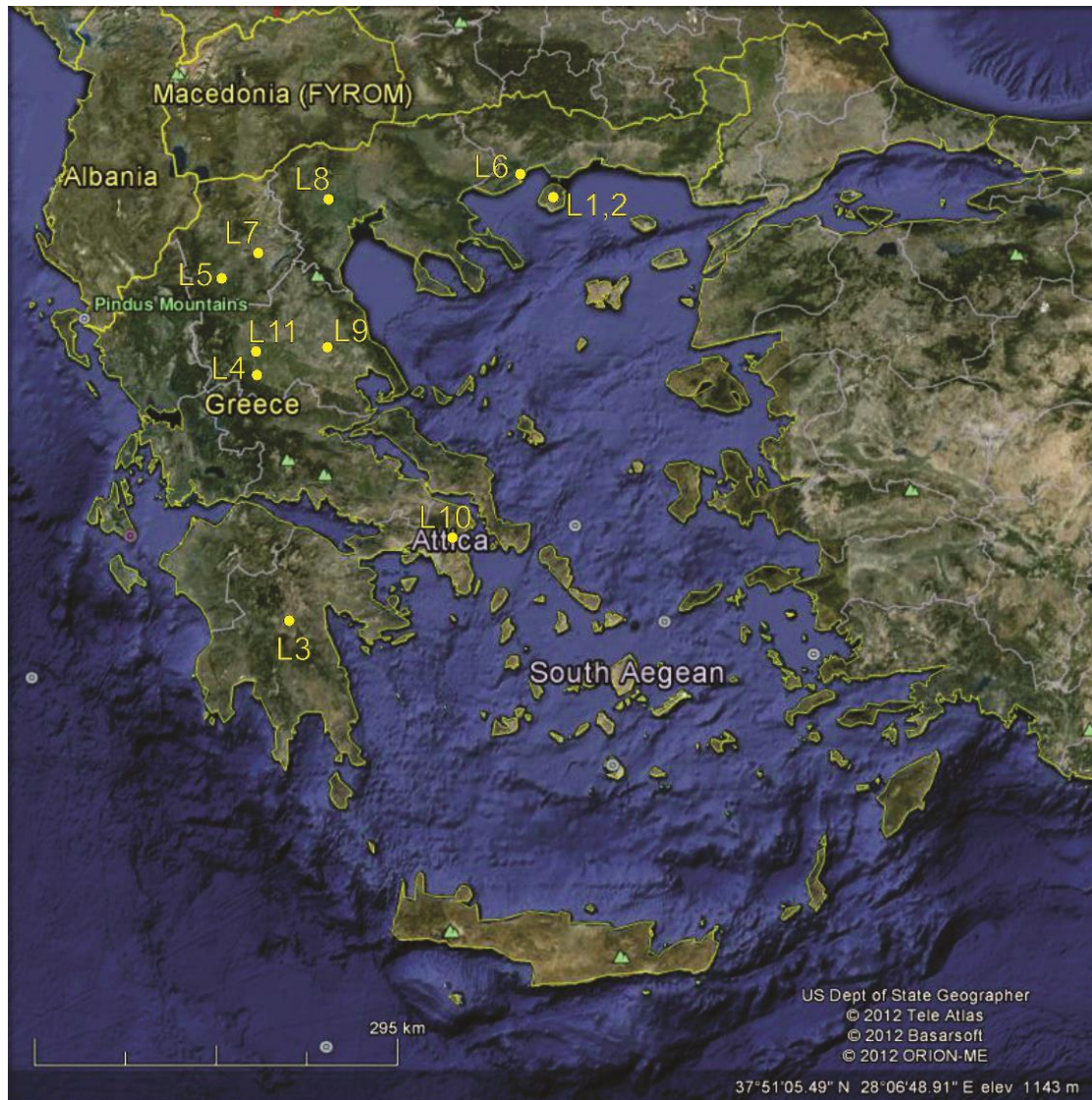
Τα κριτήρια (α) και (β) σχετίζονται με την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη γεωγραφική διασπορά των δειγμάτων και ταυτόχρονα κατανομή τους σε διαφορετικές γεωλογικές ενότητες. Η γεωγραφική-γεωλογική ποικιλότητα του Ελλαδικού χώρου, μας ώθησε στο να κατανείμουμε τα 11 ληφθέντα δείγματα σε αρκετές γεωγραφικές επαρχίες και τουλάχιστον 5 γεωλογικές ενότητες (Σχ. 7.1 και 7.2). Όπως παρατηρείται στο σχήμα 7.2 τα ληφθέντα δείγματα αντιστοιχούν στο ~50-60% των γεωλογικών ενοτήτων της Ελλάδος.

Το κριτήριο (γ) σχετίζεται με την κατανομή της δειγματοληψίας σε περιοχές που απαντούν είτε αμεταμόρφωτα (ιζηματογενή-ασβεστόλιθοι) είτε μεταμορφωμένα (μάρμαρα) πετρώματα. Η αντιπροσωπευτικότητα της μίας ή της άλλης ομάδας ικανοποιήθηκε με τη λήψη επτά (7) ασβεστολίθων και τεσσάρων (4) μαρμάρων. Οι ασβεστόλιθοι φαινομενικά υπερτερούν σε αριθμό, ωστόσο τουλάχιστον ένα δείγμα εξ'αυτών είναι αδρόκοκκο, με δομή μεταβατική προς εκείνη του μαρμάρου. Λεπτομερής περιγραφή όλως των χαρακτηριστικών των ληφθέντων δειγμάτων βρίσκεται στο κεφάλαιο 9.

Η κωδικοποίηση και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Όλα τα δείγματα λήφθηκαν μετά από επιτόπιες επισκέψεις και βρίσκονταν ενσακισμένα σε κλάσματα των 1.6 – 2.0 cm των 9 – 10 kg το καθένα. Επιπλέον για το δείγμα L8 ελήφθη επιπλέον ενσακισμένο δείγμα μεγέθους 5.0 – 6.0 cm και βάρους 9 - 10 kg. Οι τρεις τελευταίες στήλες του πίνακα 7.1 συγκεντρώνουν τα βιβλιογραφικά δεδομένα που μας ώθησαν να επιλέξουμε τα δείγματα από της ως άνω γεωγραφικές περιοχές. Ο στόχος μας ήταν να υπάρχει διαφοροποίηση των δειγμάτων ως προς την δομή, την χημική σύσταση και την ορυκτολογία.

7.2 Γεωγραφική κατανομή των περιοχών δειγματοληψίας

Οι γεωγραφικές περιοχές δειγματοληψίας κατανέμονται στη βόρεια, Κεντρική και Νότια Ελλάδα. Δύο δείγματα (L1, L2) προέρχονται από την νησιωτική περιοχή του χώρου της Θάσου. Η περιοχή της Νότιας Ελλάδας αντιπροσωπεύεται από το δείγμα L3 (περιοχή Τρίπολης). Τρία (3) δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Κεντρικής Ελλάδας κατανέμονται σε δύο πόλεις. Τα δύο (2) δείγματα (L4, L11) προέρχονται από την περιοχή της Καρδίτσας και το ένα δείγμα (L9) από την περιοχή της Λάρισας. Τέσσερα (4) δείγματα προέρχονται από την ευρύτερη περιοχή της Βόρειας Ελλάδας. Συγκεκριμένα, το δείγμα L5 από την περιοχή των Γρεβενών και το L6 από την περιοχή της Καβάλας. Επιπλέον, τα δείγματα L7 και L8 προέρχονται από τις γειτονικές περιοχές Κοζάνης και Γιαννιτσών αντίστοιχα. Τέλος, από την περιοχή της Αττικής προέρχεται ένα δείγμα (L10).



Σχήμα 7.1. Τοπογραφικός χάρτης που απεικονίζει τις θέσεις δειγματοληψίας των ασβεστολίθων και των μαρμάρων

Πίνακας 7.1: Ανθρακικά πετρώματα για το κλάσμα μεγέθους 1.6-2.0 cm και παραγόμενοι άσβηστοι ασβέστες με τους αντίστοιχους κωδικούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Κωδικός δείγματος	Μακροσκοπία	Βιβλιογραφικά δεδομένα		
		Δομή	Χημική σύσταση	Ορυκτολογία*
L1	Λευκού χρώματος συμπαγές πέτρωμα, με ενστρώσεις υπόφαιου χρώματος	Μάρμαρο (Μεσοκρυσταλλικό)	Πλούσιο σε Μαγνήσιο	>>**Dol
L2	Λευκού χρώματος συμπαγές πέτρωμα	Μάρμαρο (Αδροκρυσταλλικό)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal
L3	Φαιού χρώματος συμπαγές πέτρωμα, με μικροδιακλάσεις πληρωμένες με δευτερογενές υλικό	Ασβεστόλιθος	Σχετικά πλούσιο σε Μαγνήσιο	>>Cal Dol
L4	Σκούρου μπεζ χρώματος συμπαγές πέτρωμα	Ασβεστόλιθος (λεπτόκοκκος)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal
L5	Λευκού χρώματος συμπαγές πέτρωμα	Ασβεστόλιθος (λεπτόκοκκος)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal
L6	Λευκού χρώματος συμπαγές πέτρωμα	Μάρμαρο (Μεσοκρυσταλλικό)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal
L7	Ανοιχτού φαιού χρώματος συμπαγές πέτρωμα. Διασχίζεται από φλεβίδια και μικροδιακλάσεις πληρωμένα δευτερογενώς με αδροκρυσταλλικό υλικό	Ασβεστόλιθος (Αδρόκοκκος)	Πλούσιο σε Μαγνήσιο	>>Dol Cal
L8	Τεφρού χρώματος συμπαγές πέτρωμα. Διασχίζεται από φλεβίδια πληρωμένα δευτερογενώς με αδροκρυσταλλικό υλικό	Ασβεστόλιθος (Λεπτόκοκκος)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal
L9	Σκούρου φαιού χρώματος συμπαγές πέτρωμα. Διασχίζεται από φλεβίδια πληρωμένα δευτερογενώς με αδροκρυσταλλικό υλικό	Ασβεστόλιθος (Λεπτόκοκκος)	Σχετικά πλούσιο σε Μαγνήσιο	Cal Dol
L10	Ανοιχτού φαιού χρώματος συμπαγές πέτρωμα	Ασβεστόλιθος (Αδρόκοκκος)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal
L11	Λευκού χρώματος συμπαγές πέτρωμα που διασχίζεται από φλεβίδια	Μάρμαρο (Αδροκρυσταλλικό)	Πλούσιο σε Ασβέστιο	>>Cal

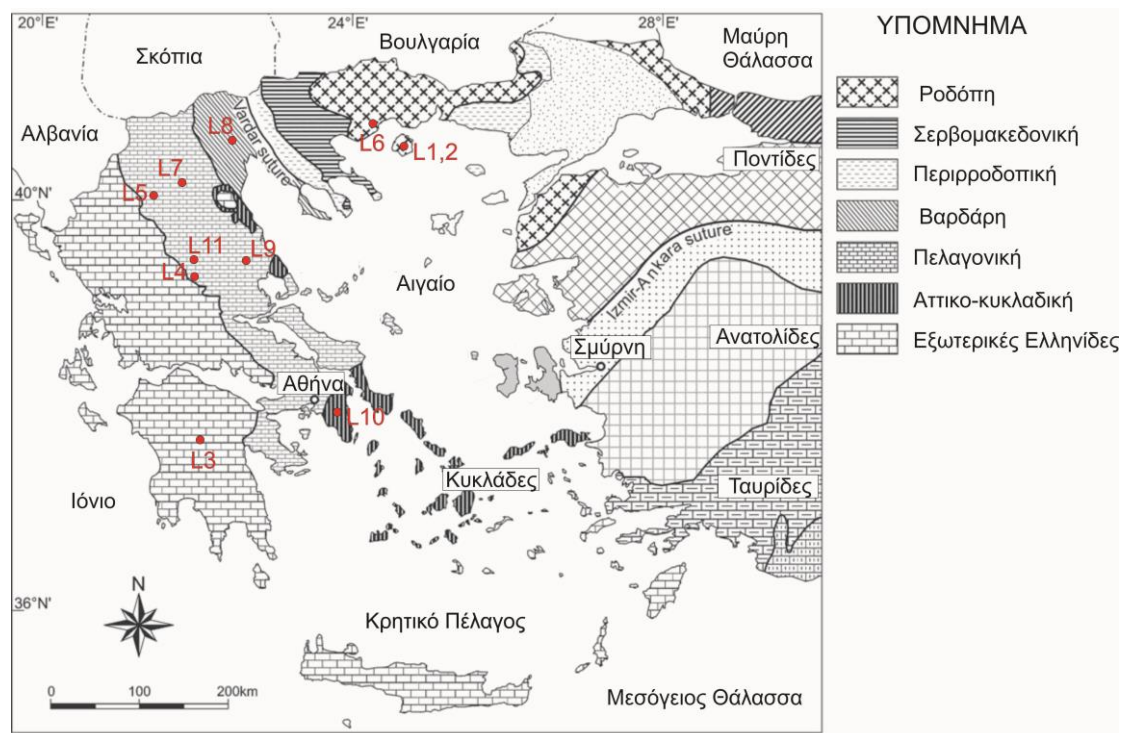
*: Cal ασβεστίτης, Dol: δολομίτης
 **: >> επικρατούσα φάση σε ποσοστό πάνω από 95%.

7.3 Γεωλογικά στοιχεία περιοχών δειγματοληψίας

Τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέρχονται από λατομεία διαφορετικών περιοχών της Ελλάδος. Διακρίνονται σε ασβεστόλιθους και μάρμαρα. Η δειγματοληψία καλύπτει το σύνολο των γεωλογικών ενότητων του Ελλαδικού χώρου (Σχ. 7.1 και 7.2).

Δείγμα L1, 2: Θάσος

Η περιοχή της Θάσου γεωλογικά τοποθετείται στην ενότητα της Ροδόπης (Dixon and Dimitriadis 1984; Κατσικάτσος 1992). Με εξαίρεση μερικούς μικρής έκτασης σχηματισμούς του Τριτογενούς και Τεταρτογενούς, στη γεωλογική δομή της Θάσου μετέχουν αποκλειστικά μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία παρουσιάζονται σε συνεχείς εναλλαγές ανθρακικών και γνευσιακών ή σχιστολιθικών στρωμάτων.



Σχήμα 7.2. Γεωλογικός χάρτης που απεικονίζει τις γεωλογικές ενότητες που απαντούν στον Ελλαδικό χώρο.

Δείγμα L3: Τρίπολη

Η περιοχή της Τρίπολης γεωλογικά τοποθετείται στην ενότητα Γαβρόβου-Τρίπολης (Σχ. 7.2, Εξωτερικές Ελληνίδες). Η ενότητα αυτή χαρακτηρίζεται από ανθρακική νηριτική ιζηματογένεση από το Τριαδικό έως Ολιγόκαινο (Fleury 1980; Κατσικάτσος 1992). Η ιζηματογένεση άρχισε στο Ανώτερο Τριαδικό με δολομίτες

και συνεχίστηκε μέχρι το Ανώτερο Ηώκαινο, αποκλειστικά με νηρητικούς, και μερικές φορές λατυποπαγείς πλούσιους σε απολιθώματα, ασβεστόλιθους.

Δείγμα L4, L11: Καρδίτσα

Η περιοχή της Καρδίτσας ανήκει στην Υποπελαγονική ζώνη που παρουσιάζει τρεις διαφορετικές στρωματογραφικές-τεκτονικές διαδοχές των πετρωμάτων της (Κατσικάτσος 1992). Αυτή που περιλαμβάνει μόνο την οφιολιθική ακολουθία και ιζήματα βαθιάς θάλασσας χωρίς να παρατηρείται κανένα τεκτονικό υπόβαθρο αυτών, αυτή στην οποία οι οφιόλιθοι με τα συνοδά ιζήματα είναι τοποθετημένη πάνω σε πελαγικά ανθρακικά πετρώματα κι εκείνη που οι οφιόλιθοι με τα συνοδά ιζήματα επωθούνται πάνω σε νηρητικά ανθρακικά πετρώματα ηπειρωτικού περιθωρίου.

Δείγμα L5: Γρεβενά

Όμοια με την περιοχή της Καρδίτσας, η περιοχή των Γρεβενών γεωλογικά τοποθετείται στην Υποπελαγονική ζώνη, που παρουσιάζει τρεις διαφορετικές στρωματογραφικές-τεκτονικές διαδοχές των πετρωμάτων της.

Δείγμα L6: Καβάλα

Η περιοχή της Καβάλας γεωλογικά τοποθετείται στην ενότητα της Ροδόπης (Jacobshagen 1986). Η μάζα της Ροδόπης χωρίζεται σε δυο τεκτονικές μονάδες: την ανώτερη τεκτονική ενότητα του Σιδηρόνερου που αποτελείται από ορθογνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και μιγματίτες και στην κατώτερη τεκτονική ενότητα του Παγγαίου που αποτελείται από έναν κατώτερο ορίζοντα με ορθογνεύσιους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες, έναν μεσαίο ορίζοντα μαρμάρων και έναν ανώτερο με εναλλαγές σχιστολίθων και μαρμάρων.

Δείγμα L7: Κοζάνη

Η περιοχή της Κοζάνης γεωλογικά τοποθετείται στην Πελαγονική ζώνη, που συγκροτείται από το υπόβαθρο, τους γνευσιωμένους γρανίτες, τα Περμο-Τριαδικά πετρώματα, τα δύο ανθρακικά καλύμματα Τριαδικού-Ιουρασικού, τους οφιολίθους και τα Ανωτριαδικά επικλυσιογενή ιζήματα (Κατσικάτσος 1992).

Δείγμα L8: Γιαννιτσά

Το μεγαλύτερο μέρος καλύπτεται από νεογενείς αποθέσεις:

- Σειρά μαργαϊκών ασβεστολίθων και μαργών (λιμναία φάση)
- Ψαμμιτομαργαϊκή σειρά (λιμνοθαλάσσια φάση)
- Αδρομερή κλαστικά ιζήματα (υφάλμυρη φάση)

- τεταρτογενείς αποθέσεις:
- Αποθέσεις κυρίως ποταμών και χείμαρρων που σχηματίζονται στην πεδιάδα
- Πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων στο νότιο πρηνές της ορεινής μάζας.

Στο ΒΔ τμήμα αναπτύσσονται τα ιζήματα των υποζωνών Πάϊκου και Προπαιονίας, καθώς και μαγματικά πετρώματα.

Υποζώνη Πάϊκου

- Ιζήματα αμεταμόρφωτα και μεταμορφωμένα:
- Δολομίτες, ασβεστόλιθοι νηρητικοί και πελαγικοί, Αν. Κρητιδικό.
- Φλύσχης της βάσης του Κρητιδικού, εναλλαγές ψαμμιτών, πηλιτών και ασβεστολίθων.
- Ασβεστόλιθοι Κρώμης: τεφρόμαυροι ασβεστόλιθοι και δολομίτης, Κ. Κρητιδικό.
- Σειρά σπηλιτών-κερατοφυρών, Αν. Ιουρασικό.
- Σχηματισμός Γκρόπης: μάρμαρα λευκά χαλαζιακά και σιπολίνες, Αν. Ιουρασικό.
- Ηφαιστειοζηματογενής σχηματισμός Λιβαδιών: σύμπλεγμα σχιστολίθων, χαλαζιτών, ψαμμιτών και πορφυροειδών, σπηλιτών, Αν. Ιουρασικό.
- Σειρά Καντάτσι: Μάρμαρα, σιπολίνες και σχιστόλιθοι Μ. Κρητιδικό.

Υποζώνη Προπαιονίας

Πετρώματα μεταμορφωμένα και ημιμεταμορφωμένα:

- Ασβεστόλιθοι Γρίβα: Ασβεστόλιθοι με πανίδα Αν. Ιουρασική.
- Ηφαιστειοζηματογενής σχηματισμός Καστανερής: Σύμπλεγμα σχιστολίθων, πυροκλαστικών ψαμμιτών, τοφφιτών, και πορφυροειδών με ενστρώσεις ασβεστολίθων, Κιμμερίδιον
- Ασβεστόλιθοι Γκόλα Τσούκα: Μάρμαρα και δολομίτες, Τριαδικό-Ιουρασικό.

Μαγματικά πετρώματα

- Γρανίτης Φανού: Βιοτιτικός, απατιτικός γρανίτης με μαγματικές παραμέτρους μονζονιτικού γρανίτη, Αν. Ιουρασικό.
- Οφιολιθικό σύμπλεγμα: Διαβάσες, λάβες, γάββροι και χαλαζιακοί διορίτες.

Δείγμα L9: Λάρισα

Η περιοχή της Λάρισας γεωλογικά τοποθετείται στην Πελαγονική ζώνη (Κατσιακόπουλος 1992). Στην περιοχή απαντούν πετρώματα του Αλπικού υποβάθρου,

πλειοκαινικά-πλειστοκαινικά ιζημάτα και νεώτερες ανωπλειστοκαινικές-ολοκαινικές χερσαίες αποθέσεις. Οι πλειο-πλειστοκαινικές αποθέσεις αποτελούν ηπειρωτικές λιμναίες ποταμολιμναίες αποθέσεις. Αποτελούνται από εναλλαγές αργιλοαμμούχων και αργιλομαργαϊκών ιζημάτων με αργίλους, άμμους, λεπτόκοκκους ημισυνεκτικούς ψαμμίτες, ψηφιδοπαγή, αμμούχες μάργες με διασταυρούμενη στρώση, συνεκτικούς μαργαϊκούς ασβεστολίθους, τραβερτινοειδείς ασβεστολίθους, διατομίτες.

Δείγμα L10: Αττική

Η περιοχή της Αττικής ανήκει στην Υποπελαγονική ζώνη ενώ στο Ανατολικό της τμήμα, αποτελεί τη Δυτική προέκταση της Αττικο-Κυκλαδικής ζώνης (Παπανικολαου κ.α. 2004, Μπαζιώτης 2008; Mroskos et al. 2010).

Κεφ. 8

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ

Tο πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής χωρίζεται σε τέσσερα επιμέρους κεφάλαια. Στο κεφάλαιο 8 θα αναλυθούν οι πειραματικές μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν στα κεφάλαια της μελέτης και του χαρακτηρισμού τόσο των ανθρακικών πετρωμάτων (κεφ 9) όσο και των προκυπτουσών ποιοτήτων ασβέστη (κεφ 11). Τα επιμέρους πειράματα της έψησης και της δραστηκότητας αναφέρονται στα οικεία κεφάλαια (κεφ 10, 12).

8.1 Πειραματικές μεθοδολογίες του κεφαλαίου 9: Μελέτη και χαρακτηρισμός ανθρακικών πετρωμάτων

8.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα

Αρχικά τα δείγματα των ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι) πέρασαν από το στάδιο κοσκινίματος με μια σειρά τυπικών κοσκίνων ASTM – ANALYSENSIEB RETSCH (Εικόνα 8.1). 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 (Εικ. 8.2). 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. 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 8.1: Τυπική σειρά κοσκίνων.



Εικόνα 8.2: Συσκευή κοσκίνησης (μοντέλο RP08).

8.1.2 Χημική ανάλυση με την μέθοδο ICP

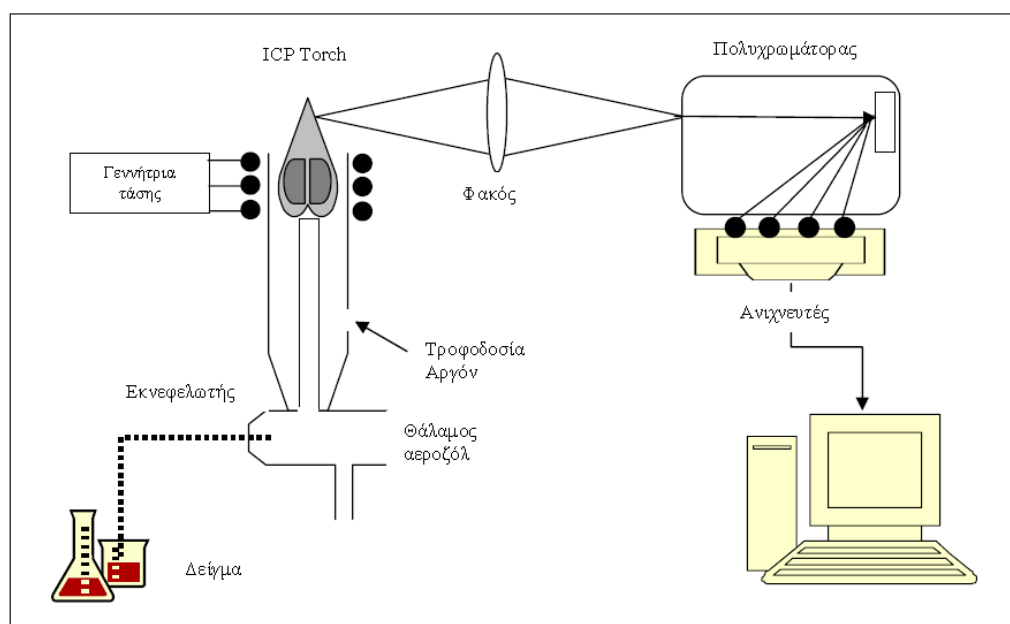
8.1.2.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (AES)

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy) χρησιμοποιεί το φάσμα εκπομπής διεγερμένων ατόμων για την ποσοτική ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στοιχείων σε διαλύματα (Όξενκιουν 1997, 2003, Wheeler 1999).

Η πηγή του φάσματος εκπομπής που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να είναι ικανή να ατμοποιεί το προς ανάλυση δείγμα, να διασπά τις χημικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό και να διεγείρει τα άτομα και ιόντα του διαλύματος. Η παραπάνω ακολουθία διεργασιών επιτυγχάνεται αποτελεσματικά με τη χρήση πλάσματος¹. Η τεχνική με χρήση πλάσματος είναι η ονομαζόμενη «φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος» (Inductively Plasma Atomic Emission Spectroscopy ή ICP-AES). Πλεόνεκτημα της μεθόδου αυτής είναι η σύγχρονη διέγερση όλων των ατόμων του δείγματος και πολυστοιχειακή ανάλυση αυτού.

8.1.2.1 Αρχή Λειτουργίας & Οργανολογία ICP-AES

Η τεχνική εισήχθη το 1975 για τον προσδιορισμό σειράς ιχνοστοιχείων. Η πηγή του πλάσματος επαγωγικής σύζευξης αποτελείται από 3 συγκεντρικούς χαλαζιακούς κυλίνδρους μέσω των οποίων διοχετεύεται το ιονιζόμενο αέριο αργού με μεγάλη ταχύτητα, φτάνοντας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 6000 έως 10000 °K (Σχήμα 8.1).



Σχήμα 8.1. Διάγραμμα ροής από την εισαγωγή του δείγματος έως την τελική μεταφορά δεδομένων σε υπολογιστή. (Αργυράκη 2007).

Το προς ανάλυση διάλυμα εισάγεται στο πλάσμα με μορφή αεροζόλ περνώντας από τον εκνεφελωτή. Ακολουθεί η διέγερση του διαλύματος εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας. Τα στοιχεία εκπέμπουν ακτινοβολία με μήκος κύματος το κάθε ένα, αρκετά στενό και χαρακτηριστικό της σύστασής του. Το μικρό πάχος των

¹ Αρχικά αναπτύχθηκε η τεχνική της διέγερσης φάσματος εκπομπής με φλόγα ωστόσο είχε περιορισμένες δυνατότητες λόγω της μικρής θερμοκρασίας που αναπτύσσονταν. Αποτέλεσμα αυτού ήταν να προσδιορίζονται επαρκώς μόνο τα αλκάλια K και Na, δεδομένου ότι οι θερμοκρασίες που δεν είναι ικανές να διεγείρουν τα άτομα μη αλκαλικών μετάλλων.

γραμμών του φάσματος εκπομπής παρέχει το πλεονέκτημα στο να μην αλληλεπικαλύπτονται, και έτσι μπορούν και προσδιορίζονται ταυτόχρονα πολλά χημικά στοιχεία στο δείγμα. Ένας πολυχρωμάτορας, απομονώνει στη συνέχεια τα διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας της οποίας η ένταση μετρείται σε ένα σύστημα ανιχνευτών.

8.1.2.1.2 Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο η μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων γίνεται με χρήση καμπύλων βαθμονόμησης οι οποίες είναι γραμμικές για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ατομοποίησης ακόμη και τα ανθεκτικότερα χημικά στοιχεία (B, P, Sn, U, Zr, Nb) ατομοποιούνται, με αποτέλεσμα να έχουν αρκετά χαμηλό όριο ανιχνευσιμότητας

8.1.2.2 Χημικές Αναλύσεις

Οι χημικές αναλύσεις του αρχικού ακατέργαστου πετρώματος πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας με διέγερση πλάσματος. 500 g αρχικού δείγματος θρυμματίστηκαν σε τεμάχια περίπου 0.3 cm, τα οποία έπειτα από ανάμιξη και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος, περίπου 200 g, κονιοποιήθηκαν σε μύλο καρβιδίων βολφραμίου. Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας εκπομπής με διέγερση πλάσματος (βλ. παραπάνω), έπειτα από τήξη με LiBO_2 και διαλυτοποίηση με νιτρικό οξύ της σκόνης πετρώματος. Απομακρύνθηκε το κρυσταλλικό νερό με θέρμανση στους 1000°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 SiO_2 , Fe_2O_3 και K_2O , <0.03 για το Al_2O_3 και <0.01 για τα TiO_2 , MnO , MgO , CaO , Na_2O και P_2O_5 . Τα όρια ανιχνευσιμότητας για τα ιχνοστοιχεία (σε ppm) είναι: <0.5 για τα Ba, Hf, Nb, Rb, Sr και Zr, <1 για το Be, <0.1 για τα Cs, Pb, Ta, Th, U, Y και Ni, <5 για το V και <7 για το Cr. Οι χημικές αναλύσεις ολικού πετρώματος βρίσκονται στα Κεφάλαια 9 και 11.

8.1.3 Χημικός προσδιορισμός του οργανικού υλικού και του αδιάλυτου υπολείμματος

Το οργανικό υλικό μετρήθηκε έπειτα από την αρχική οξειδωση του με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία (Jackson 1974): στη θερμοκρασία των 80°C , διαβρέχονται 10 g κονιοποιημένου δείγματος με 20 g νερού. Ακολούθως, προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) σε

ποσότητες 5ml (μέχρι ποσότητα 30ml) υπό συνεχή ανάδευση. Το σύστημα φυγοκεντρείται στους 80 °C για 3 ώρες. Έπειτα ξεπλένεται και ξηραίνεται σε θερμοκρασία κάτω από 80 °C για 12 ώρες. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την εξάλειψη κάθε ίχνους σκούρου χρώματος. Η απώλεια μάζας του σε σχέση με την αρχική μάζα, αποτελεί το οργανικό περιεχόμενο.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα υπολογίστηκε σύμφωνα με το πρότυπο §4.7.3, EN 459-2:2001. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αδιάλυτου, στο υδροχλωρικό οξύ, υπολείμματος των ανθρακικών ορυκτών. Αρχικά ζυγίζονται 1 g δείγματος, μαζί με 5-10 ml απιονισμένου νερού και προστίθενται σε δοχείο των 250ml, έχοντας διαλυθεί με υδροχλωρικό οξύ 25 ml (1:1). Έπειτα από θέρμανση για χρονική διάρκεια 2 λεπτών, το μίγμα διαλύεται με 50 ml απιονισμένου νερού. Αμέσως μετά, μέσω ενός φίλτρου πολύ μικρού πορώδους (χαμηλός ρυθμός φίλτρανσης), το μίγμα διηθείται και τοποθετείται στο δοχείο των 250 ml. Το υπόλειμμα της φίλτρανσης εκπλύνεται με 10 ml θερμού υδροχλωρικού οξέος κι έπειτα με θερμό απιονισμένο νερό. Ακολουθεί η κονιοποίηση του κατακρατηθέντος στο φίλτρο υλικού και θέρμανσή του στους 1000 ±50 °C μέχρι σταθερού βάρους. Τέλος το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί ελεύθερα σε ξηραντήρα και τελικά ζυγίζεται.

8.1.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-ray Diffraction - XRD)

8.1.4.1 Προσδιορισμός ορυκτών φάσεων του ακατέργαστου πετρώματος και του αδιάλυτου υπολείμματος

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg:

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

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). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ 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 θ .

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. Κάθε δείγμα ακτινοβολήθηκε για ένα εύρος γωνιών από 5 έως 70 μοίρες.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων της περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε το όργανο D5000 της εταιρείας SIEMENS, με πηγή ακτίνων-X $K\alpha$ Cu ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) και φίλτρο μονοχρωμάτορα Ni. Οι συνθήκες μελέτης ήταν: διάστημα 5-70°, βήμα 0.02°/sec, τάση ρεύματος 35 KV και ένταση ρεύματος 25 mA. Τα ακτινοδιαγράμματα μελετήθηκαν με το υπολογιστικό πακέτο DIFFRAC. Το σύστημα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βρίσκεται στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (IGME). Τα ακτινοδιαγράμματα των ασβεστόλιθων και του αδιάλυτου υπολείμματος των ασβεστόλιθων παρατίθενται στο παράρτημα Α.

8.1.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM)

Αναλυτική διερεύνηση σε λεπτές στιλπνές τομές (ασβεστόλιθοι-μάρμαρα) πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron microscope-SEM). Σκοπός ήταν να μελετηθεί η μικροδομή, το είδος, σχέση και η χημεία των ορυκτολογικών συστατικών. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL JSM-5600 συνδεδεμένο με φασματόμετρο ανάλυσης ενεργειών OXFORD LINK ISIS 3000 (EDXS) (EDS). Οι συνθήκες μέτρησης ήταν: τάση 15 kV, ένταση δέσμης ρεύματος 5 nA, χρονικό διάστημα για την απόκτηση μέτρησης 100s και διάμετρος δέσμης 4-8 μm . Ως πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν ορυκτά και συνθετικά υλικά: χαλαζίας (για Si), ασβεστίτης (για Ca), κορούνδιο (για Al), βολλαστονίτης (για Ca), σιδηροπυρίτης (για Fe), αδουάριος (για K) και ιαδεΐτης (για Na). Όλα τα στοιχεία μετρήθηκαν με το σύστημα ανάλυσης ενεργειών (Energy Dispersive System-EDS). Τα δείγματα επιμεταλλώθηκαν με άνθρακα για ποσοτική και ποιοτική μελέτη, ενώ για την παρατήρηση της μορφολογίας μελετήθηκαν χωρίς επιμετάλλωση.

8.1.6 Πετρογραφικό μικροσκόπιο

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. Στη διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τα πολωτικά μικροσκόπια των εργαστηρίων του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών και της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα κυριότερα μέρη του πολωτικού μικροσκοπίου είναι ο πολωτής και ο αναλυτής. Ο πολωτής είναι τοποθετημένος ακριβώς πάνω από τη φωτεινή πηγή ενώ ο αναλυτής βρίσκεται πάνω από τους αντικειμενικούς φακούς και παρεμβάλλεται στην πορεία του φωτός κατά βούληση.

Συνολικά μελετήθηκαν 11 λεπτές τομές ασβεστολίθων και μαρμάτων με τη χρήση του πολωτικού μικροσκοπίου. Το πολωτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιστολογικών χαρακτηριστικών του αρχικού πετρώματος (διάκριση μαρμάρου/ασβεστολίθου), την ποσοτική συμμετοχή των διαφόρων ορυκτών και του προσδιορισμού του μεγέθους των κόκκων. Ετοιμάστηκαν ειδικές λεπτές τομές οι οποίες λειάνθηκαν και τελικώς στιλβώθηκαν με σκοπό την ποιοτικότερη παρατήρηση. Οι ιστολογικές παρατηρήσεις των δειγμάτων παρατίθενται στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων (Κεφ. 9). Η ποσοτική συμμετοχή των διαφόρων ορυκτών συστατικών συγκρίνεται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X δίνονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο 9 και το παράρτημα Α.

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

- (1) Προσεκτική φωτογράφιση με μικρή μεγέθυνση (αποτύπωση μεγάλης επιφάνειας),
- (2) Περαιτέρω φωτογράφιση μέχρι κάλυψης όλης της επιφάνειας της λεπτής τομής (κάθε λεπτή τομή καλύφθηκε από 30 φωτογραφίες)
- (3) Εισαγωγή φωτογραφιών στο πρόγραμμα COREL DRAW (Έκδοση 16),
- (4) Μέτρηση μέγιστης-ελάχιστης διάστασης κόκκου (βάσει κλίμακας φωτογραφίας),

- (5) Από κάθε φωτογραφία μετρήθηκε το 70-80% των κόκκων,
- (6) Δημιουργία φύλλου EXCEL με σκοπό την εισαγωγή των δεδομένων τιμών σε κελιά,
- (7) Εξαγωγή μέσων τιμών και μέγιστου μεγέθους κόκκων.

Στο κεφάλαιο 9 πραγματοποιήθηκε πετρογραφική ανάλυση των μελετηθέντων ανθρακικών πετρωμάτων. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων και η ποσοτική κατανομή των ορυκτών στο πέτρωμα έγινε με φωτογραφική ανάλυση 11 φωτογραφιών (ενωμένες για όλη την επιφάνεια της τομής) με χρήση των προγραμμάτων CorelDraw (Έκδοση 16) και ImageFit (Έκδοση 15).

8.1.7 Φασματοσκοπία Raman για τον προσδιορισμό ορυκτών φάσεων

8.1.7.1 Συνθήκες λειτουργίας

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε ως ένα επιπρόσθετο εργαλείο ανεξάρτητου προσδιορισμού των ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτης, δολομίτης) και του παραγόμενου από την έψηση, ασβέστη. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Raman ομοεστιακού τύπου RM1000B της Renishaw, του εργαστηρίου Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τομέα Γεωλογικών επιστημών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η λήψη των φασμάτων Raman έγινε υπό σταθερή θερμοκρασία δωματίου ~ 25 °C χρησιμοποιώντας το κόκκινο λέιζερ He-Ne συχνότητας 632.817 nm. Η δέσμη στην επιφάνεια του δείγματος είχε διάμετρο περίπου 5 μm και ενέργεια < 5 mW. Ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου είχε μεγέθυνση $\times 100$ (Πραγματική μεγέθυνση $\times 1000$). Για την αποφυγή των επιδράσεων από γειτονικά ορυκτά, απόσπασης ανθρακικού υλικού, θέρμανσης, στίλβωσης της επιφάνειας, έγινε εστίαση κάτω από την επιφάνεια του ανθρακούχου υλικού με χρόνο λήψης του φάσματος 100 sec.

Η επεξεργασία των φασμάτων περιλαμβάνει μια σειρά από μετρήσεις όπως: μέγιστο πλάτος στο ήμισυ του μέγιστου ύψους (FWHM), ύψος, εμβαδό και θέση της Raman ζώνης (Raman band). Τα προαναφερθέντα προσδιορίστηκαν προσαρμόζοντας ένα μίγμα Gaussian-Laurentzian καμπυλών χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πακέτο Grams32 που παρέχεται από τη Renishaw.

8.1.7.2 Μέθοδος επεξεργασίας διαγραμμάτων Raman

Η κατανόηση κι ερμηνεία των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας Raman δεν είναι πάντα μία εύκολη υπόθεση. Παραμένει μία σχετικά χρονοβόρος διαδικασία εξαιτίας της πολυπλοκότητας και ακανόνιστης δομής του φάσματος Raman. Τα τυπικά φάσματα Raman περιλαμβάνουν αρκετές χαρακτηριστικές κορυφές, διαφορετικής έντασης, πλάτους, κι ένα ευρύ σήμα θορύβου. Η επεξεργασία αυτών των φασμάτων περιλαμβάνει συνταίριασμα, του σχήματος και της θέσης όλων των χαρακτηριστικών θέσεων Raman, με εφαρμογή σύνθετων μαθηματικών συναρτήσεων. Σημαντικό σημείο που λάβαμε υπόψη είναι η αφαίρεση του σήματος που ανταποκρίνεται στο θόρυβο.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, για τη συνολική επεξεργασία των φασμάτων Raman χωρίστηκε στα παρακάτω βήματα (π.χ. Mysen et al. 1982, van Spenger 2012): **(1)** φόρτωση των φασμάτων Raman στο υπολογιστικό πρόγραμμα Grams32, **(2)** επιλογή εκείνης της περιοχής του φάσματος που μας ενδιέφερε (συνήθως χρησιμοποιήθηκε η αρχικώς επιλεγείσα φασματική περιοχή), **(3)** αφαίρεση του σήματος θορύβου-υποβάθρου (background signal) από το διάγραμμα. Η αφαίρεση του θορύβου βασίστηκε σε περιοχές που επιλέχθηκαν από εμάς όχι σε μεμονωμένα σημεία. Παράλληλα το αποτέλεσμα της αφαίρεσης του θορύβου γίνει πρακτικά σε «πραγματικό» χρόνο (real time) επιτρέποντας στο χρήστη να ελέγχει επαρκώς τις περιοχές που επιλέγει προς αφαίρεση του θορύβου. **(4)** Διεργασία ταύτισης των χαρακτηριστικών θέσεων Raman. Επιλέχθηκαν το κέντρο της κορυφή που θέλαμε να επεξεργαστούμε καθώς και η μαθηματική μέθοδος προσομοίωσης. Πλεονέκτημα του προγράμματος είναι ότι οι περισσότερες κορυφές μπορούν να βρεθούν με αυτόματο τρόπο. **(5)** ταύτισης των κορυφών εστιάζοντας στα λεπτομερή στοιχεία του φάσματος (fine tuning). Στο βήμα αυτό γίνεται ταυτόχρονο συνταίριασμα του φάσματος και της γραμμής βάσης (προήλθε από την αφαίρεση του θορύβου στο βήμα 3). Με αυτό το τρόπο είναι περισσότερο ακριβές το τελικό αποτέλεσμα. **(6)** Σε αυτό το βήμα αποθηκεύονται τα αποτελέσματα της δουλειάς.

8.1.7.3 Μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης

Η προσομοίωση των κορυφών των φασμάτων Raman έγινε με εφαρμογή δύο μαθηματικών συναρτήσεων, Gaussian και Lorentzian, οι οποίες παρατίθενται συνοπτικά παρακάτω (π.χ. Wang et al. 1995):

(1) Συνάρτηση Gaussian:

$$I_G(\omega) \equiv I_{G0} \times e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}\right)^2}$$

όπου I_G η ένταση της κορυφής ως συνάρτηση της συχνότητας (ω), I_{G0} είναι η μέγιστη ένταση της κορυφής, ω_0 η θέση της κορυφής, Γ είναι το FWHM (full width at half maximum-μέγιστο πλάτος στο ήμισυ του ύψους). Η συνάρτηση Gaussian μπορεί να προσομοιώσει το φάσμα Raman αυτόνομα, ενώ συνήθως εφαρμόζεται η προσομοίωση με δύο συναρτήσεις τύπου Gaussian.

(2) Συνάρτηση Lorentzian:

$$I_L(\omega) \equiv \frac{I_{L0}}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}\right)^2}$$

όπου I_L η ένταση της κορυφής ως συνάρτηση της συχνότητας (ω), I_{L0} είναι η μέγιστη ένταση της κορυφής, ω_0 η θέση της κορυφής, Γ είναι το FWHM. Όπως η συνάρτηση Gaussian, έτσι και η Lorentzian μπορεί να προσομοιώσει το φάσμα Raman αυτόνομα, με δύο συναρτήσεις ίδιου τύπου, ή συνδυασμού με μία Gaussian.

8.1.7.4 Παράμετροι Raman που μετρήθηκαν

Οι παράμετροι Raman που μετρήθηκαν, όντας ικανές να περιγράψουν αυτόνομα και ολοκληρωμένα μία κορυφή είναι:

Θέση κορυφής (σε wavenumber, cm^{-1})

Ένταση κορυφής (συνήθως το αποδίδουμε σε αυθαίρετες μονάδες- στα πλαίσια της παρούσας μελέτης μας ενδιαφέρουν οι σχετικές εντάσεις, και όχι οι απόλυτες τιμές)

FWHM (full width at half maximum-μέγιστο πλάτος στο ήμισυ του ύψους- σε wavenumber, cm^{-1}).

Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της φασματοσκοπίας Raman δίνονται στο παράρτημα Β. Στα κεφάλαια 9 και 11, πραγματοποιήθηκε η προαναφερθείσα στατιστική επεξεργασία (fitting, deconvolution) των φασμάτων Raman με το υπολογιστικό πρόγραμμα Grams32 της Renishaw.

8.1.8 Θερμική ανάλυση με τις μεθόδους TG και DTA – DSC

8.1.8.1 Αρχές λειτουργίας Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis - TGA)

Αρχικά κρίνεται σκόπιμο το να δοθεί ένας ορισμός για το τι είναι η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Η TGA είναι μία τεχνική στην οποία η μάζα μίας ουσίας βρίσκεται υπό συνεχή εποπτεία ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου καθώς αυτή υπόκειται σε ένα πρόγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας υπό συνθήκες σταθερής ατμόσφαιρας (Παππά 2000). Με άλλα λόγια, η τεχνική βασίζεται στην καταγραφή της αύξησης ή μείωσης του βάρους του υλικού, όταν αυτό θερμανθεί με ελεγχόμενο τρόπο. Αποτέλεσμα αυτού είναι να λαμβάνουμε το θερμογράφημα (thermogram) ή διαφορετικά την καμπύλη θερμικής διάσπασης, που αποτελούν ένα διάγραμμα μάζας ως συνάρτηση του χρόνου.

8.1.8.2 Αρχές λειτουργίας Διαφορικής Θερμικής ανάλυσης (Differential Thermal Analysis – DTA)

Στη διαφορική θερμική ανάλυση παρακολουθείται συνεχώς η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ του δείγματος προς ανάλυση και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η και τα δύο, υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας.

Η θέρμανση του μελετηθέντος δείγματος και του υλικού αναφοράς γίνονται έτσι, ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να αυξάνει γραμμικά με το χρόνο (Παππά 2000). Ακολούθως γίνεται καταγραφή της διαφοράς μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς και σχεδιάζεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό ότι το υλικό αναφοράς πρέπει να αποτελεί ουσία η οποία είναι αδρανής στις υποβαλλόμενες μεταβολές της θερμοκρασίας (π.χ. καρβίδιο του πυριτίου).

Μία σημαντική διαφορά της μεθόδου DTA από την TG είναι ότι η Διαφορική Θερμική Ανάλυση παρακολουθεί μόνο εκείνες τις μεταβολές που συνοδεύονται από αντίστοιχη μεταβολή της ενθαλπίας² και δεν ανταποκρίνεται σε μεταβολές μάζας.

² Φυσικές ενδόθερμες διεργασίες είναι η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση. Εξώθερμες διεργασίες είναι συνήθως η προσρόφηση και η κρυστάλλωση. Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν επίσης να είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες. Ενδόθερμες αντιδράσεις είναι η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση. Εξώθερμες αντιδράσεις είναι η οξειδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις.

8.1.8.3 Αρχές λειτουργίας Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

Στη μέθοδο αυτή γίνεται συνεχής παρακολούθηση της διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και προς μία ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Ως αποτέλεσμα είναι η καταγραφή σε διάγραμμα διαφορών ενέργειας.

8.1.8.4 Οργανολογία TG-DTA και TG-DTA/DSC

Συνοπτική οργανολογία που χρησιμοποιείται για θερμοσταθμική ανάλυση αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- (1) Ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό,
- (2) Φούρνο,
- (3) Σύστημα καθαρισμού αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ατμόσφαιρα,
- (4) υπολογιστή

8.1.8.5 Αναλύσεις

Η συμπεριφορά των ορυκτών που απαρτίζουν τα ανθρακικά πετρώματα (κυρίως ασβεστίτης και δολομίτης), όπως προαναφέραμε, οδηγεί σε πολύτιμα συμπεράσματα αν αυτά υποβληθούν σε μεταβολή της θερμοκρασίας κάτω από ένα ελεγχόμενο περιβάλλον. Η μελέτη της συμπεριφοράς αυτής των ανθρακικών πετρωμάτων, στηρίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην αξιοποίηση της μεθοδολογίας της θερμικής ανάλυσης (βλέπε παραπάνω).

Χρησιμοποιήθηκε το σύστημα τύπου SDT 2960-TA με ταυτόχρονη μέτρηση της θερμικής ροής και της απώλειας μάζας (TG-DTA/DSC³). Η θερμική συμπεριφορά μελετήθηκε σε συνθήκες 30-1100 °C με σταθερό ρυθμό θερμικής παροχής 10 °C/min σε συνθήκες αέρος.

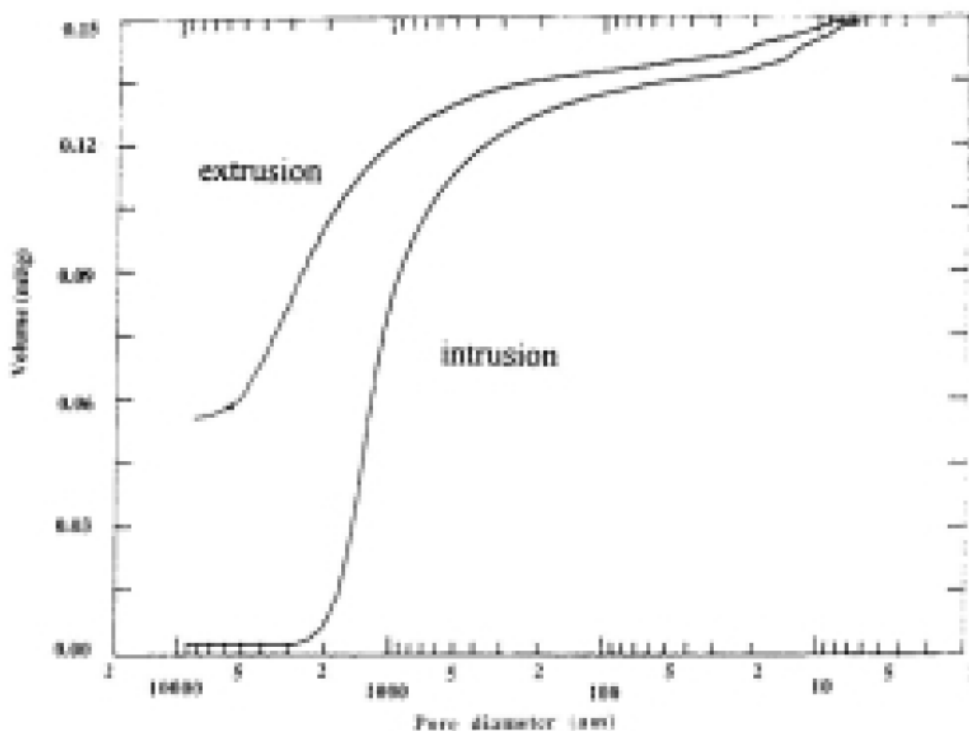
8.1.9 Ποροσιμετρία

8.1.9.1 Υδραργύρου

Στην ποροσιμετρία υδραργύρου εφαρμόζεται πίεση προωθώντας τον υδράργυρο στο εσωτερικό του δείγματος. Κατά τη μέτρηση, καταγράφεται ο όγκος του εισερχόμενου ή εξερχόμενου όγκου υδραργύρου V συναρτήσει της πίεσης του P .

³ Η μελέτη με τη μέθοδο DSC αφορά το υλικό του ασβέστη.

Αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι οι καμπύλες, διείσδυσης-εξώθησης του σχήματος 8.2.



Σχήμα 8.2 Καμπύλες διείσδυσης-εξώθησης. Στον άξονα χ προβάλλεται η διάμετρος των πόρων και στον άξονα ψ ο όγκος

8.1.9.2 Ποροσιμετρία με προσρόφηση αζώτου - Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται με την εξίσωση BET (Brunauer et al. 1938) ως ακολούθως:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0},$$

όπου V είναι ο προσροφούμενος όγκος, V_m ο όγκος ενός μονοστρωματιδίου, p η πίεση στο δείγμα, p_0 η πίεση κορεσμού και c σταθερά που σχετίζεται με την ενθαλπία προσρόφησης (σταθερά BET). Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) υπολογίζεται από την τιμή V_m μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot n_a \cdot a_m}{m \cdot V_L},$$

όπου n_a είναι ο αριθμός Avogadro, a_m η περιοχή που καταλαμβάνεται από κάθε μόριο αζώτου (0.162 nm^2), m το βάρος του δείγματος και V_L ο μοριακός όγκος του αερίου αζώτου (22414 cm^3). Η θεωρία βασίζεται στην υπόθεση ότι το πρώτο

προσροφούμενο στρωματίδιο περιλαμβάνει τις ενέργειες και τα υπόλοιπα στρωματίδια τις ενέργειες αλληλεπίδρασης

8.1.10 Ειδικό βάρος ανθρακικών πετρωμάτων

Για τον προσδιορισμό του ειδικού βάρους των ασβεστόλιθων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ανάρτησης δείγματος (Κούκης και Σαμπατακάκης, 2002). Η μεθοδολογία προσδιορισμού του έχει ως εξής:

Αρχικά το δείγμα ζυγίζεται στη φυσική του κατάσταση με ακρίβεια 0.01 του γραμμαρίου. Έστω ότι υπάρχουν a gr δείγματος. Στην συνέχεια επικαλύπτεται με λεπτή μεμβράνη λιωμένης παραφίνης και αφού κρυώσει ζυγίζεται παραφινωμένο. Υποτίθεται ότι υπάρχουν β gr παραφινωμένου δείγματος. Επομένως η διαφορά βάρους του καθαρού από το παραφινωμένο δείγμα, ισούται με το βάρος της παραφίνης. Δηλαδή το βάρος της παραφίνης ισούται $(\beta - a)$ gr.

Η παραφίνη που χρησιμοποιήθηκε έχει ειδικό βάρος 0.89 gr/cm^3 . Όπως γνωρίζουμε το ειδικό βάρος ισούται με το πηλίκο του βάρους δια του όγκου. Επομένως ο όγκος της παραφίνης θα ισούται με το πηλίκο του βάρους δια του ειδικού βάρους της. Δηλαδή ο όγκος της παραφίνης είναι $\frac{\beta - a}{0.89} \text{ cm}^3$.

Τοποθετείται στον ζυγό δοχείο με νερό και στη συνέχεια ο ζυγός μηδενίζεται. Το παραφινωμένο δείγμα αναρτημένο βυθίζεται στο νερό. Έτσι η ένδειξη του ζυγού αποτελεί τον όγκο του παραφινωμένου δείγματος. Η ένδειξη της ζυγαριάς δίνει τον όγκο του παραφινωμένου δείγματος, σε βάρος νερού που εκτοπίζεται. Αυτό συμβαίνει επειδή το ειδικό βάρος (πυκνότητα) του νερού είναι 1 gr/cm^3 και έτσι η ένδειξη δίνει κατευθείαν τον όγκο του νερού που εκτοπίζεται, άρα και τον όγκο του παραφινωμένου δείγματος. Έστω ότι ο όγκος του παραφινωμένου δείγματος είναι $\gamma \text{ cm}^3$.

Συνεπώς ο όγκος του δείγματος ισούται με την διαφορά του όγκου του παραφινωμένου δείγματος από τον όγκο της παραφίνης. Δηλαδή: $\gamma - \frac{\beta - a}{0.89} \text{ cm}^3$.

Τελικά το ειδικό βάρος του δείγματος δίνεται από το πηλίκο του βάρους δια του όγκου του. Συνεπώς το ειδικό βάρος που προκύπτει είναι $Sg = \frac{a}{\gamma - \frac{\beta - a}{0.89}} \text{ gr/cm}^3$.

8.2 Πειραματικές μεθοδολογίες του κεφαλαίου 11: Μελέτη και χαρακτηρισμός των προκυπτουσών ποιοτήτων ασβέστη

Δεδομένου ότι οι μεθοδολογίες της Περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, φασματοσκοπία Raman, ποροσιμετρία, περιγράφηκαν με λεπτομέρειες στην προηγούμενη ενότητα 8.1, στο σημείο αυτό παρατίθεται η περιγραφή της χημικής και της θερμικής ανάλυσης του ασβέστη

8.2.1 Χημική ανάλυση ασβέστη

Ο προσδιορισμός της χημείας του παραγόμενου ασβέστη έγινε με τη μέθοδο της φασματομετρίας με ατομική απορρόφηση όσο και με χημικό τρόπο των επί μέρους συστατικών. Παρακάτω αναλύεται περιληπτικά η προετοιμασία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της σύστασής τους με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης και εν συνεχεία, δίνεται αναλυτικά για κάθε κατηγορία χημικών στοιχείων ο τρόπος προσδιορισμού τους.

8.2.1.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

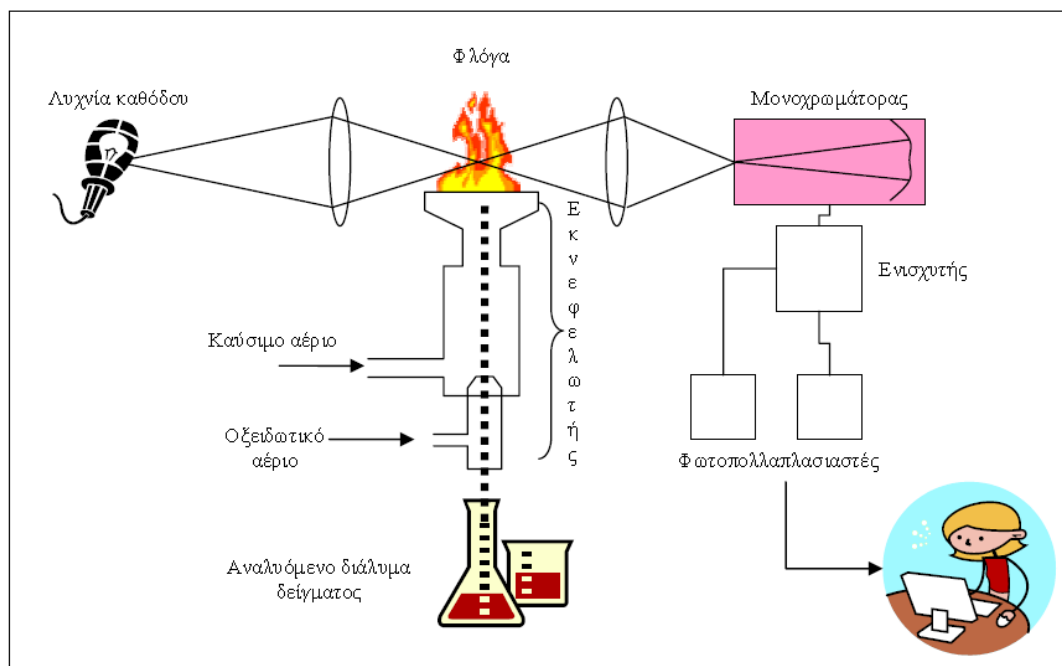
Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS) αποτελεί μία από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων σε διαλύματα. Το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί ατμοποιείται κι εν συνεχεία διέρχεται από ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος το οποίο διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά. Η συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου γίνεται με τη σύγκριση της μετρούμενης απορρόφησης του δείγματος με την απορρόφηση δείγματος γνωστής συγκέντρωσης.

8.2.1.1.1 Αρχή Λειτουργίας & Οργανολογία AAS

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης διακρίνεται σε εκείνη με το σύστημα φλόγας (Flame Atomic Absorption Spectroscopy - FAAS) και σε εκείνη με γραφίτη (Graphite Atomic Absorption Spectroscopy - GAAS). Η διαφορά μεταξύ των δύο έγκειται στον τρόπο εισαγωγής του δείγματος και τον τρόπο ατομοποίησης. Η τεχνική AAS είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου. Ο περιορισμός αυτός σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος.

A. FAAS

Η σχηματική διάταξη του οργάνου με φλόγα (FAAS) φαίνεται στο σχήμα 8.3.



Σχήμα 8.3. Διάγραμμα ροής από την εισαγωγή του δείγματος έως την τελική μεταφορά δεδομένων σε υπολογιστή. (Αργυράκη 2007).

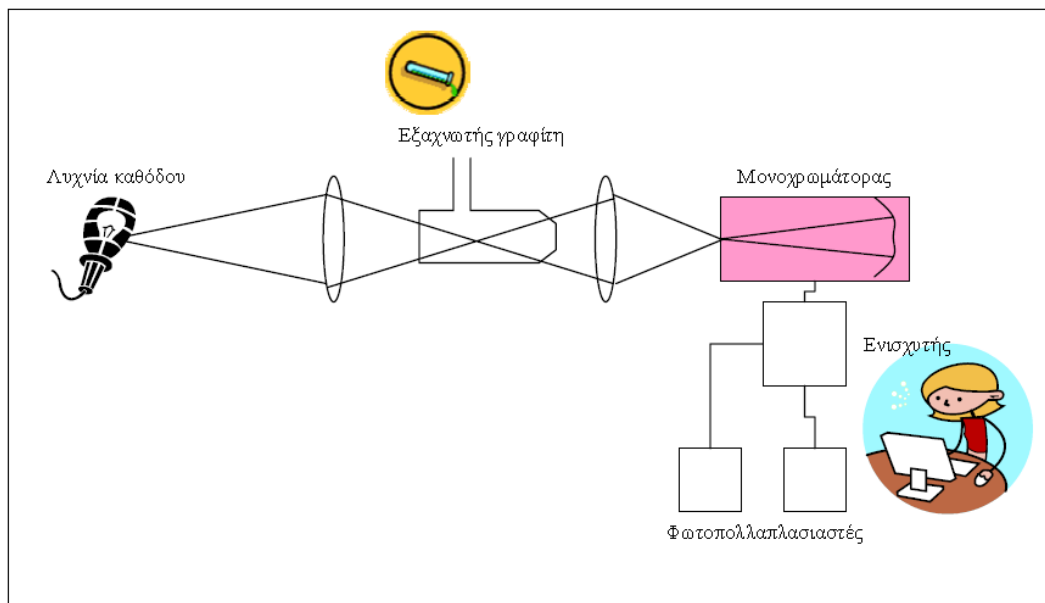
Το προς ανάλυση διάλυμα μετατρέπεται αρχικά σε αεροζόλ και στη συνέχεια οδηγείται στη φλόγα, όπου ατομοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων. Ως πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται λυχνία καθόδου η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του προς ανάλυση μετάλλου και ευγενές αέριο (αργό ή νέον). Με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του αναλυόμενου μετάλλου, η οποία διέρχεται από τη φλόγα και διεγείρει τα άτομα του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Ακολούθως συντελείται η απομόνωση της φασματικής γραμμής του προσδιοριζόμενου μετάλλου στον μονοχρωμάτορα. Εν συνεχεία σύστημα ενισχυτών και φωτοπολλαπλασιαστών ενισχύουν και μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό σήμα καταγράφεται απ' ευθείας και μετατρέπεται υπό τη μορφή αναλυτικών αποτελεσμάτων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

B GAAS

Η σχηματική διάταξη του οργάνου με γραφίτη (GAAS) φαίνεται στο σχήμα 8.4. Αποτελεί εξέλιξη του συστήματος FAAS κι έχει μεγαλύτερη ευαισθησία.

Το προς ανάλυση διάλυμα εισέρχεται στον εξαχνωτή γραφίτη με χρήση μικροπιπέτας ή κάποιου αυτοματοποιημένου συστήματος. Εκεί θερμαίνεται με πιο αργό ρυθμό από ότι στη φλόγα επιτυγχάνοντας καλύτερο βαθμό ατομοποίησης κι

έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αναλυτική ευαισθησία. Η επακόλουθη διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα (βλέπε FAAS).



Σχήμα 8.4. Διάγραμμα ροής από την εισαγωγή του δείγματος έως την τελική μεταφορά δεδομένων σε υπολογιστή. (Αργυράκη 2007).

8.2.1.1.2 Χημικές Αναλύσεις

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του ασβέστη αρχικά λήφθηκε μία ποσότητα 0.5 g από κάθε δείγμα αρχικού πετρώματος η οποία λειοτριβείται, περνώντας από κόσκινο 200 μm και ακολούθως κατεργάζεται με 20 ml HCl 1:1. Απομακρύνονται με διήθηση τυχόν προσμίξεις που παραμένουν αδιάλυτες. Το διήθημα συμπληρώνεται σε ογκομετρική των 250 ml και το δείγμα οδηγείται προς μέτρηση των στοιχείων Ca, Si, Al, Fe, Mg, Na και K. Το ζητούμενο αποτέλεσμα είναι % περιεκτικότητα των οξειδίων στο δείγμα.

8.2.1.1.3 Χημικός προσδιορισμός επί μέρους συστατικών

A Προσδιορισμός CaO και MgO

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων Ca και Mg έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 12485:2001, EN 459-2:2010, EN 459-3:2010. Για την προετοιμασία του αρχικού διαλύματος, ζυγίστηκαν 0.25 g δείγματος σε ένα χωνευτήριο 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.

B Δευτερεύοντα συστατικά

Ο προσδιορισμός των στοιχείων Si, Al, Fe και Mn έγινε με τη μέθοδο της φλόγας ατομικής απορρόφησης σύμφωνα με το πρότυπο EN 12485:2001.

Για τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων, προστέθηκε διάλυμα νιτρικού λανθανίου. Παράλληλα τα αποτελέσματα ελέγχθηκαν με διαλύματα βαθμονόμησης ώστε να διορθωθούν χημικές παρεμβολές εξαιτίας του σχηματισμού ενδιάμεσων συστατικών. Κάθε μεταβολή εξαιτίας του ιονισμού στη φλόγα, απομακρύνεται προσθέτοντας διαλύματα βαθμονόμησης και χλωριδίου του κεσίου.

Ιχνοστοιχεία (Pb, Cd, Cr, Ni)

Ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων (Pb, Cd, Cr, Ni) έγινε κατά τη θερμική διάσπαση σε φούρνο γραφίτη με βάση το πρότυπο EN 12485:2001. Ο προσδιορισμός του Cr έγινε με τη βοήθεια νιτρικού μαγνησίου ενώ των Pb και Cs με συνδυασμό διαμμωνιακού υδρογονομένου φωσφορικού (diammonium hydrogenphosphate)

νιτρικού μαγνησίου, αντίστοιχα. Η βαθμονόμηση και ανάλυση έγιναν με τη μέθοδο της βαθμονομημένης καμπύλης για κάθε στοιχείο.

Θειϊκά

Ο προσδιορισμός των θειϊκών έγινε έπειτα από την καθίζησή τους ως θειϊκό βάριο, με βάση το πρότυπο EN 12485:2001. Σε 1 g δείγματος προστέθηκε, σε αναλογία 1:1, ποσότητα νερού και υδροχλωρικού οξέος. Ακολούθως το διάλυμα θερμάνθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα και περάστηκε από συσκευή φιλτραρίσματος. Το υπόλειμμα «ξεπλύθηκε» αρκετές φορές με μικρή ποσότητα αραιού υδροχλωρικού οξέος. Στο διήθημα προστέθηκε ποσότητα νερού μέχρι τα 250 ml και παράλληλα ρυθμίστηκε το pH (με κατάλληλη ποσότητα υδροχλωρικού οξέος) στην τιμή 1. Χλωριούχο βάριο προστέθηκε για 12 ώρες στους 60°C με σκοπό την καθίζηση θειϊκού βαρίου. Τελικά το διάλυμα περάστηκε από σταθμικό φίλτρο. Το διηθητικό χαρτί θερμάνθηκε σε κλίβανο στους 950 °C μέχρι σταθεροποίησης της μάζας του.

8.2.1.1.4 Προσδιορισμός διαθέσιμου CaO

Ο προσδιορισμός του διαθέσιμου CaO έγινε με βάση του πρότυπο §4.7.3, EN 459-2:2001. Η απελευθέρωση του διαθέσιμου έγινε με τη χρήση του εθυλακετοακετικό οξύ (ethylacetoacetate) ενώ περαιτέρω επεξεργασία περιελάμβανε τιτλοδότηση με υδροχλωρικό οξύ και μπλε δείκτη βρωμοφαινόλης.

8.2.2 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DSC

Η μεθοδολογία (θερμοσταθμικής ανάλυσης TG και Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης – DSC) και οι συνθήκες λειτουργίας οργάνου είναι όμοια με αυτή του κεφαλαίου 8.1.8.

Κεφ. 9

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται αναλυτικά ο χαρακτηρισμός των ανθρακικών πετρωμάτων. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν περιλαμβάνουν: πετρογραφικό μικροσκόπιο, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, χημική ανάλυση, προσδιορισμός του οργανικού υλικού και του αδιάλυτου υπολείμματος, φασματοσκοπία Raman, ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου, θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DTA και το ειδικό βάρος.

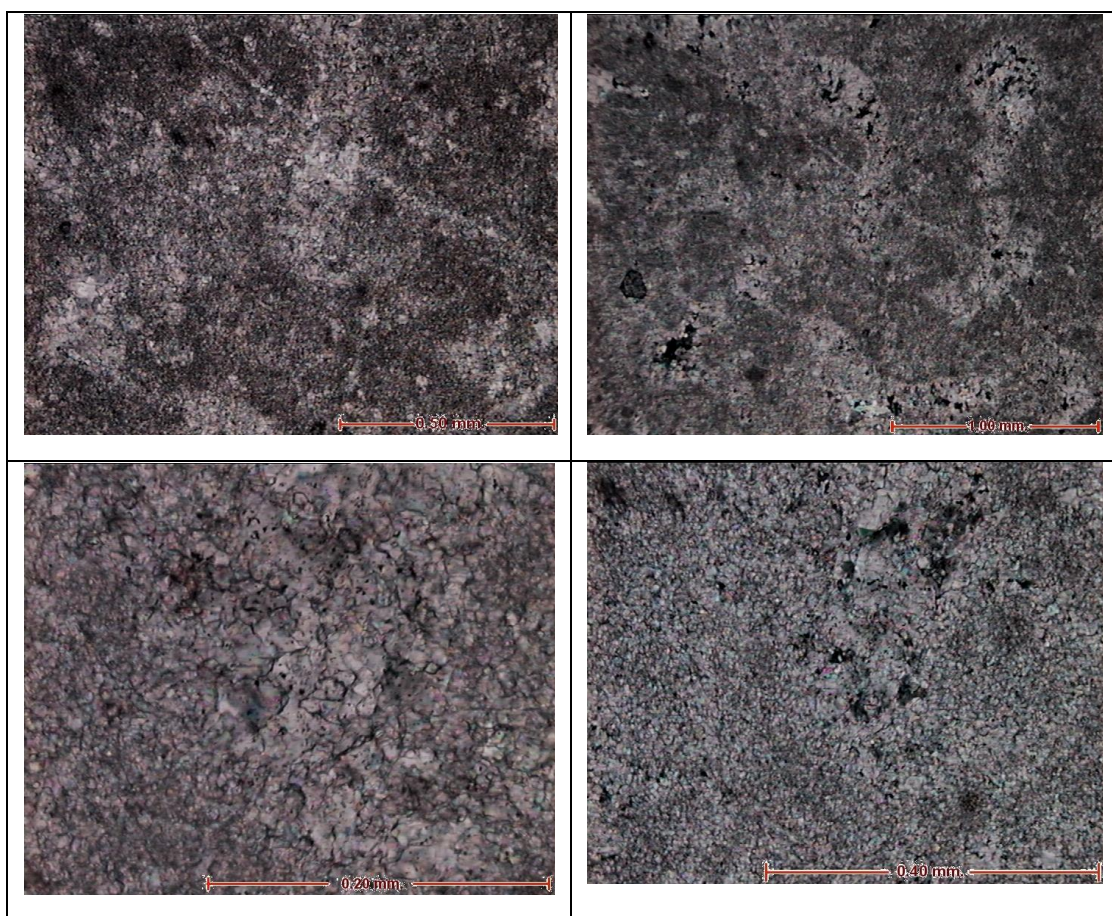
9.1 Πετρογραφικό μικροσκόπιο

Οι παρακάτω ιστολογικές παρατηρήσεις βασίζονται στην μικροσκοπική εξέταση που πραγματοποιήσαμε στα έντεκα (11) δείγματα ασβεστολίθων (L3, L4, L5, L7, L8, L9 και L10) και μαρμάρων (L1, L2, L6, και L11). Ο πίνακας 9.1 συνοψίζει όλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και τις διαφορές των έντεκα (11) δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή (Εικ. 9.1-9.11).

Ασβεστόλιθοι

Δείγμα L3:

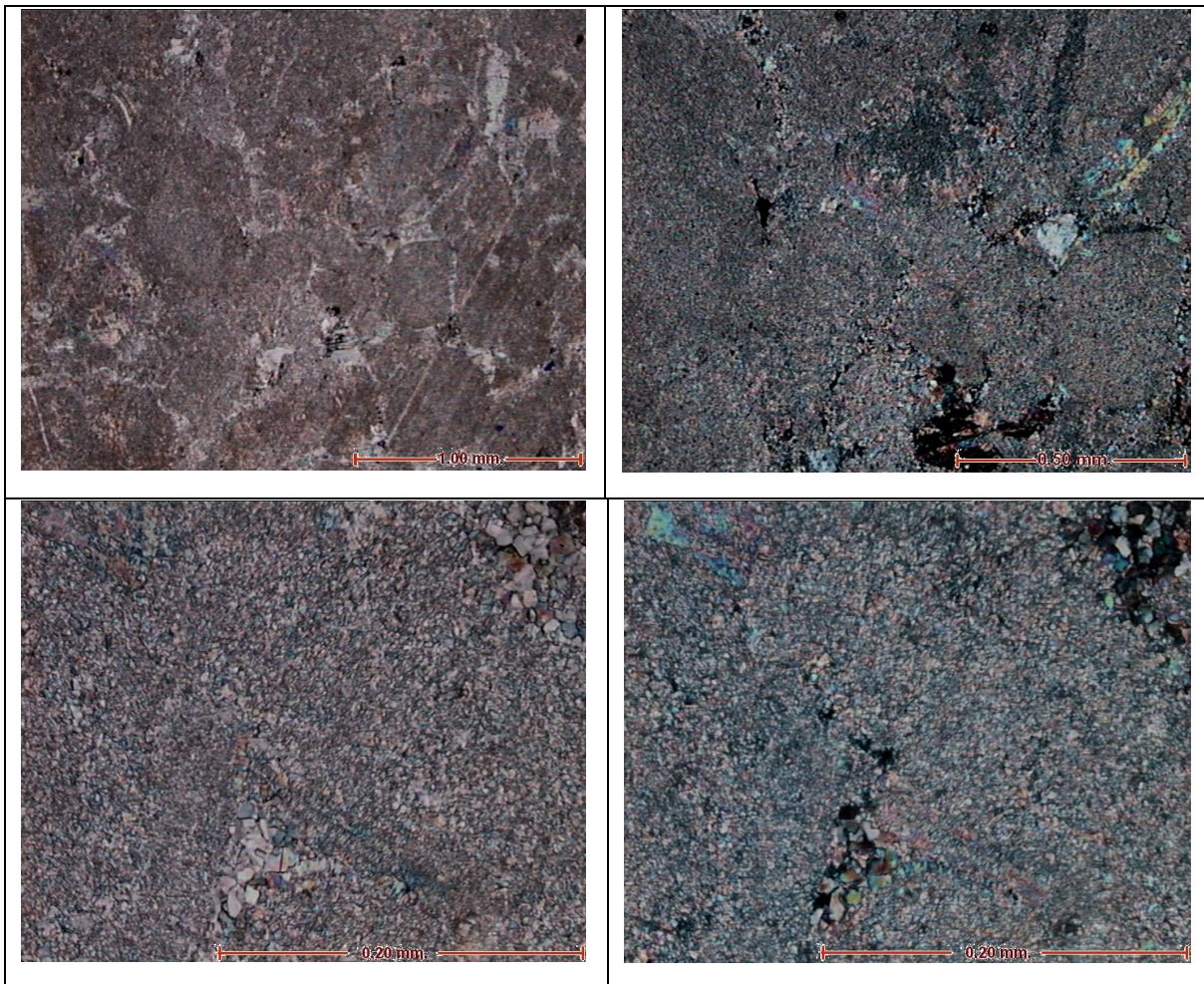
Ανακρυσταλλωμένος δολομιτικός ασβεστόλιθος με σχετικά ομοιογενή χαρακτήρα. Διαφορικά ανεπτυγμένοι ανεδρικοί έως ευεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη και δολομίτη. Παρατηρούνται πολλαπλά φλεβίδια που έχουν πληρωθεί από κρυστάλλους ασβεστίτη. Κατά θέσεις διακρίνονται σχηματισμοί απολιθωμάτων που έχουν επίσης πληρωθεί με ανθρακικό υλικό. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.01-0.015 mm.



Εικόνα 9.1: Δείγμα L3: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β),(δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L4:

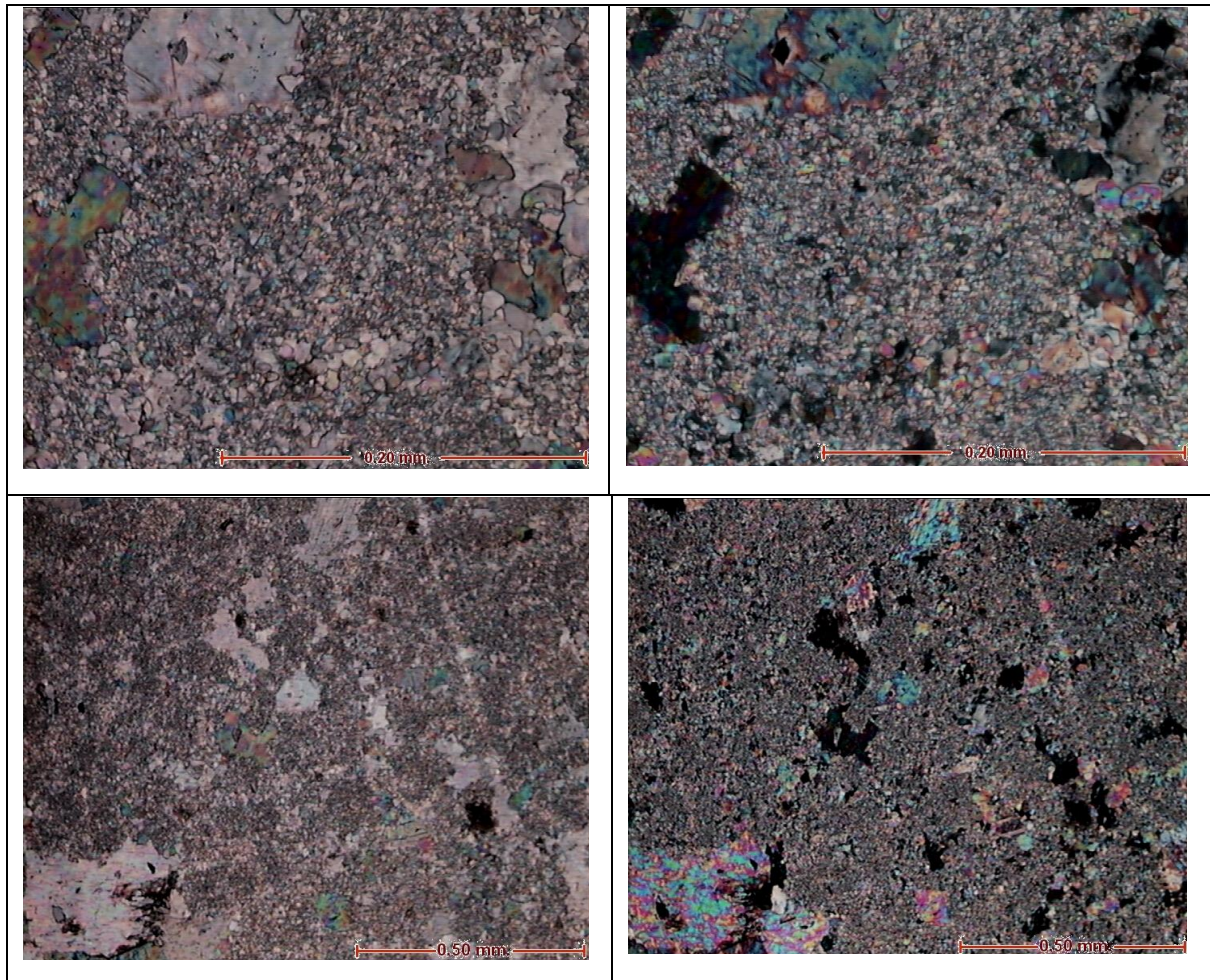
Εξαιρετικά λεπτόκοκκο πέτρωμα, χαρακτηρίζεται ως δολομιτικός ασβεστόλιθος αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους-ανεδρικούς κρυστάλλους ασβεστίτη και διάσπαρτους ιδιόμορφους κόκκους δολομίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.003-0.005 mm.



Εικόνα 9.2: Δείγμα L4: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L5:

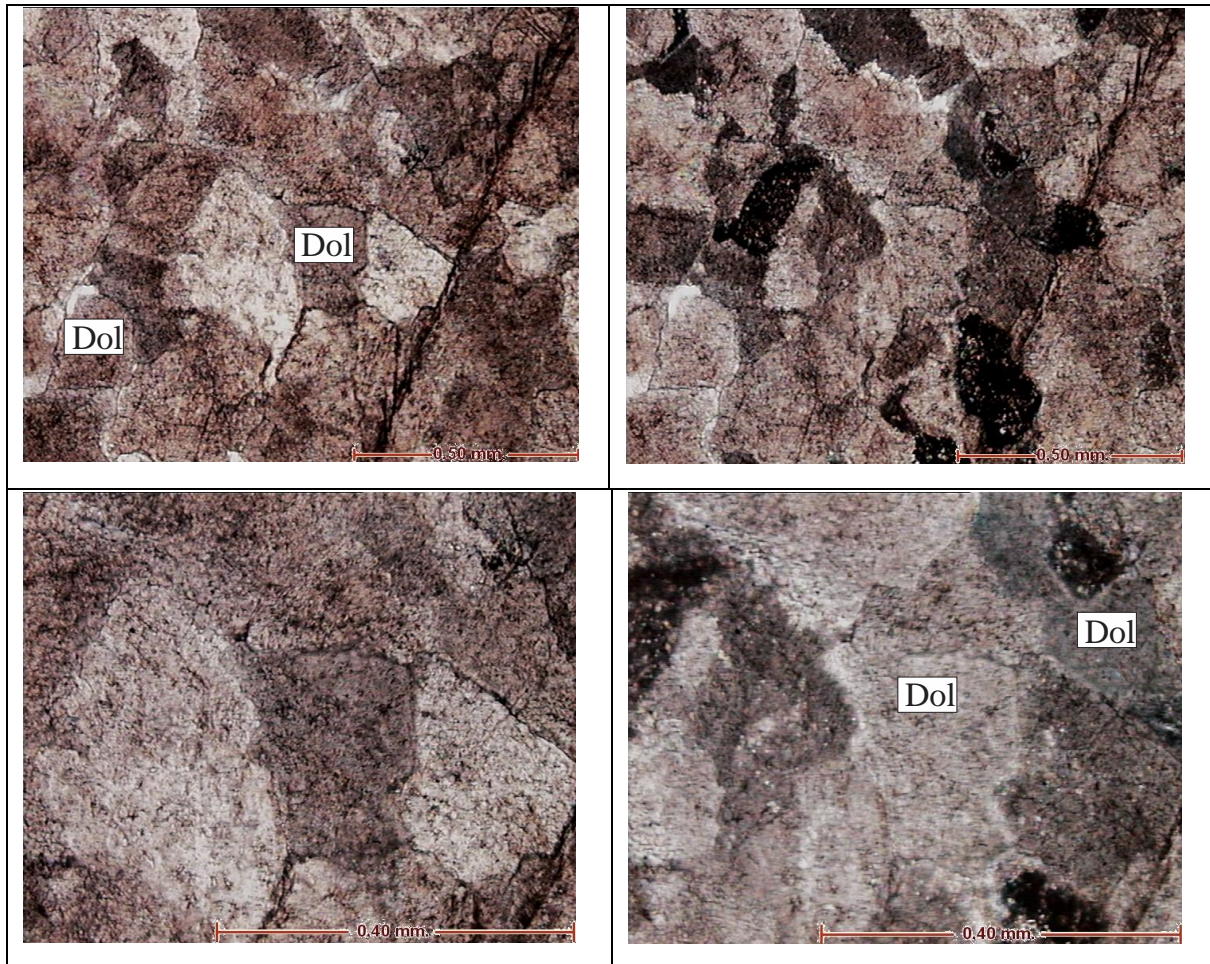
Λεπτόκοκκος μικριτικός ασβεστόλιθος αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους-ανεδρικούς κρυστάλλους ασβεσίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.005-0.007 mm.



Εικόνα 9.3: Δείγμα L5: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L7:

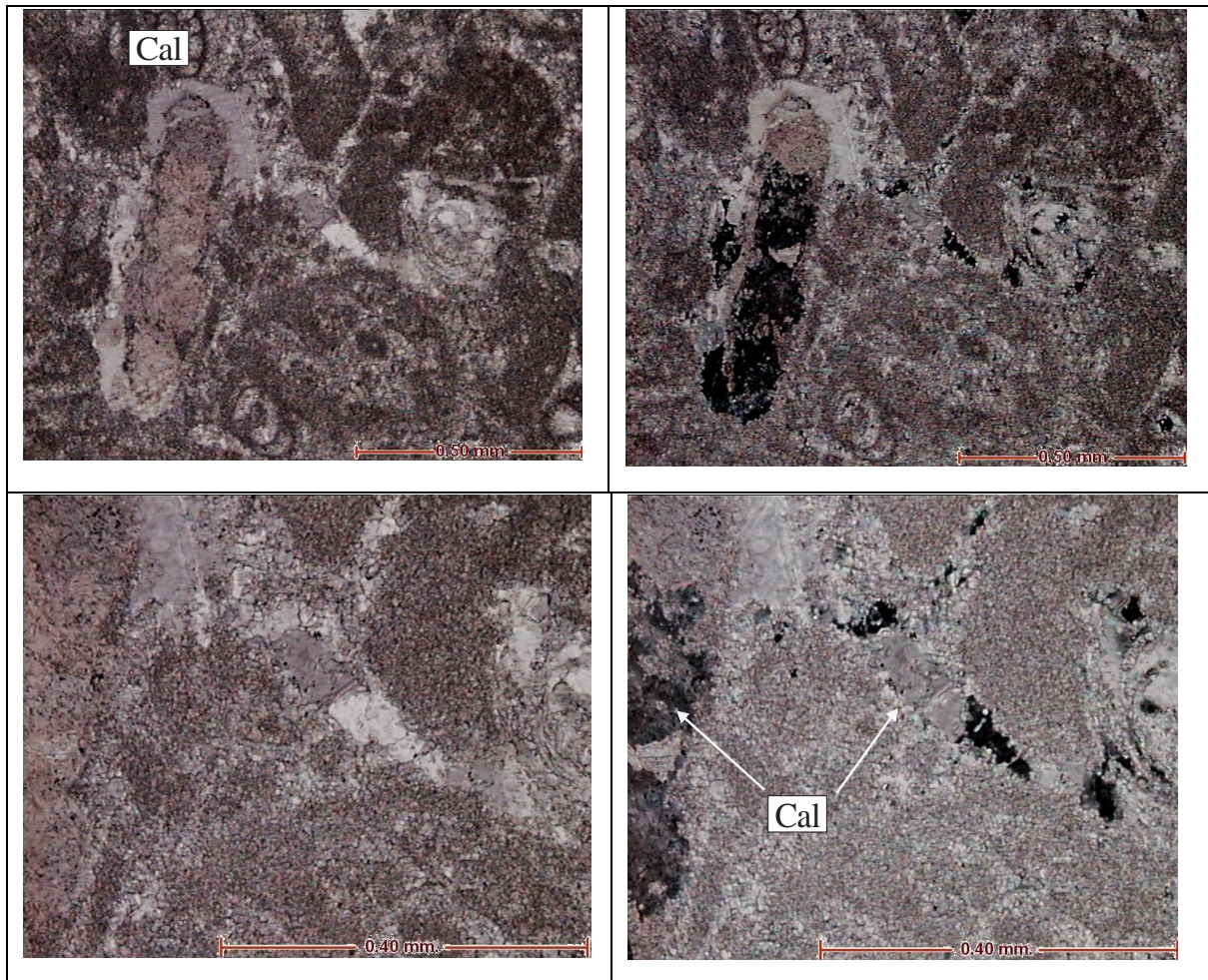
Δολομιτικός ασβεστόλιθος. Αποτελείται κατεξοχήν από ιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους δολομίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.21-0.24 mm.



Εικόνα 9.4: Δείγμα L7: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L8:

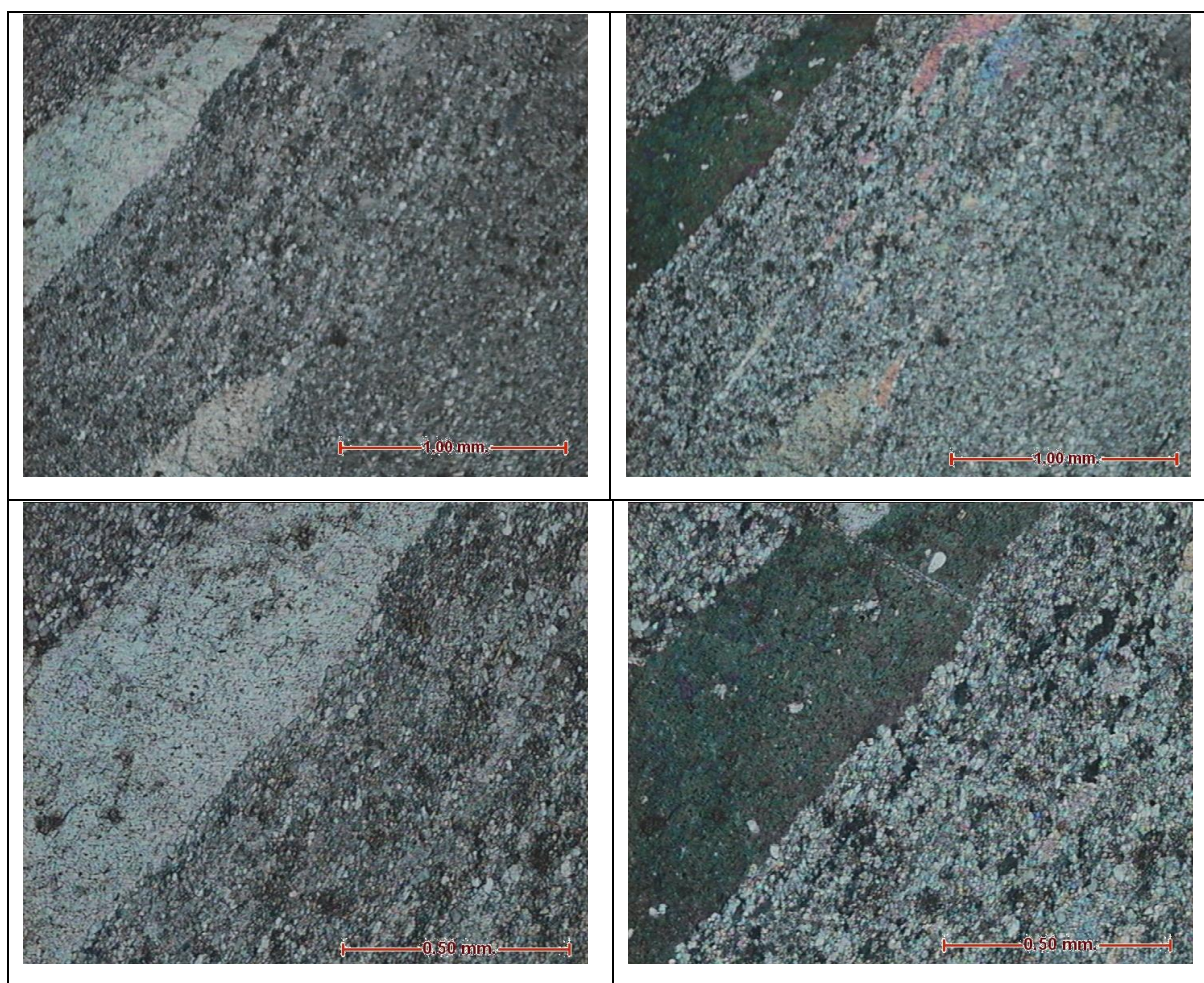
Απολιθωματοφόρος βιομικριτικός ασβεστόλιθος. Το μέσο μέγεθος κόκκων είναι μικρότερο από 0.001 mm. Εξαίρεση αποτελούν οι φακοειδείς σχηματισμοί, φλεβιδίων, που φθάνουν τα 0.01 mm και δευτερογενώς έχουν πληρωθεί από σπαριτικό ασβεστίτη.



Εικόνα 9.5: Δείγμα L8: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L9:

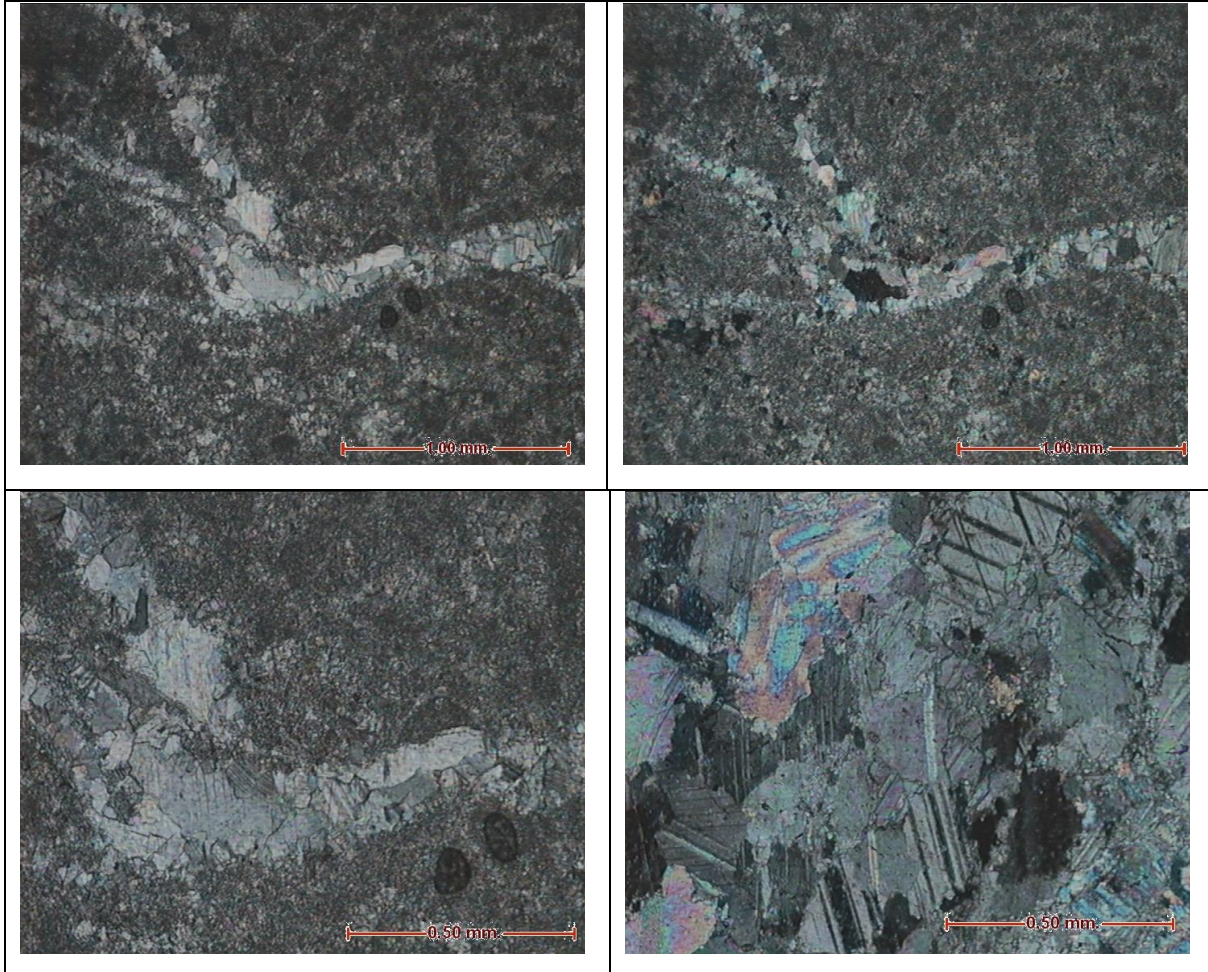
Λεπτόκοκκος δολομιτικός ασβεστόλιθος. Προσανατολισμός υπιδιόμορφων κρυστάλλων ασβεστίτη που εκφράζουν μία σχετικώς καλά ανεπτυγμένη στρώση. Εναλλαγή στρωμάτων πλούσιων σε λεπτοκοκκο μικριτικό ασβεστίτη και δολομίτη. Φαίνεται να υφίστανται ένας ελαφρά τεκτονισμός του πετρώματος εξαιτίας του προσανατολισμού των κόκκων. Επιπλέον, αναπτύσσεται χαλαζίας σε μικροκρυσταλλική μορφή (σε ποσοστό <1%), ως πληρωτικό υλικό μικρών φλεβιδίων και μοσχοβίτης σε φυλλάρια (σε ποσοστό <1%). Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.005-0.007 mm.



Εικόνα 9.6: Δείγμα L9: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L10:

Εξαιρετικά λεπτοκρυσταλλική κύρια μάζα που διαπερνάται από πολυάριθμες δευτερογενείς φλέβες ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη είναι ιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι. Παρατηρείται σαφέστατη ετερογένεια στο μέγεθος των κόκκων. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.11-0.16 mm.

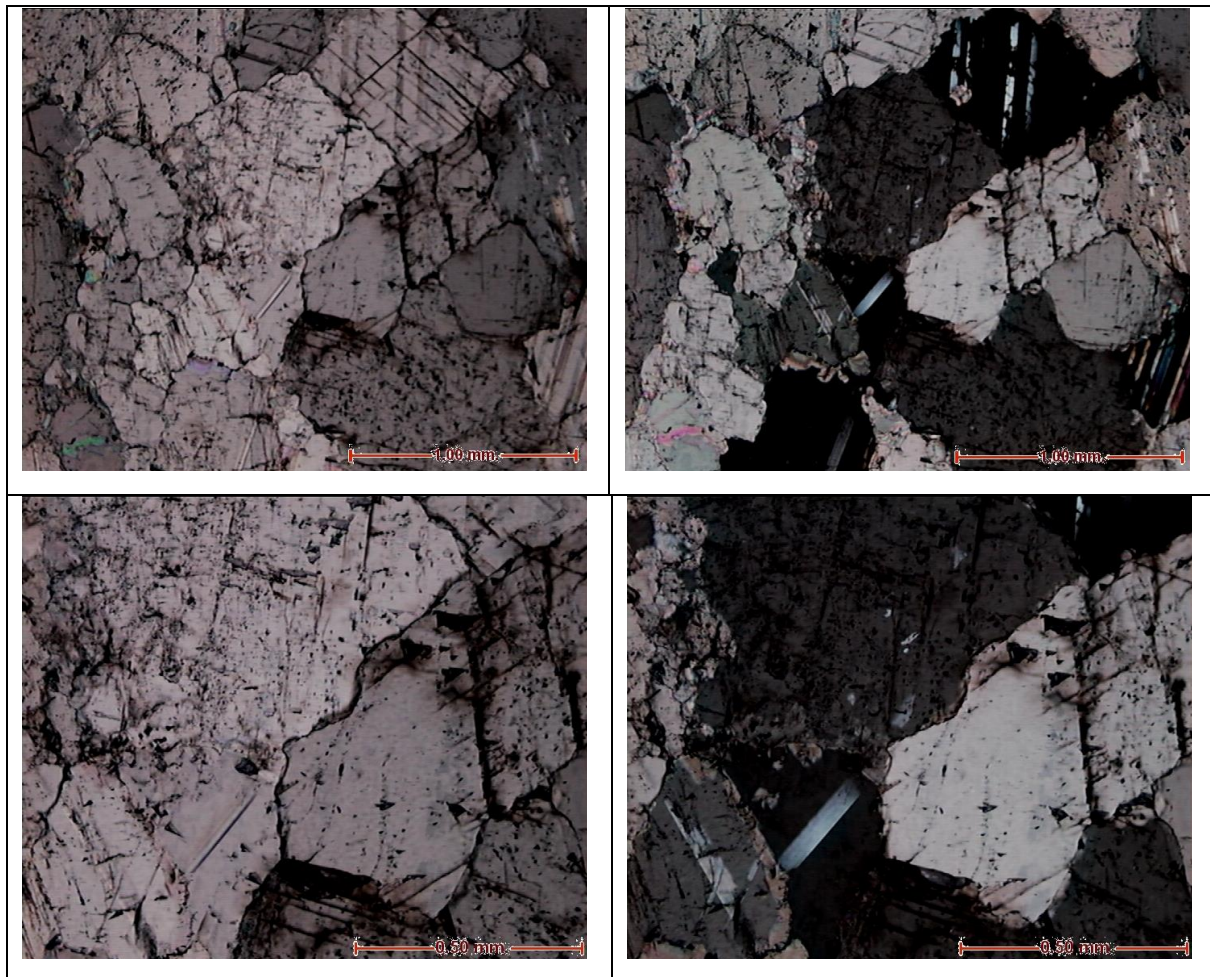


Εικόνα 9.7: Δείγμα L10: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Μάρμαρα

Δείγμα L1:

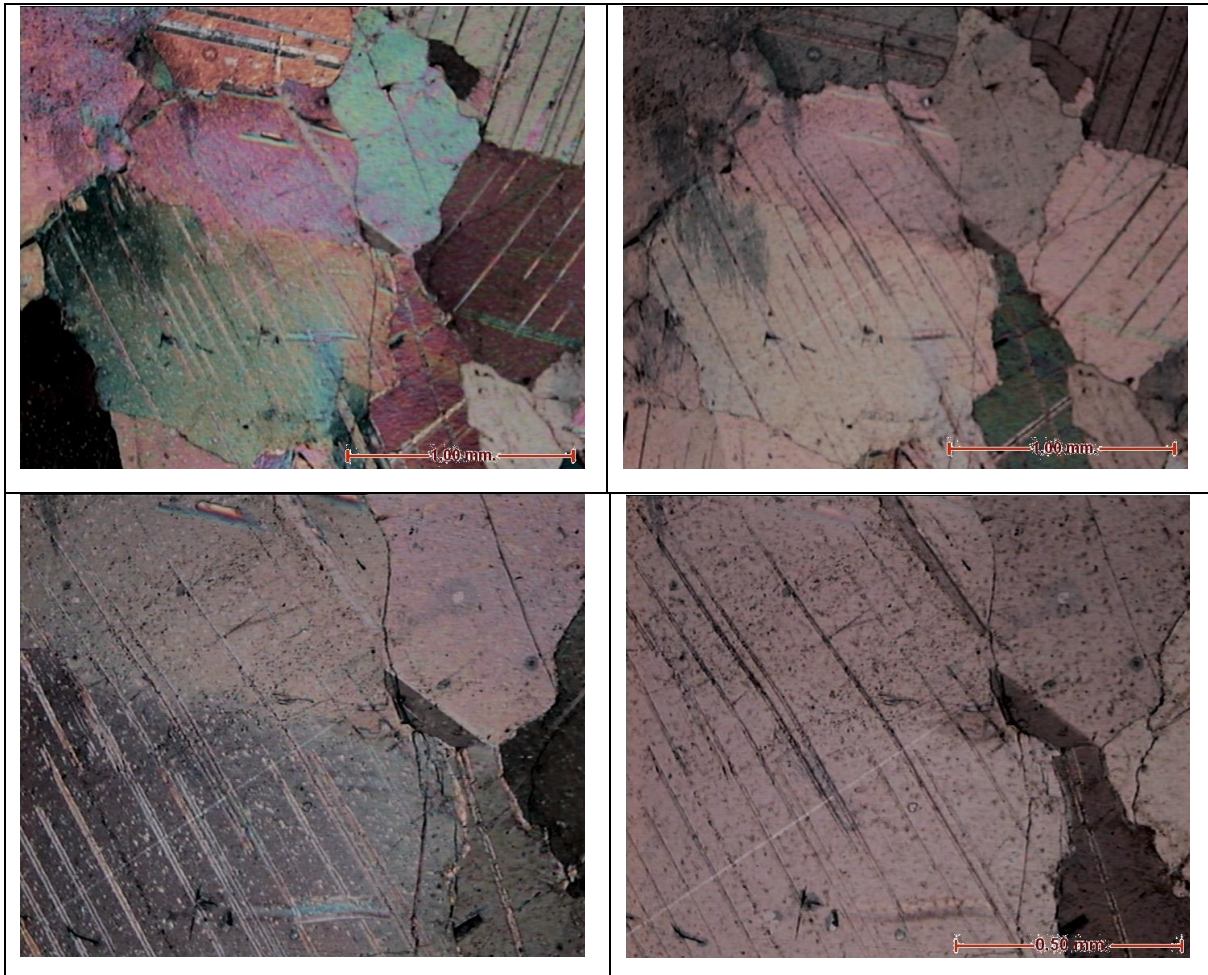
Μεσοκρυσταλλικό δολομιτικό μάρμαρο αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους έως υπιδιόμορφους απροσανατόλιστους κρυστάλλους δολομίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.42-0.55 mm.



Εικόνα 9.8: Δείγμα L1: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L2:

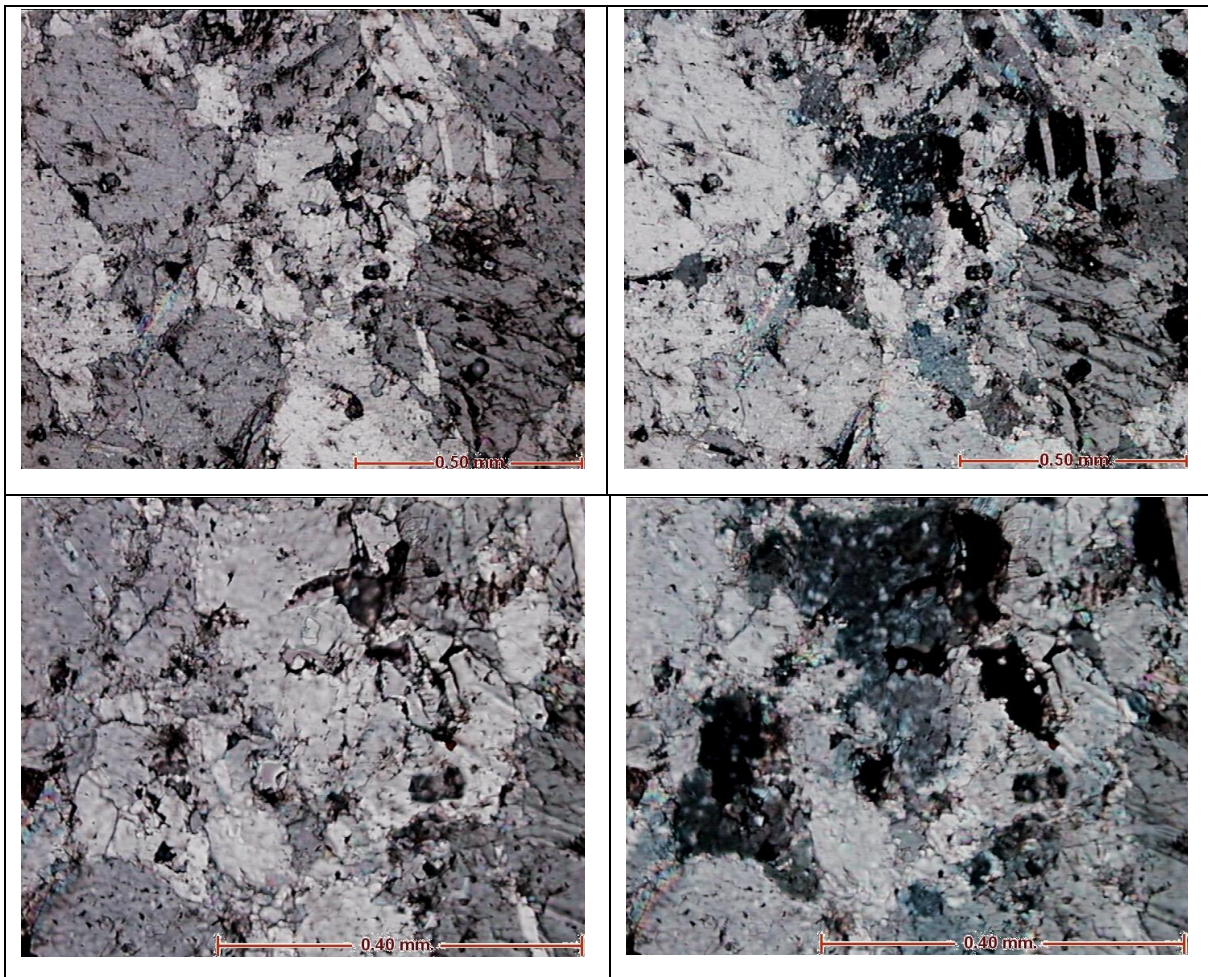
Αδροκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη. Υπάρχει σχετικά υψηλός δείκτης ομοιογένειας των κρυστάλλων. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 1.08-1.29 mm.



Εικόνα 9.9: Δείγμα L2: (α), (β), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L6:

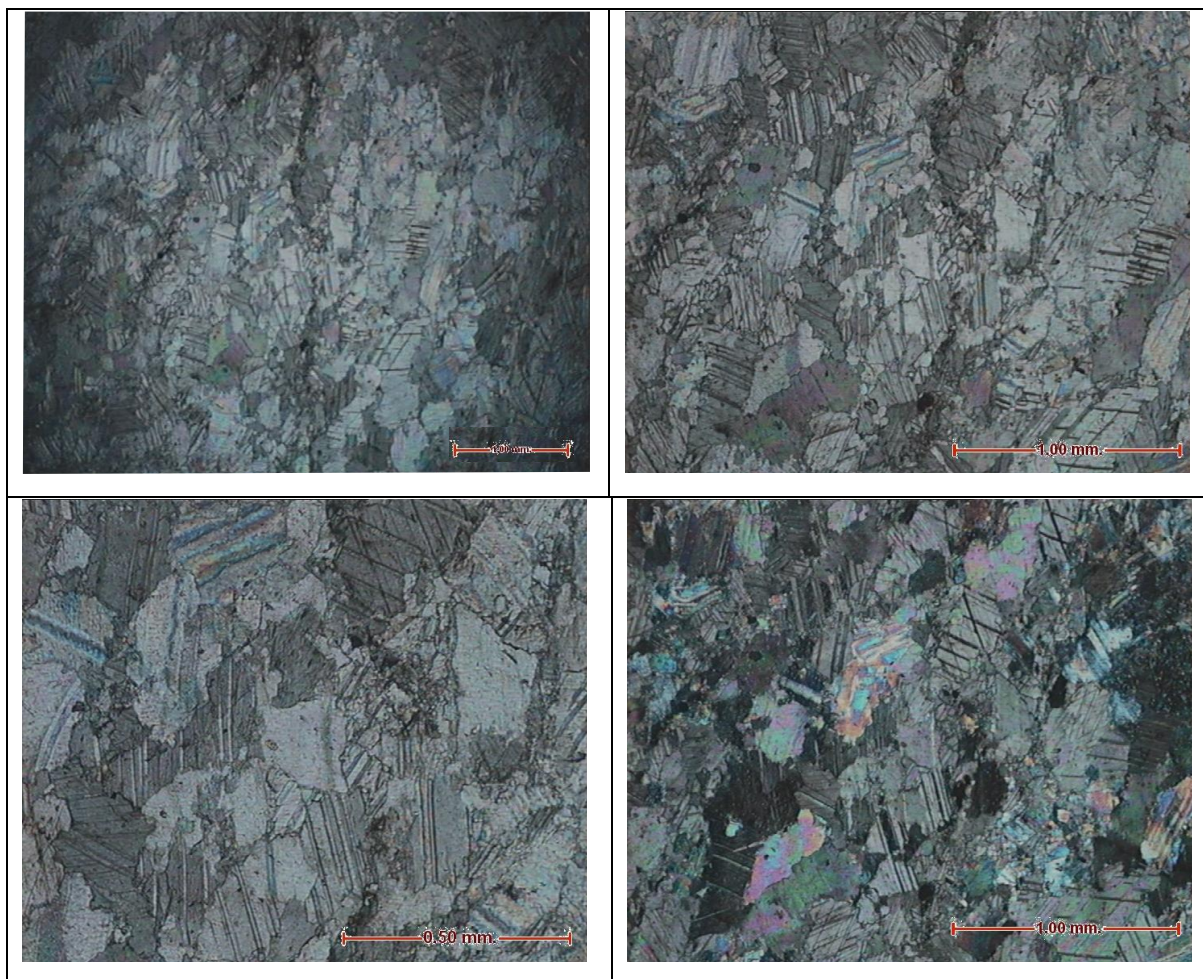
Μεσοκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη. Υπάρχει πολύ υψηλός δείκτης ετερογένειας και ανισοτροπίας των κρυστάλλων ασβεστίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.14-0.19 mm.



Εικόνα 9.10: Δείγμα L6: (α), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (β), (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Δείγμα L11:

Σχετικά λεπτόκρυσταλλικό έως μεσοκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο από ιδιόμορφους έως υπιδιόμορφοι κρύσταλλους ασβεστίτη. Το μέσο μέγεθος κόκκων κυμαίνεται από 0.11-0.18 mm.



Εικόνα 9.11: Δείγμα L11: (α), (β), (γ) από οπτικό μικροσκόπιο (Ο.Μ.) σε παράλληλα Nicols και (δ) από (Ο.Μ.) σε κάθετα Nicols. Θέση φωτό α: πάνω αριστερά, β: πάνω δεξιά, γ: κάτω αριστερά και δ: κάτω δεξιά.

Ακολούθως παρατίθεται ο πίνακας 9.1 στον οποίο δίνονται τα ιστολογικά χαρακτηριστικά και η δομή των ασβεστολίθων και μαρμάρων που εξετάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται το μέσο μέγεθος και το μέγιστο μέγεθος των κόκκων που απαρτίζουν τα μελετηθέντα δείγματα.

Πίνακας 9.1: Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων και παρατηρήσεων στο πετρογραφικό μικροσκόπιο.

Δείγμα	Μέσο Μέγεθος (σε mm)	Μέγιστο Μέγεθος (σε mm)	Ιστός μελετηθέντος δείγματος
L1 (10)	0.42-0.55	0.7-1.0	Μεσοκρυσταλλικό δολομιτικό μάρμαρο αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους έως υπιδιόμορφους κρυστάλλους δολομίτη.
L2 (7)*	1.08-1.29	2.1-2.2	Αδροκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη. Υπάρχει σχετικά υψηλός δείκτης ομοιογένειας των κρυστάλλων.
L3 (7)	0.01-0.015	0.016-0.018	Ανακρυσταλλωμένος δολομιτικός ασβεστόλιθος με σχετικά ομοιογενή χαρακτήρα. Διαφορικά ανεπτυγμένοι ανεδρικοί έως ευεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη και δολομίτη.
L4 (7)	0.003-0.005	0.005-0.008	Εξαιρετικά λεπτόκοκκο πέτρωμα αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους-ανεδρικούς κρυστάλλους ασβεστίτη.
L5 (7)	0.005-0.007	0.010-0.011	Λεπτόκοκκο πέτρωμα αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους-ανεδρικούς κρυστάλλους ασβεστίτη.
L6 (10)	0.14-0.19	0.42-0.52	Μεσοκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη.
L7 (10)	0.21-0.24	0.25-0.33	Δολομιτικός ασβεστόλιθος αποτελούμενος από ιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους δολομίτη.
L8	<0.001	<0.001	Λεπτοκρυσταλλικός ασβεστόλιθος αποτελούμενος από απολιθώματα και φακοειδείς σχηματισμούς που έχουν πληρωθεί δευτερογενώς από υλικό
L9 (7)	0.005-0.007	0.008-0.012	Λεπτόκοκκος δολομιτικός ασβεστόλιθος. Προσανατολισμός υπιδιόμορφων κρυστάλλων ασβεστίτη που εκφράζουν μία σχετικώς καλά ανεπτυγμένη στρώση.
L10 (10)	0.11-0.16	0.14-0.26	Μικροκρυσταλλική κύρια μάζα που διαπερνάται από φλέβες ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη είναι ιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι. Σαφέστατη ετερογένεια στο μέγεθος των κόκκων.
L11 (8)	0.11-0.18	0.14-0.26	Ιδιόμορφοι έως υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι ασβεστίτη.

*: Ο αριθμός στην παρένθεση εκφράζει τον αριθμό των κόκκων που μετρήθηκαν.

Από τα έντεκα (11) δείγματα που μελετήθηκαν, τα πέντε (5) ήταν λεπτοκρυσταλλικά, τα πέντε (5) μέσοκρυσταλλικά και το ένα (1) αδροκρυσταλλικό. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τον τύπο του πετρώματος μελετήθηκαν: πέντε (5)

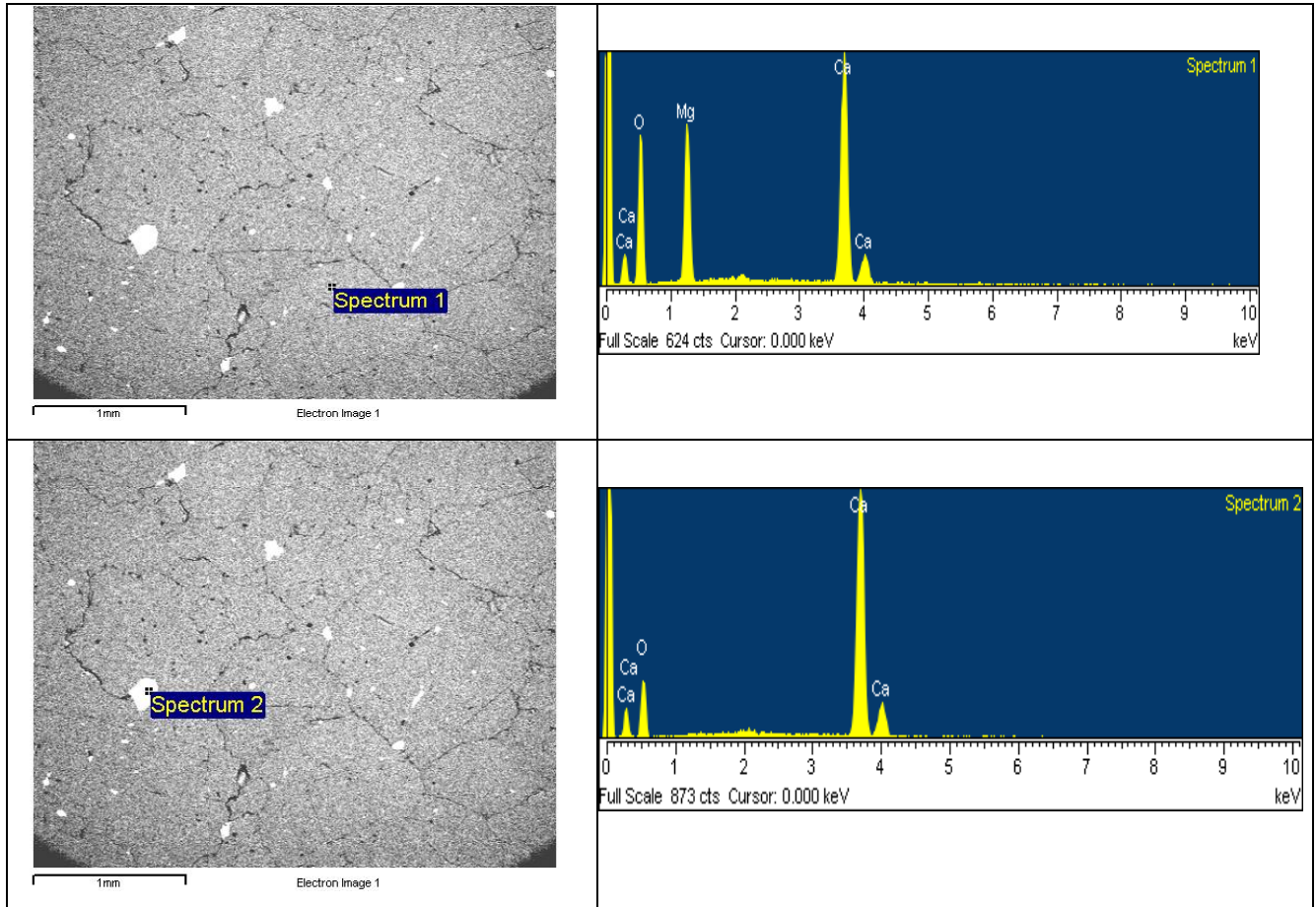
λεπτόκοκκοι ασβεστόλιθοι, δύο (2) μεσόκοκκοι ασβεστόλιθοι, τρία (3) μεσοκρυσταλλικοί μάρμαρα και ένα (1) αδροκρυσταλλικό μάρμαρο.

9.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Χημικές αναλύσεις ορυκτών

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μας βοήθησε στο να ξεκαθαριστούν τόσο οι δομικές σχέσεις όσο και ο χημισμός των συμμετεχόντων ορυκτών στη μάζα των μελετηθέντων ανθρακικών πετρωμάτων. Συνολικά τα ορυκτά που διαπιστώθηκαν ήταν ασβεστίτης (καθαρός και Mg-πλούσιος), δολομίτης, απατίτης και σιδηροξείδιο. Η ορυκτοχημεία αυτών απεικονίζεται στον πίνακα 9.2. Οι παρακάτω ιστολογικές παρατηρήσεις βασίζονται στην εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης που εφαρμόστηκε στα 11 δείγματα ασβεστολίθων και μαρμάρων (Εικ. 9.12-9.22).

Δείγμα L1:

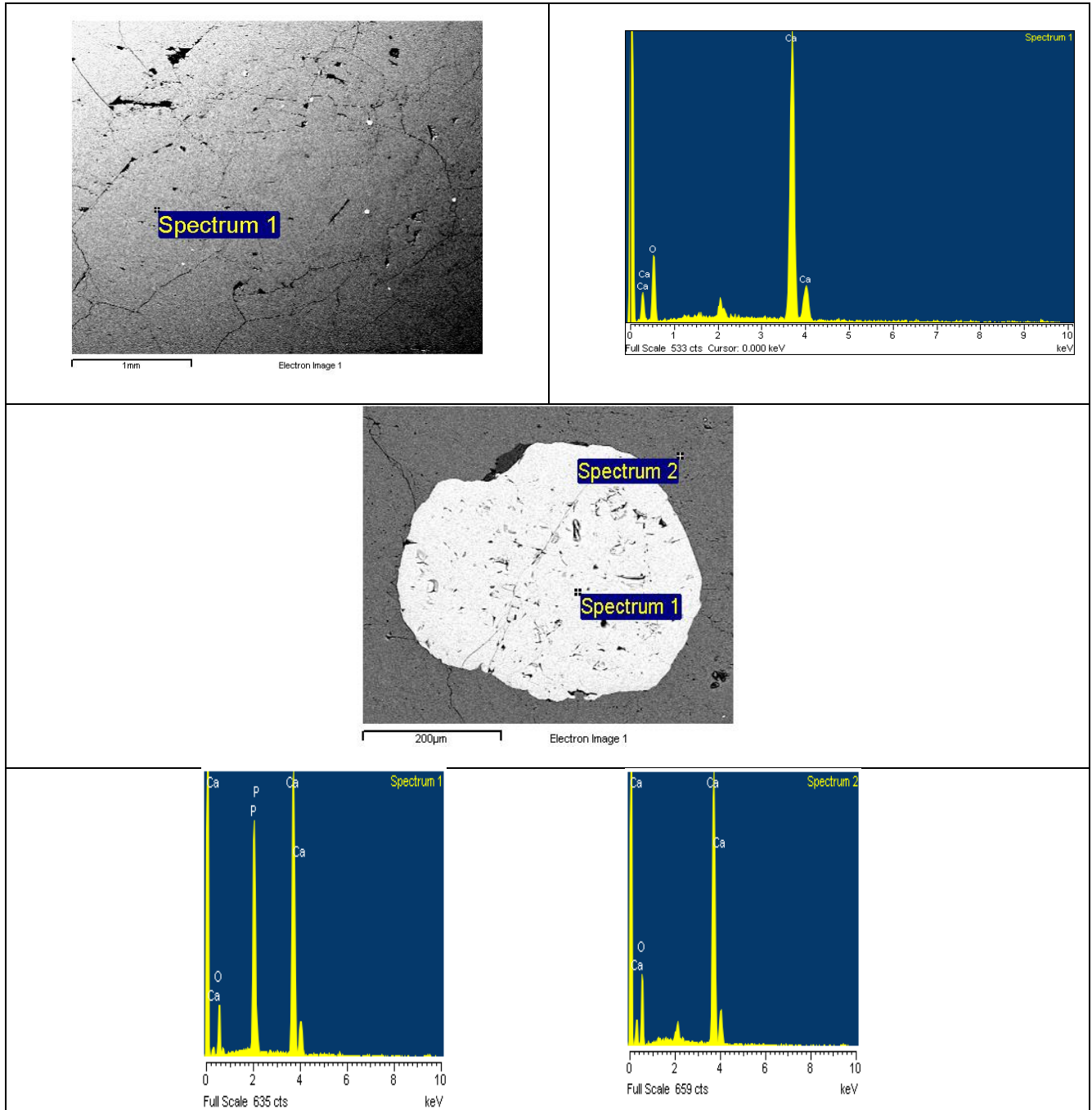
Διαπιστώθηκε η παρουσία δολομίτη και μερικών κρυστάλλων ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι δολομίτη είναι αδρομερείς, σε αντίθεση με τους διάσπαρτους λεπτόκοκκους κρυστάλλους ασβεστίτη.



Εικόνα 9.12. α, γ), Φωτογραφία SEM, β) Φάσμα SEM από δολομίτη (α), δ) Φάσμα SEM από ασβεστίτη (γ)

Δείγμα L2:

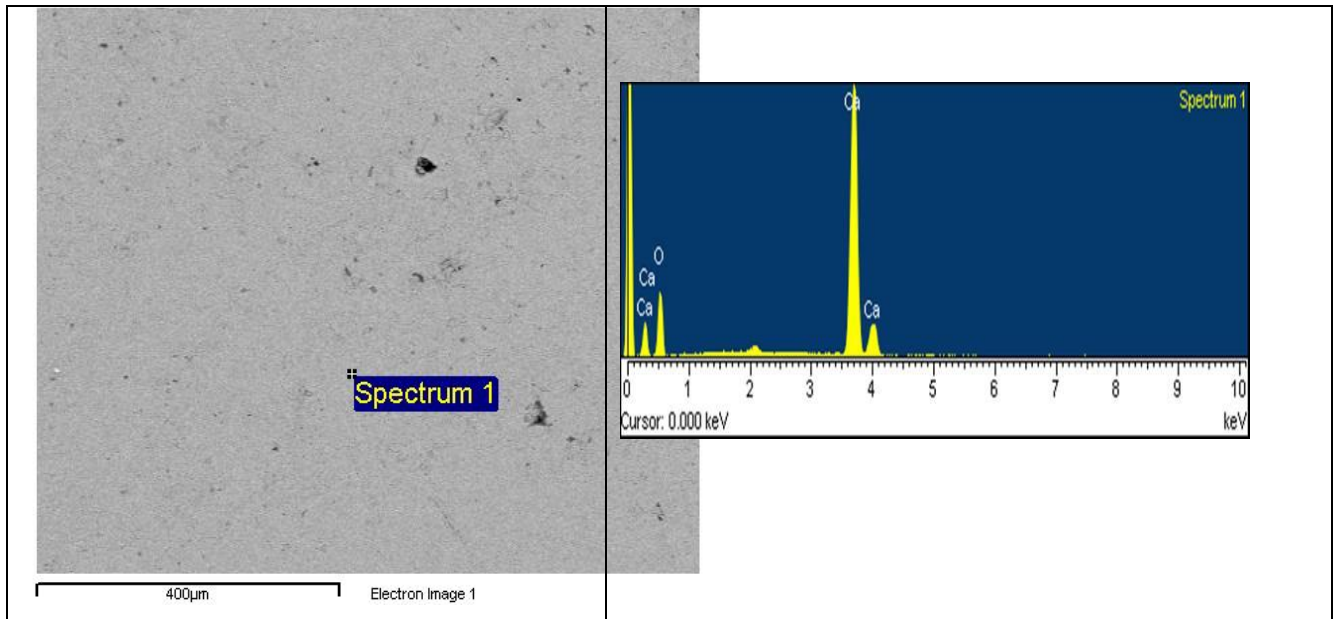
Διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεστίτη με καλά κρυσταλλωμένες έδρες. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη αποτελούν το κυρίαρχο ορυκτό του δείγματος. Επίσης διαπιστώθηκε και αναλύθηκε κλαστικός κόκκος απατίτη.



Εικόνα 9.13. α, γ), Φωτογραφία SEM, β) Φάσμα SEM από ασβεστίτη (α), δ) Φάσματα SEM χαρακτηριστικής χημικής σύστασης για τον απατίτη (spectrum #1) και τον ασβεστίτη (spectrum #2) της φωτο γ.

Δείγμα L3:

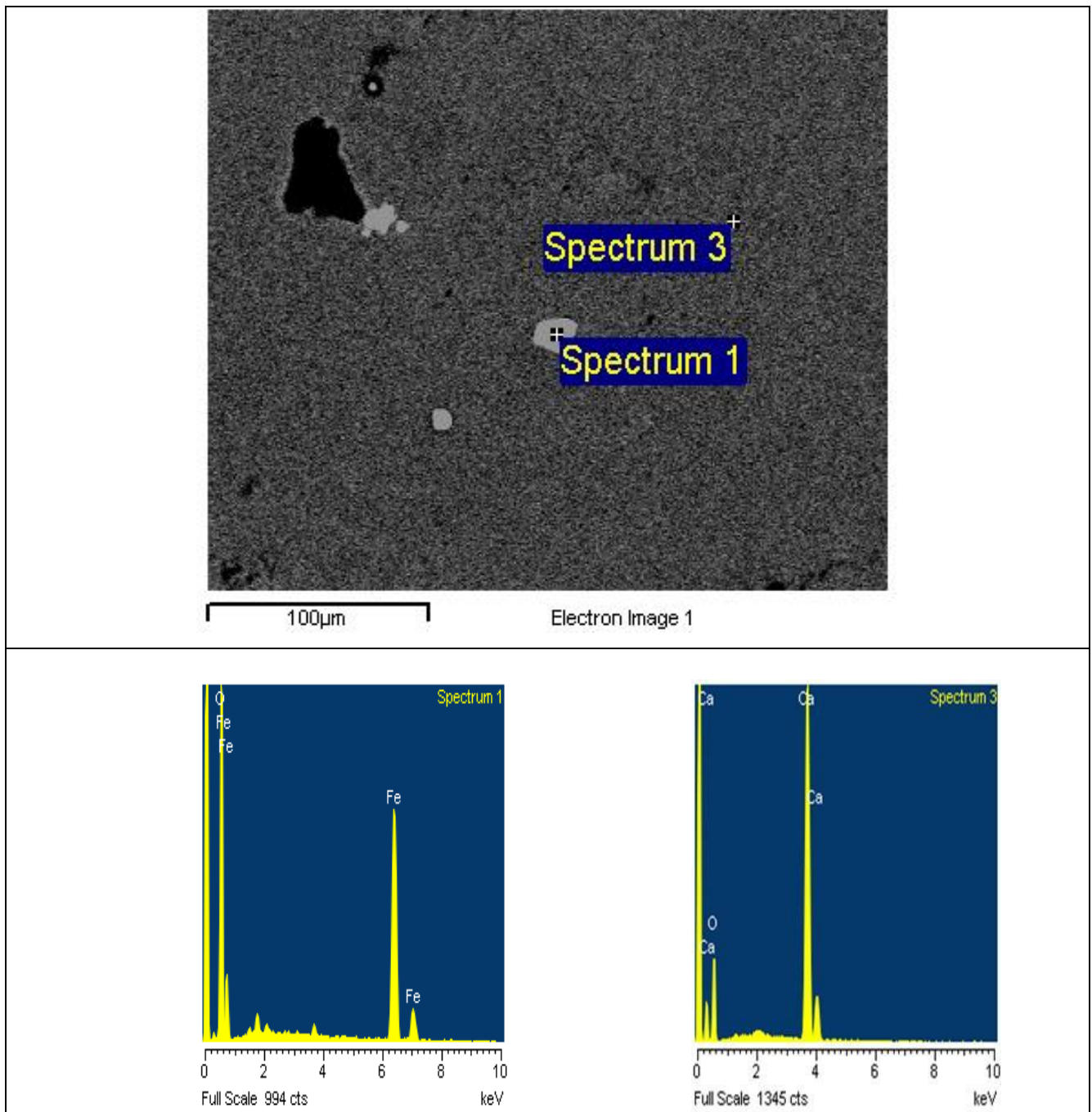
Στον ασβεστόλιθο L3 διαπιστώθηκε η παρουσία κρυστάλλων ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι είναι ομοιόμορφοι σε σχήμα και παρουσιάζουν χημική ομοιογένεια.



Εικόνα 9.14. α) Φωτό SEM, β) Φάσμα SEM από ασβεστίτη

Δείγμα L4:

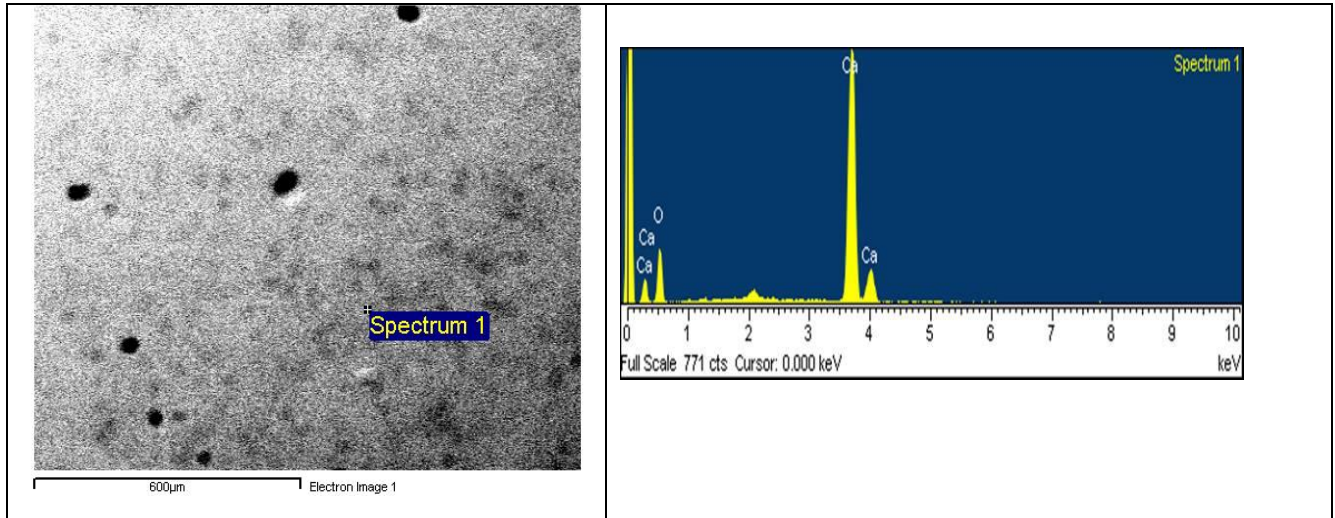
Στον ασβεστόλιθο L4 διαπιστώθηκε η παρουσία κρυστάλλων ασβεσίτη. Διαπιστώθηκε επίσης η παρουσία σιδηροξειδίων.



Εικόνα 9.15. α) Φωτό SEM, β) Φάσματα SEM από σιδηροξείδιο και ασβεσίτη

Δείγμα L5:

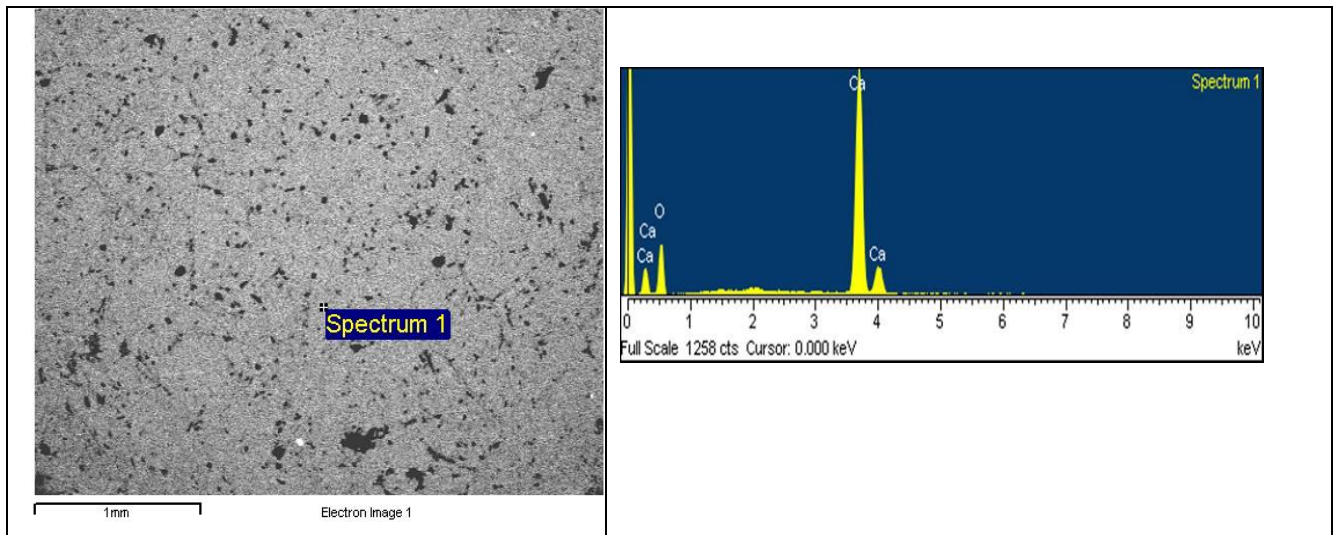
Διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεστίτη με πολύ μικρό μέγεθος στον ασβεστόλιθο L5. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη αποτελούν το κυρίαρχο ορυκτό του δείγματος.



Εικόνα 9.16. α) Φωτό SEM, β) Φάσματα SEM από σιδηροξείδιο και ασβεστίτη

Δείγμα L6:

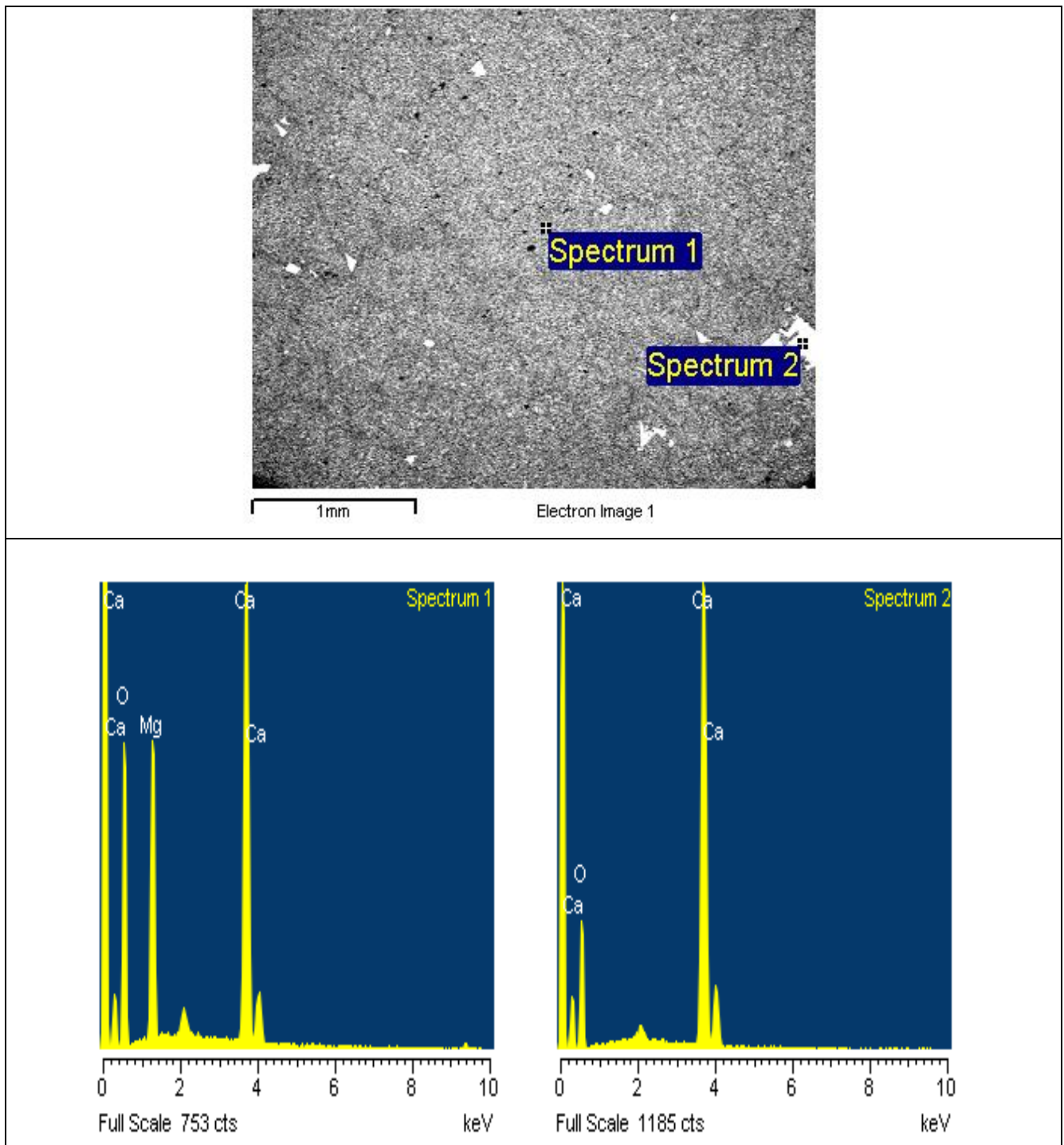
Μάρμαρο στο οποίο διαπιστώθηκαν ομοίμορφοι μικροκρυσταλλικοί κόκκοι ασβεστίτη.



Εικόνα 9.17. α) Φωτό SEM, β) Φάσματα SEM από σιδηροξείδιο και ασβεστίτη

Δείγμα L7:

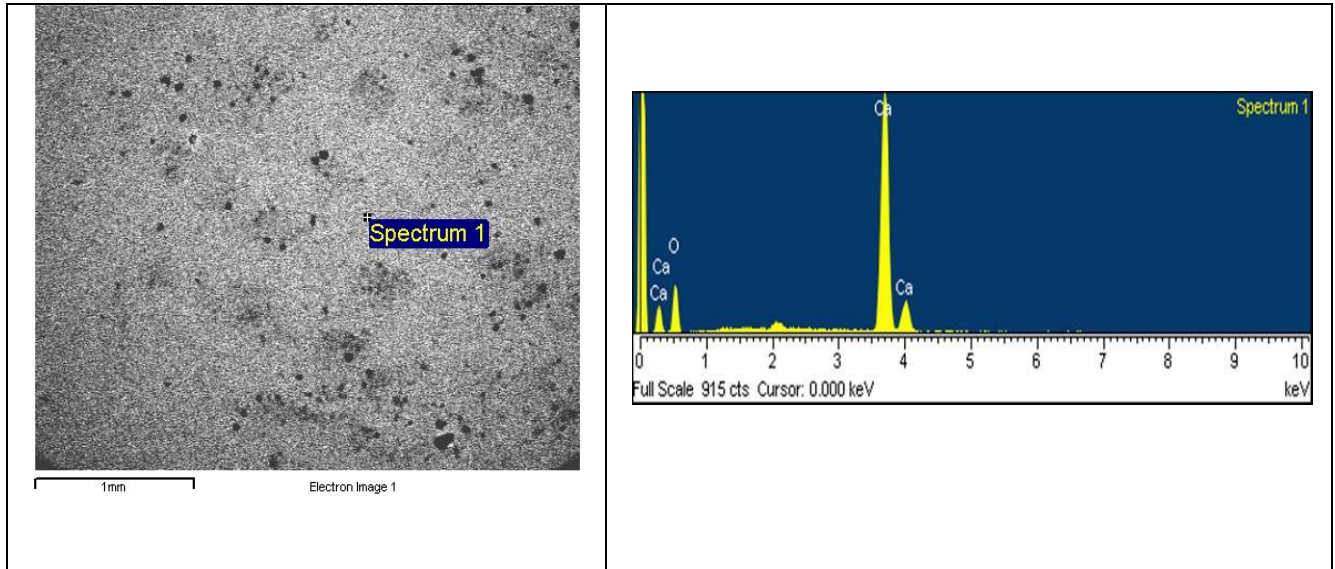
Στον ασβεστόλιθο L7 διαπιστώθηκε η παρουσία διάσπαρτων κρυστάλλων ασβεστίτη στην κύρια δολομιτική μάζα του πετρώματος.



Εικόνα 9.18. α) Φωτό SEM, β) Φάσματα SEM από δολομίτη (αριστερά) και ασβεστίτη (δεξιά)

Δείγμα L8:

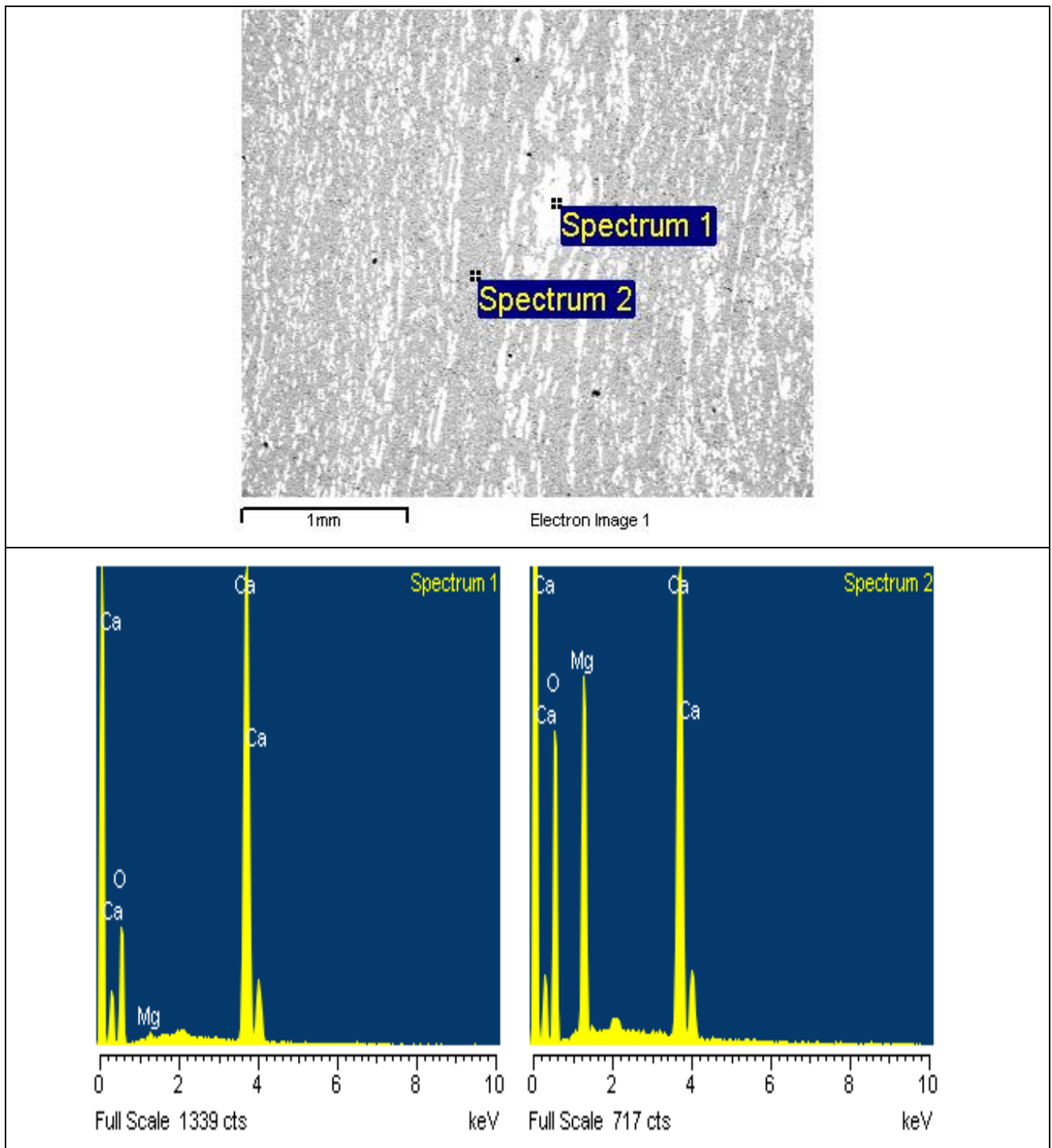
Διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεστίτη με πολύ μικρό μέγεθος στον ασβεστόλιθο L8. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη αποτελούν το κυρίαρχο ορυκτό του δείγματος.



Εικόνα 9.19. α) Φωτό SEM, β) Φάσμα SEM από ασβεστίτη

Δείγμα L9:

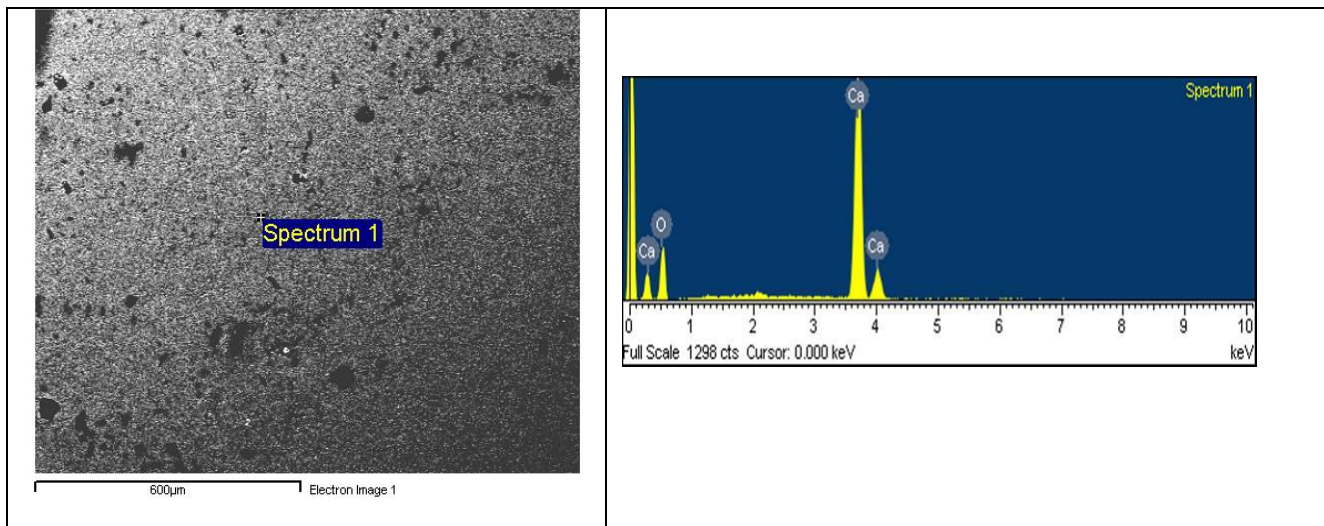
Στον ασβεστόλιθο L9 διαπιστώθηκε η παρουσία διάσπαρτων κρυστάλλων ασβεσίτη στην κύρια δολομιτική μάζα του πετρώματος.



Εικόνα 9.20. α) Φωτό SEM, β) Φάσματα SEM από ασβεσίτη (αριστερά) και δολομίτη (δεξιά)

Δείγμα L10:

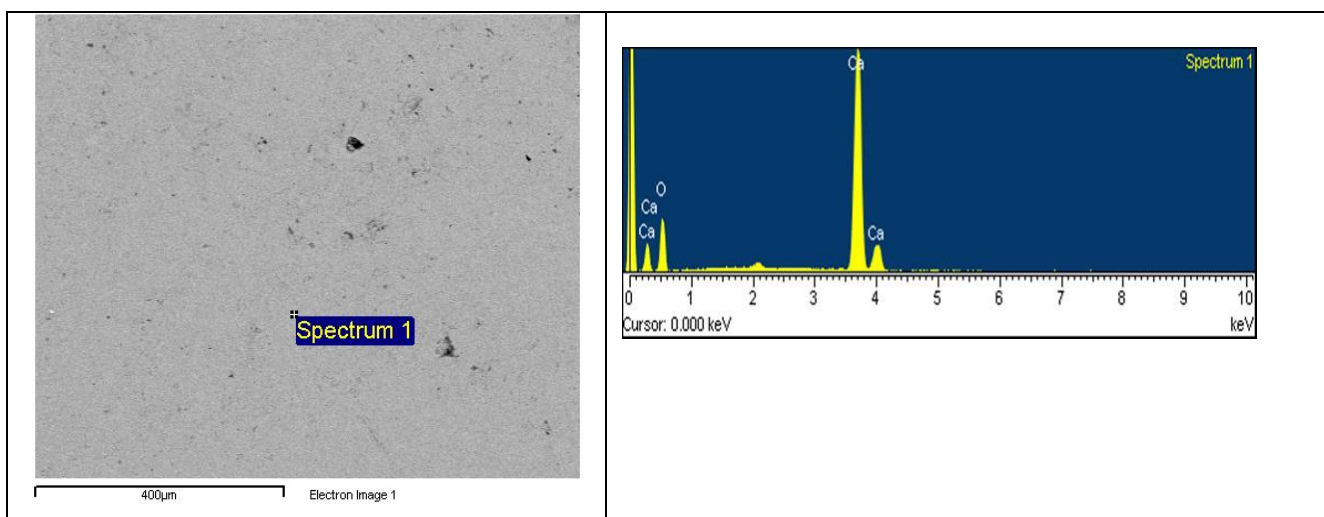
Διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεσίτη με πολύ μικρό μέγεθος στον ασβεστόλιθο L10. Οι κρύσταλλοι ασβεσίτη αποτελούν το κυρίαρχο ορυκτό του δείγματος.



Εικόνα 9.21. α) Φωτό SEM, β) Φάσμα SEM από ασβεσίτη

Δείγμα L11:

Στο μάρμαρο L3 διαπιστώθηκε η παρουσία κρυστάλλων ασβεσίτη. Δεν διακρίνονται τα όρια των κρυστάλλων όντας ομοιόμορφοι σε σχήμα ενώ παρουσιάζουν και χημική ομοιογένεια.



Εικόνα 9.22. α) Φωτό SEM, β) Φάσμα SEM από ασβεσίτη

Στη συνέχεια δίνονται χημικές αναλύσεις των ορυκτών που βρίσκονται στα ανθρακικά πετρώματα της παρούσης διατριβής και οι οποίες επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Πίνακας 9.2: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ορυκτών, ασβεσίτη (Cal-Calcite), πτωχού σε Mg ασβεσίτη (Mg-Cal) και δολομίτη (Dol-dolomite) από τα μελετηθέντα δείγματα.

	1-Cal	2-Cal	3-Cal	4-Mg-Cal	5-Mg- Cal	6-Mg- Cal	7-Dol	8-Dol
MgO	0.41	0.60	0.95	1.18	1.25	2.20	20.90	21.52
CaO	55.17	54.58	54.14	54.10	54.05	53.09	31.15	30.57
FeO	-	-	-	-	-	-	0.31	0.20
Total	55.58	55.18	55.09	55.28	55.30	55.29	52.36	52.29
Mg	0.02	0.03	0.05	0.07	0.07	0.12	0.96	0.99
Ca	1.98	1.97	1.95	1.93	1.93	1.88	1.03	1.00
Fe	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01
XMgCO ₃	0.01	0.015	0.025	0.03	0.03	0.06	0.48	0.495
Cal: ασβεσίτης, Mg-Cal: μαγνησιούχος ασβεσίτης και Dol: δολομίτης								

Από τις αναλύσεις που παρατίθενται στον παραπάνω πίνακα (Πιν. 9.2), οι αναλύσεις #1, 2, 3, και 6 προέρχονται από τους ασβεστόλιθους ενώ οι αναλύσεις #4, 5, 7 και 8 από τα μάρμαρα.

9.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Η μελέτη των διαγραμμάτων που προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X (Σχήμα 9.1 και παράρτημα Α Σχήματα 1-11) έδειξε ότι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά είναι ο ασβεσίτης και ο δολομίτης. Τα αποτελέσματα είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα αντίστοιχα της χημικής σύστασης των πετρωμάτων που τα φιλοξενούν (Πίνακας 9.3). Η ποσοτική συμμετοχή των ορυκτών στου ασβεστόλιθους και τα μάρμαρα προέκυψε από την εφαρμογή του υπολογιστικού προγράμματος που είναι περιέχεται στο DiffracPlus, με το οποίο έγινε η αποτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων.

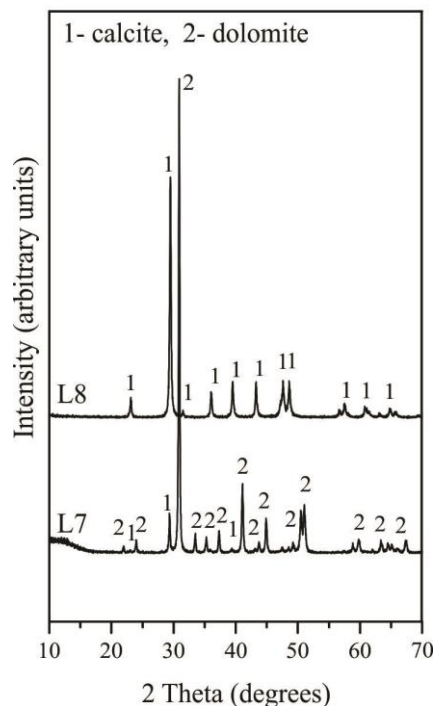
9.3.1 Ασβεστόλιθοι

Το δείγμα L3 χαρακτηρίζεται ως καθαρός ασβεστόλιθος, εξαιρετικά πλούσιος σε ασβέστιο. Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έδειξαν ότι το δείγμα L3 αποτελείται κατεξοχήν από κρυστάλλους ασβεσίτη. Δεν παρατηρήθηκαν ίχνη δολομίτη. Το δείγμα L4 χαρακτηρίζεται ως ασβεστόλιθος, εξαιρετικά πλούσιος σε ασβέστιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα L4 αποτελείται κατεξοχήν από κρυστάλλους ασβεσίτη που αγγίζουν το 99% και μόλις 1%(γενικά σε όλα τα XRD) κρυστάλλους δολομίτη. Όμοια, με το δείγμα L3, το δείγμα L5 χαρακτηρίζεται ως καθαρός ασβεστόλιθος, και αποτελείται εξολοκλήρου από ασβεσίτη. Το δείγμα L7

χαρακτηρίζεται ως ασβεστιτικός δολομίτης, στο οποίο κύριο ορυκτό αποτελεί ο δολομίτης ενώ ο ασβεστίτης απαντά σε ποσοστό ~10.8%. Το δείγμα L8 χαρακτηρίζεται ως καθαρός ασβεστόλιθος, εξαιρετικά πλούσιος σε ασβέστιο. Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έδειξαν ότι το δείγμα L8 αποτελείται κατεξοχήν από κρυστάλλους ασβεστίτη. Δεν παρατηρήθηκαν ίχνη δολομίτη. Το δείγμα L9 χαρακτηρίζεται ως ασβεστιτικός δολομίτης, στο οποίο κύριο ορυκτό αποτελεί ο δολομίτης (~84%) ενώ ο ασβεστίτης απαντά σε ποσοστό ~16%. Το δείγμα L10 χαρακτηρίζεται ως καθαρός ασβεστόλιθος, με ποσοστό ασβεστίτη ~99% και δολομίτη 1%.

9.3.2 Μάρμαρα

Το δείγμα L1 χαρακτηρίζεται ως δολομιτικό μάρμαρο, εξαιρετικά πλούσιο σε μαγνήσιο. Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έδειξαν ότι το δείγμα L2 αποτελείται κατεξοχήν από κρυστάλλους δολομίτη που φθάνουν το 99%. Κρυστάλλοι ασβεστίτη υφίστανται σε ποσοστό ~1%. Το δείγμα L2 χαρακτηρίζεται ως ασβεστιτικό μάρμαρο, στο οποίο κύριο ορυκτό αποτελεί ο ασβεστίτης (97%) ενώ ο δολομίτης απαντά σε ποσοστό ~3%. Διαπιστώθηκε παρουσία απατίτη σε ποσοστό 1%. Το δείγμα L6 χαρακτηρίζεται ως ασβεστιτικό μάρμαρο, στο οποίο κύριο ορυκτό αποτελεί ο ασβεστίτης (~96%) ενώ ο δολομίτης απαντά σε ποσοστό ~4%. Το δείγμα L11 χαρακτηρίζεται ως καθαρό μάρμαρο, εξαιρετικά πλούσιο σε ασβέστιο. Το δείγμα L11 αποτελείται κατεξοχήν από κρυστάλλους ασβεστίτη. Δεν παρατηρήθηκαν ίχνη δολομίτη.



Σχήμα 9.1. Ενδεικτικά διαγράμματα ακτίνων-Χ που απεικονίζουν τα ορυκτολογικά συστατικά των ασβεστολίθων L7 και L8.

9.4 Χημική ανάλυση

Οι κύριες χημικές και ορυκτολογικές διαφορές μεταξύ των μελετηθέντων ανθρακικών πετρωμάτων αποδίδονται στο ποσό των CaCO_3 and MgCO_3 (υπό τη μορφή ασβεστίτη και δολομίτη). Είναι χαρακτηριστικό ότι με βάση το CaO διακρίνουμε τρεις ομάδες πετρωμάτων, υψηλή (ομάδα I), μεσαία (ομάδα II) και χαμηλή (ομάδα III) σε CaO (Πίν. 9.3). Τα δείγματα L2, L4, L5, L6, L8, L10 και L11 παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές CaO (σε % κ.β.) που κυμαίνεται από 53.96-56.49. Τα δείγματα L3 και L9 παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές CaO που κυμαίνεται από 44.83-45.53. Τις χαμηλότερες τιμές CaO (σε % κ.β.) παρουσιάζουν τα δείγματα L1 και L7, που κυμαίνονται από 30.96-33.39. Ακολουθεί πίνακας με τις χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Στον πίνακα διακρίνονται οι τρεις ομάδες πετρωμάτων με βάση τη χημική σύσταση. Παρατίθενται επίσης τα ποσοστά ασβεστίτη, δολομίτη και άλλων ορυκτών στο πέτρωμα. (Πίν. 9.3).

Πίνακας 9.3: Χημικές αναλύσεις κύριων (σε % κ.β.) στοιχείων και ιχνοστοιχείων ασβεστολίθων και μαρμάρων.

Δείγμα	L1***	L2*	L3**	L4*	L5*	L6*	L7***	L8*	L9**	L10*	L11*
SiO ₂	0.32	0.20	0.22	1.21	0.11	0.26	0.2	1.71	0.50	0.29	0.05
Al ₂ O ₃	0.02	0.03	0.07	0.11	0.02	0.07	0.04	0.53	0.21	0.07	0.01
Fe ₂ O ₃	0.08	-	-	0.09	-	-	-	0.17	0.14	-	-
MgO	21.61	0.79	8.09	0.58	0.28	0.68	17.51	0.63	9.01	1.40	0.63
CaO	31.15	53.50	42.79	54.47	54.40	54.68	30.39	52.52	43.68	53.69	53.81
Na ₂ O	0.02	0.08	0.04	0.02	-	-	0.08	0.05	0.00	0.04	-
K ₂ O	-	-	-	0.02	-	0.02	-	0.19	0.06	0.02	-
LOI	46.8	45.4	48.8	43.5	45.2	44.3	51.78	44.2	46.4	44.5	45.5
CO ₂	45.7	43.2	43.0	42.5	44.1	43.6	45.84	43.5	44.1	44.1	45.1
Ba	-	-	11	-	-	-	-	9	8	13	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	26	244	102	232	115	164	86	255	215	101	152
Zr	9	7	-	30	21	23	-	24	-	20	-
Y	-	3	3	12	-	-	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	6	-	5	-	-
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*: Ομάδα I, **: Ομάδα II, ***: Ομάδα III

Όμοια, το MgO παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές στην ομάδα III, και κυμαίνεται από 19.24-21.48 %κ.β. Η ομάδα II παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές ως προς το MgO, και κυμαίνεται από 8.61-9.25 %κ.β. Η ομάδα I, παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές σε MgO, και κυμαίνεται από 0.29-1.42 %κ.β. Όμοιες χημικές τάσεις παρουσιάζουν οι τρεις ομάδες πετρωμάτων ως προς το περιεχόμενο σε CO₂. Τις υψηλότερες τιμές σε CO₂ παρουσιάζει η ομάδα III, και αγγίζει το 46.70 %κ.β. Η ομάδα II παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές ως προς το CO₂, και κυμαίνεται από 44.80-45.30 %κ.β. Η ομάδα I, παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές σε CO₂, και κυμαίνεται από 42.60-43.60 %κ.β.

9.5 Αδιάλυτο υπόλειμμα-οργανικό υλικό

Η σημασία της έννοιας του αδιάλυτου υπολείμματος είναι κρίσιμη, καθώς η ποσότητά του σχετίζεται με την ποιότητα του παραγόμενου ασβέστη. Ειδικότερα, το αδιάλυτο υπόλειμμα αποτελεί μέτρο της καθαρότητας ενός ανθρακικού πετρώματος, η αύξηση του οποίου επιδρά αρνητικά στην καλή ποιότητα του τελικώς παραγόμενου ασβέστη. Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε αφενός για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτών που υπάρχουν στο αδιάλυτο υπόλειμμα των ασβεστολίθων (ASTM C110:1995) και αφετέρου για τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των συμμετεχόντων ορυκτών (Σχ. 9.2). Στον παρακάτω πίνακα (Πιν. 9.4) συνοψίζονται τα αποτελέσματα της εκτίμησης των ακτινοδιαγραμμάτων που παρατίθενται στο παράρτημα Α (Σχ. Α12-Α22).

Πίνακας 9.4: Ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος στο αρχικό πέτρωμα.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
% κ.β.	0.18	0.07	0.23	0.30	0.17	0.09	0.11	0.35	0.43	0.11	0.12

Παρατηρείται μεγάλη σχετικά διακύμανση στο αδιάλυτο υπόλειμμα μεταξύ των στερεών. Το αδιάλυτο υπόλειμμα των ασβεστολίθων κυμαίνεται από 0.11-0.43 % του αρχικού πετρώματος. Για παράδειγμα, στο δείγμα L7, το αδιάλυτο υπόλειμμα φθάνει το 0.11 % κ.β. ενώ στο δείγμα L8 ισούται με 0.35 % κ.β.

Πίνακας 9.5: Ποσοστό ορυκτολογικών συστατικών του αδιάλυτου υπολείμματος όπως αυτό προέρχεται από την εκτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων.

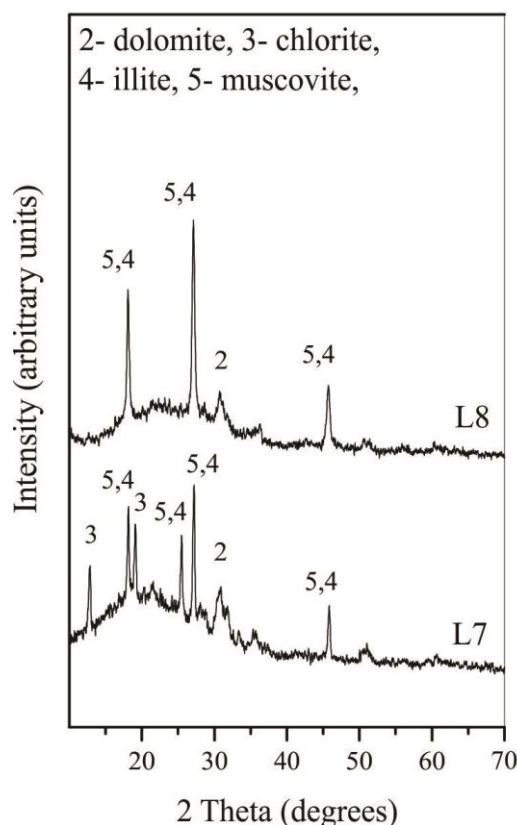
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
Ms/III	32	36	80		80	27	37	90	47	95	95
Qtz	54	2		4			5				
Chl	13	30	11	46	10	14	6		53		
Ab		22									
Hem	1										
Cal			9		10		6				
Dol				6		46	25	10			
Ol				32							
En							17				
Tr						12					
Chr				8							
Άλλα							4			5	5

Συντμήσεις ορυκτών:

Ms/III: Μοσχοβίτη/ιλλίτης, Qtz: χαλαζία, Chl: χλωρίτης, Ab: αλβίτης, Hem: αιματίτης, Cal: ασβεστίτης, Dol: δολομίτης, Ol: ολιβίνης, En: ενστατίτης, Tr: τρεμολίτης, Chr: χρωμίτης.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα των ασβεστολίθων αποτελείται κατεξοχήν από φυλλώδη ορυκτά όπως ο μοσχοβίτης/ιλλίτης και ο χλωρίτης. Επιπρόσθετα σε δύο δείγματα (L4 και L7) διαπιστώθηκε η παρουσία χαλαζία. Σε δύο δείγματα (L3, L7), η σχετικά ατελής διαδικασία παραγωγής του αδιάλυτου υπολείμματος, έδειξε την παρουσία ασβεστίτη. Όμοια στα δείγματα L4, L7, L8 διαπιστώθηκε η παρουσία δολομίτη που άγγιζε το 25%.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα των μαρμάρων κυμαίνεται από 0.07-0.18 % του αρχικού πετρώματος. Για παράδειγμα, στο δείγμα L1, το αδιάλυτο υπόλειμμα φθάνει το 0.18 % κ.β. ενώ στο δείγμα L10 ισούται με 0.11 % κ.β. Το αδιάλυτο υπόλειμμα των μαρμάρων αποτελείται κυρίως από χλωρίτη, αλβίτη και τρεμολίτη. Σε δύο δείγματα (L1 και L2) διαπιστώθηκε η παρουσία χαλαζία. Στο δείγμα L6 διαπιστώθηκε η παρουσία δολομίτη που φθάνει το 46%.



Σχήμα 9.2. Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του αδιάλυτου υπολείμματος των ασβεστόλιθων L7 και L8.

Οι ασβεστόλιθοι περιέχουν περιορισμένο ποσοστό οργανικού υλικού που φθάνει το 0.1%. Ο δολομιτικός ασβεστόλιθος (L7) περιέχει πολύ χαμηλό ποσοστό οργανικού υλικού που αγγίζει το 0.05%. Από την άλλη, ο πλούσιος σε ασβεστίτη ασβεστόλιθος, έχει ένα γκρι χρώμα γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία οργανικής ύλης. Το ποσοστό του οργανικού υλικού στο δείγμα L8 φθάνει το 0.36% κ.β. Στα δείγματα των μαρμάρων το οργανικό υλικό κυμαίνεται από 0.05-0.11 % κ.β. Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι η παρουσία οργανικής ύλης σε ασβεστόλιθους, συσχετίζεται με τη μεταβολή του πορώδους (Καντηράνης 1999, Kantiranis et al. 2003, 2005).

Πίνακας 9.6: Ποσοστό οργανικού υλικού στο αρχικό πέτρωμα.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
%κ.β.	0.05	0.09	0.31	0.15	0.05	0.11	0.05	0.36	0.26	0.19	0.11

9.6 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

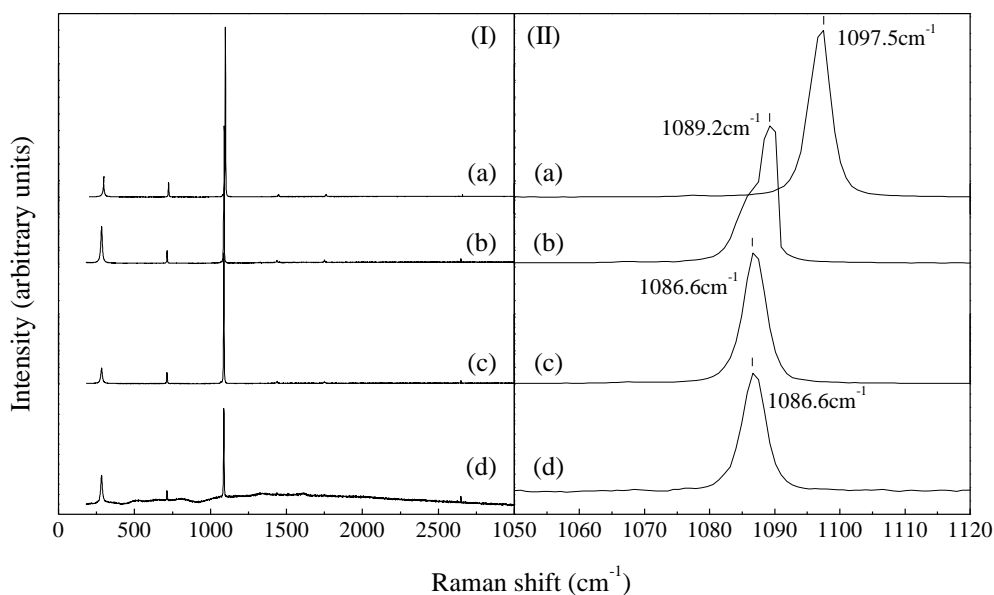
Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τον απευθείας προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών που περιέχονται στα μελετηθέντα δείγματα. Σε αντίθεση με την περιθλασιμετρία ακτίνων-χ, που παρέχει μία κατ'όγκο

εκτίμηση των περιεχόμενων ορυκτολογικών συστατικών, με τη φασματοσκοπία Raman, διαπιστώσαμε μεμονωμένα την ύπαρξη των ανθρακικών ορυκτών που μπορεί να μην ξεπερνούν το 1% του συνολικού πετρώματος. Επιπρόσθετα, λόγω περιερισμένης ποσότητας κάποιων δειγμάτων, η φασματοσκοπία Raman, ως μία μη-καταστρεπτική μέθοδο, λειτούργησε προς την κατεύθυνση εξοικονόμησης του αντίστοιχου δείγματος. Σημειώνουμε, ότι πειράματα φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να χρειασθεί κονιοποίηση και καταστροφή του αρχικού δείγματος, όπως απαιτείται στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

Η εφαρμογή της μεθόδου απέδειξε την παρουσία κόκκων καθαρού ασβεστίτη, Mg-ασβεστίτη και καθαρού δολομίτη (Σχ. 9.3 και Παράρτημα Β σχήματα 1-11). Πριν δώσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τα δείγματα της παρούσης διατριβής, αξίζει να αναφερθούν τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος Raman ανθρακικού ορυκτού.

200 κόκκοι καθαρού ασβεστίτη μετρήθηκαν στα 11 μελετηθέντα ανθρακικά πετρώματα. Οι θέσεις κράδανσης του καθαρού ασβεστίτη L, v4 και v1 έλαβαν χώρα σε συχνότητες 282.15-283.37, 713.12-714.27 και 1087.11-1087.88 cm^{-1} .

50 κόκκοι Mg-ασβεστίτη μετρήθηκαν στα 11 μελετηθέντα ανθρακικά πετρώματα. Ο Mg-ασβεστίτης παρουσιάζει φάσμα Raman αντίστοιχο με εκείνο του καθαρού ασβεστίτη, ωστόσο είναι ελαφρά μετατοπισμένες υψηλότερες συχνότητες οι θέσεις κράδανσης L, v4 και v1. Οι θέσεις κράδανσης L, v4 και v1 έλαβαν χώρα σε συχνότητα 284.43-284.79, 715.12-715.87 και 1089.20-1090-33 cm^{-1} αντίστοιχα.



Σχήμα 9.3. Ενδεικτικά διαγράμματα που απεικονίζουν τα φάσματα Raman για τον δολομιτικό ασβεστόλιθο L7 (a-c) και καθαρό ασβεστόλιθο L8 (d). Στα δεξιά παρατίθενται μεγεθυμένες οι κραδάνσεις που αντιστοιχούν στην ανθρακική ρίζα για τον δολομίτη (II-a), τον Mg-ασβεσίτη (II-b) και τον καθαρό ασβεσίτη (II-c,d).

200 κόκκοι δολομίτη μετρήθηκαν στα 11 μελετηθέντα ανθρακικά πετρώματα. Οι θέσεις κράδανσης L, ν4 και ν1 έλαβαν χώρα σε συχνότητα 300.02-301.11, 723.40-723.55 και 1097.20-1097.57 cm^{-1} αντίστοιχα. Απο τα προηγούμενα προκύπτει ότι ο δολομίτης έχει σύσταση όμοια με εκείνου του στοιχειομετρικού. Η παρουσία του ορυκτού αραγονίτης δεν διαπιστώθηκε.

9.7 Ποροσιμετρία

9.7.1 Ποροσιμετρία υδραργύρου:

Η εφαρμογή της ποροσιμετρίας υδραργύρου έδειξε ότι η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί για τα υλικά που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα χαρακτηρίζονται ως αρνητικά καθώς δεν προέκυψαν τιμές πορώδους και ειδικής επιφάνειας πάνω από τα όρια ανιχνευσιμότητας. Στον πίνακα του παραρτήματος Γ παρουσιάζονται τα δείγματα ανθρακικών υλικών στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος της ποροσιμετρίας υδραργύρου.

9.7.2 Ποροσιμετρία με προσρόφηση αζώτου:

Η εφαρμογή της ποροσιμετρίας αζώτου κατέληξε σε παραπλήσια συμπεράσματα με αυτά της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Η μέτρηση της ποροσιμετρίας αζώτου πραγματοποιήθηκε στην τυπική για την τεχνική θερμοκρασία 77 $^{\circ}\text{K}$ σε μάζα υλικού της τάξης του 1 g. Τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από τις μετρήσεις είναι: (1) η σχετική πίεση αζώτου σε κάθε σημείου της ισόθερμης

καμπύλης και (2) ο προσροφημένος όγκος αζώτου στην αντίστοιχη πίεση. Η ισόθερμος ρόφησης παρουσιάζεται κανονικοποιημένη ως προς την μάζα και απεικονίζεται σε δυαδικό διάγραμμα X-Y, όπου X είναι η σχετική πίεση του αζώτου και Y ο όγκος προσροφημένου αζώτου ανα γραμμάριο υλικού (Βλέπε παράρτημα Γ).

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας σύμφωνα με την μέθοδο BET και έχοντας επιλέξει σημεία κάτω από το 0.3 της σχετικής πίεσης ((P/P^0) , κάλυψη μονοστοιβάδας), με γραμμικότητα $r^2 > 0.9999$ προκύπτει ο πίνακα του παραρτήματος Γ, για κάθε διάγραμμα ρόφησης. Από την εφαρμογή του μοντέλου προκύπτει τιμή σταθεράς C, της οποίας η φυσική σημασία ερμηνεύεται ως μέτρο δέσμευσης των μορίων του αζώτου στην επιφάνεια του προς εξέταση υλικού.

9.8 Θερμική ανάλυση με τις μεθόδους TG και DTA

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η διαδικασία θερμικής διάσπασης των ασβεστολίθων, μελετήθηκε με τη μέθοδο DTA/TGA σε θερμοκρασίες δωματίου έως αυτή των 1100°C. Οι θερμικές καμπύλες των ανθρακικών ορυκτών χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενδοθέρμων που προκαλούνται από την απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα.

Η καμπύλη DTA του ιδανικού δολομίτη παρουσιάζει δύο αλληλοκαλυπτόμενα ενδόθερμα στο θερμοκρασιακό εύρος 665 έως 805 °C. Η παρουσία των δύο ενδοθέρμων, σημειώνεται από την ύπαρξη μία μικρής κορυφής στη θερμοκρασία των 771 °C και συνολικό ελάχιστο στη θερμοκρασία των 784 °C. Το ενδόθερμο μικρότερης θερμοκρασίας κατεξοχήν οφείλεται στη διάσπαση του δολομίτη προς σχηματισμό MgO. Σημειώνουμε, ότι στην περίπτωση συνύπαρξης ασβεστίτη και δολομίτη, είναι δύσκολος ο διαχωρισμός των ενδοθέρμων που αντιστοιχούν στη διάσπαση του CaCO₃ και οφείλεται σε έναν εκ των προαναφερθέντων ορυκτών (Hatakeyama & Zhenhai 1998).

Ενδεικτικά σχολιάζουμε τις καμπύλες θερμικής ανάλυσης για τα δείγματα πετρωμάτων L7 και L8. Η καμπύλη TGA του πλούσιου σε δολομίτη δείγμα (L7) παρουσιάζεται στο σχήμα 7 του Παραρτήματος Δ. Αποτελεί την τυπική καμπύλη TGA για τα ανθρακικά ορυκτά. Η απώλεια βάρους αγγίζει το 6.0% μέχρι τη θερμοκρασία ~650 °C. Στο θερμοκρασιακό εύρος ~650 έως 807 °C αγγίζει το 45.8%. Η πρώτη φάση της απώλειας βάρους αποδίδεται στην αφυδάτωση ενώ η δεύτερη στη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών.

Κατά τη θερμική ανάλυση του δείγματος L8, η διάσπαση των ανθρακικών διαπιστώνεται από την παρουσία μίας απλής κορυφής. Η αντίδραση διάσπασης λαμβάνει χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος 667 έως 810 °C με ελάχιστο στη θερμοκρασία των 777 °C. Η απώλεια βάρους είναι ελάχιστη (0.7%) σε θερμοκρασία κάτω από τους 667 °C. Αντίθετα για το θερμοκρασιακό εύρος 667 έως 810 °C η απώλεια βάρους φθάνει το 43.5%.

Η παρουσίαση όλων των διαγραμμάτων, με τις καμπύλες DTA/TGA του μελετηθέντων δειγμάτων, τις επικρατούσες ορυκτολογικές φάσεις και απώλειας μάζας δίνονται στο παράρτημα Δ (Σχήματα 1-11).

Ακολουθεί πίνακας (Πιν. 9.7) που συνοψίζει όλες τις τιμές που αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασίας, τη μέγιστη θερμοκρασία, την απώλεια του συστατικού σε ποσοστό % και τη χημική σύσταση της επικρατούσας ορυκτολογικής φάσης. Σύμφωνα με αυτόν, επαληθεύεται το γεγονός της διάσπασης του δολομίτη σε σχετικά χαμηλότερη θερμοκρασία, σε σύγκριση με την αντίστοιχη διάσπαση του ασβεστίτη. Επίσης, όλα τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τη χημική ανάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων.

Πίνακας 9.7: Παραμετρικές τιμές διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Δείγμα	Εύρος Θερμοκρασίας	Μέγιστη θερμοκρασία	Συστατικό %	Τύπος συστατικού
L1	605-803°C	~765°C	45.7	CaMg(CO ₃) ₂
L2	640-817°C	~775°C	43.2	CaCO ₃
L3	646-820°C	~795°C	43.0	CaCO ₃
L4	611-801°C	~770°C	42.5	CaCO ₃
L5	662-816°C	~767°C	44.1	CaCO ₃
L6	633-815°C	~778°C	43.6	CaCO ₃
L7	654-807°C	~773°C	45.8	CaMg(CO ₃) ₂
L8	667-810°C	~767°C	43.4	CaCO ₃
L9	652-824°C	~785°C	44.1	CaCO ₃
L10	632-820°C	~777°C	44.1	CaCO ₃
L11	652-845°C	~802°C	45.1	CaCO ₃

9.9 Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος καθορίζεται από τα ορυκτά που περιέχονται σε ένα πέτρωμα. Ο καθαρός ασβεστόλιθος αποτελείται από κρυστάλλους ασβεστίτη, και έχει ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 2.3-2.7 g/cm³. Από την άλλη, ο καθαρός δολομίτης έχει ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 2.8-2.9 g/cm³.

Το ειδικό βάρος των δειγμάτων της παρούσης διατριβής κυμαίνεται από 2.699 έως 2.840 g/cm³ (Πιν. 9.8). Τα δείγματα ακολουθούν την ίδια ομαδοποίηση όπως εκείνη προέκυψε με βάση το περιεχόμενο σε CaO. Ειδικότερα διακρίνουμε τρεις ομάδες, χαμηλή (ομάδα I), μεσαία (ομάδα II) και υψηλή (ομάδα III), ανάλογα με το ειδικό βάρος του υλικού. Τα δείγματα L2, L4, L5, L6, L8, L10 και L11 παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές ειδικού βάρους που κυμαίνεται από 2.699-2.798 g/cm³. Τα δείγματα L3 και L9 παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές που κυμαίνεται από 2.811-2.814 g/cm³. Τις υψηλότερες τιμές ειδικού βάρους παρουσιάζουν τα δείγματα L1 και L7, που κυμαίνονται από 2.830-2.840 g/cm³. Μετά την εκτέλεση των πειραμάτων προέκυψε ο πίνακας 9.8 στον οποίο φαίνονται οι τιμές του ειδικού βάρους που προέκυψαν. Η σχέση του ειδικού βάρους με την ποιότητα του παραγόμενου ασβέστη, όπως αυτή εκφράζεται με τη δραστηκότητα, μελετάται στο κεφάλαιο 13.

Πίνακας 9.8: Ειδικό βάρος των μελετηθέντων υλικών.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
g/cm ³	2.840	2.710	2.811	2.699	2.703	2.708	2.830	2.707	2.814	2.798	2.707
Ομάδα I: πορτοκαλί Ομάδα II: μπλε Ομάδα III: κίτρινο											

9.10 Συνολικός πίνακας με την ταυτότητα των δειγμάτων

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας (Πιν. 9.9) με τις ιδιότητες όλων των μελετηθέντων ανθρακικών πετρωμάτων. Σε αυτόν απεικονίζεται: το μέγεθος κόκκων, ο τύπος του μελετηθέντος πετρώματος (ασβεστόλιθος ή μάρμαρο), ιστολογική περιγραφή, ο χημισμός του αρχικού πετρώματος, όπως εκφράζεται από τις περιεκτικότητες σε CaO και MgO, με την αντίστοιχη ομαδοποίησή του σε τρεις ομάδες πετρωμάτων (I, II και III), το ορυκτολογικό περιεχόμενο (αρχικού πετρώματος και αδιάλυτου υπολείμματος), το ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος και οργανικού υλικού στο αρχικό πέτρωμα, και το ειδικό βάρος.

Πίνακας 9.9. Συνοπτικός πίνακας ιδιοτήτων των μελετηθέντων ανθρακικών πετρωμάτων.

Δείγμα	Μέσο Μέγεθος (σε mm)	Μέγιστο Μέγεθος (σε mm)	Τύπος	Ιστός	Χημική σύσταση /Ομαδοποίηση	Ορυκτολογικό περιεχόμενο ασβεστόλιθου*/Α.Υ.**	Α.Υ. (%) /Οργανικό περιεχόμενο (%)	Ειδικό βάρος (σε g/cm ³)
L1 (7) ⁺	0.42-0.55	0.7-1.0	Δολομιτικό μάρμαρο	Μεσοκρυσταλλικό δολομιτικό μάρμαρο αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους έως υπιδιόμορφους κρυστάλλους δολομίτη.	Ομάδα III Χαμηλή σε CaO (30.96) ⁺⁺ Υψηλή σε MgO (21.48)	Dol-99%/Qtz-54% Cal-1%/Ms-32% Chl-13% Hem-1%	0.183/0.050	2.840
L2 (10)	1.08-1.29	2.1-2.2	Ασβεστίτικο ή μάρμαρο	Αδροκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη. Υπάρχει σχετικά υψηλός δείκτης ομοιογένειας των κρυστάλλων.	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (55.45) Χαμηλή σε MgO (0.82)	Cal-79%/Chl-30% Dol-20% Ms-36% Ap-1%/Qtz-3% Ab-22%	0.068/0.090	2.710
L3 (7)	0.01-0.015	0.016-0.018	Δολομιτικός ασβεστόλιθος	Ανακρυσταλλωμένος δολομιτικός ασβεστόλιθος με σχετικά ομοιογενή χαρακτήρα. Διαφορικά ανεπτυγμένοι ανεδρικοί έως ευεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη και δολομίτη.	Ομάδα II Ενδιάμεση σε CaO (45,53) Ενδιάμεση σε MgO (8,61)	Cal-100%/Chl-11% Ms-80% Cal-9%	0.230/0.314	2.811
L4 (7)	0.003-0.005	0.005-0.008	Ασβεστόλιθος	Εξαιρετικά λεπτόκοκκο πέτρωμα αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους-ανεδρικούς κρυστάλλους ασβεστίτη.	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (54.39) Χαμηλή σε MgO (0.58)	Cal-99%/Chl-46% Dol-1%/Qtz-4% Dol-6% Chr-8% Ol-32% Άλλα:<4%	0.301/0.154	2.699
L5 (7)	0.005-0.007	0.010-0.011	Ασβεστόλιθος	Λεπτόκοκκο πέτρωμα αποτελούμενο από αλλοτριόμορφους-ανεδρικούς κρυστάλλους ασβεστίτη.	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (56.49) Χαμηλή σε MgO (0.29)	Cal-100%/	0.174/0.051	2.703
L6 (10)	0.14-0.19	0.42-0.52	Ασβεστίτικο ή μάρμαρο	Μεσοκρυσταλλικό μάρμαρο αποτελούμενο εξολοκλήρου από αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ασβεστίτη.	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (55.72) Χαμηλή σε MgO (0.69)	Cal-96%/Ms-27% Dol-4%/Chl-14% Dol-46% Tr-12%	0,094/0,110	2.708
L7 (10)	0.21-0.24	0.25-0.33	Δολομιτικό μάρμαρο	Δολομιτικός ασβεστόλιθος αποτελούμενος από ιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους δολομίτη.	Ομάδα III Χαμηλή σε CaO (33.39) Υψηλή σε MgO (19.24)	Dol-80%/Ms-37% Cal-20%/Chl-6% Dol-25% Cal-6% Qtz-5% En-17% Άλλα:<4%	0.112/0.051	2.830
L8	<0.001	<0.001	Ασβεστόλιθος	Λεπτοκρυσταλλικός ασβεστόλιθος αποτελούμενος από απολιθώματα και φακοειδείς σχηματισμούς που έχουν πληρωθεί δευτερογενώς από υλικό	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (53,96) Χαμηλή σε MgO (0,65)	Cal-99%/Ms-90% Dol-1%/Dol-10%	0.352/0.356	2.707
L9 (7)	0.005-0.007	0.008-0.012	Δολομιτικός ασβεστόλιθος	Λεπτόκοκκος δολομιτικός ασβεστόλιθος. Προσανατολισμός υπιδιόμορφων κρυστάλλων ασβεστίτη που εκφράζουν μία σχετικώς καλά ανεπτυγμένη στρώση.	Ομάδα II Ενδιάμεση σε CaO (44.83) Ενδιάμεση σε MgO (9.25)	Dol-84%/Ms-47% Cal-16%/Chl-53%	0.433/0.258	2.814
L10 (10)	0.11-0.16	0.14-0.26	Ασβεστόλιθος	Μικροκρυσταλλική κύρια μάζα που διαπερνάται από φλέβες ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη είναι ιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι. Σαφέστατη ετερογένεια στο μέγεθος των κόκκων.	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (54.52) Χαμηλή σε MgO (1.42)	Cal-99%/Ms-95% Dol-1%/Άλλα:<5%	0.114/0.192	2.798
L11 (8)	0.11-0.18	0.14-0.26	Ασβεστίτικο ή μάρμαρο	Ιδιόμορφοι έως υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι ασβεστίτη.	Ομάδα I Υψηλή σε CaO (55.99) Χαμηλή σε MgO (0.66)	Cal-100%/Ms-95% Άλλα:<5%	0.122/0.110	2.707

*: Ορυκτολογικό περιεχόμενο ασβεστόλιθου σε %. Απεικονίζεται με μαύρα τονισμένα γράμματα.

** : Αδιάλυτο υπόλειμμα

+ : Ο αριθμός στην παρένθεση εκφράζει τον αριθμό των κόκκων που μετρήθηκαν

++ : Ο αριθμός στην παρένθεση εκφράζει το ποσοστό του αντίστοιχου οξειδίου σε % κ.β.

Κεφ. 10

ΈΨΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΣΒΕΣΤΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διεργασία έψησης των ανθρακικών πετρωμάτων. Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός της απώλειας βάρους των υλικών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης, αποτελώντας ένα πρόδρομο κριτήριο ελέγχου της δραστηριότητας των υπό μελέτη δειγμάτων. Ειδικότερα, ακολουθούν οι συνθήκες έψησης και τα κριτήρια που τέθηκαν κατά την επιλογή τους. Επιπλέον, περιγράφεται η πειραματική διεργασία της ασβεστοποίησης. Τέλος δίνονται τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους για τις τρεις επιλεχθείσες θερμοκρασίες έψησης (900, 1050 και 1200 °C).

10.1 Συνθήκες έψησης – Κριτήρια

Η έψηση των ανθρακικών πετρωμάτων έγινε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 900, 1050 και 1200 °C. Τα κριτήρια επιλογής των τριών θερμοκρασιών έψησης ήταν τα ακόλουθα: (α) η ελάχιστη θερμοκρασία επιλογής έπρεπε να ήταν μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία διάσπασης των ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτης, δολομίτης), (β) σύμφωνα με προηγούμενα πειραματικά δεδομένα από τον Λεοντακιανάκο (2006), Baziotis et al. (2011), η βέλτιστη θερμοκρασία έψησης ήταν εκείνη των 1050 °C και (γ) η θερμοκρασία των 1200 °C επελέγη καθώς έχει παρατηθεί από τους ίδιους συγγραφείς φαινόμενο της υπερέψησης (Potgieter et al. 2002b). Το τελευταίο μελετάται σε αντιπαραβολή με τη θερμοκρασία των 1050 °C ώστε να τεκμηριωθεί η καλύτερη σχέση ποιότητας/θερμοκρασίας έψησης του υλικού. Το πρώτο κριτήριο ικανοποιείται αφού η θερμοκρασία διάσπασης του ασβεστίτη είναι στη περιοχή των 700-800 °C, ενώ του δολομίτη εκκινεί από την περιοχή >650 °C (Sawada et al. 1978). Επιπλέον, καθώς ένα πέτρωμα διαθέτει ένα συγκεκριμένο όγκο και αποτελείται από ένα σύνολο διαφορετικών ορυκτών, ως αποτέλεσμα είναι να παρουσιάζει λόγω της κακής θερμικής αγωγιμότητας, υστέρηση όσον αφορά τη μετάδοση της θερμότητας από το εξωτερικό σε εσωτερικότερα τμήματα. Η συνεχής επιπρόσθετη θερμική ροή ικανοποιείται από τη διάρκεια έψησης των 2 ωρών. Το τελευταίο είναι σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα που έχουν ήδη δημοσιευθεί (Campbell et al. 1998, Leontakianakos et al. 2010a,b, Baziotis et al. 2011).

Οι χρόνοι παραμονής σε κάθε θερμοκρασία ήταν 2 ώρες (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. Διατηρήθηκε σταθερό το μέγεθος των θραυσμάτων και ο χρόνος έψησης. Για την πειραματική ασβεστοποίηση των ανθρακικών θραυσμάτων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα 1.6 – 2.0 cm καθώς και υλικό μικρότερο των 3.0 mm και ένα μεγάλο θραύσμα μόνο για το ασβεστόλιθο L8. Οι τρεις τελευταίες στήλες του πίνακα 10.1 αναφέρονται στον κωδικό μετά την έψηση στις επιμέρους θερμοκρασίες. Τέλος στον πίνακα 10.2 αναφέρονται οι αντίστοιχοι κωδικοί μετά την έψηση των κλασμάτων του L8.

Πίνακας 10.1: Κωδικοί χρησιμοποιηθέντων δειγμάτων έπειτα από την έψηση τους

Κωδικός δείγματος (1.6 – 2.0 cm)	Κωδικός δείγματος μετά από έψηση στους 900 °C	Κωδικός δείγματος μετά από έψηση στους 1050 °C	Κωδικός δείγματος μετά από έψηση στους 1200 °C
L1	Q1(900)	Q1(1050)	Q1(1200)
L2	Q2(900)	Q2(1050)	Q2(1200)
L3	Q3(900)	Q3(1050)	Q3(1200)
L4	Q4(900)	Q4(1050)	Q4(1200)
L5	Q5(900)	Q5(1050)	Q5(1200)
L6	Q6(900)	Q6(1050)	Q6(1200)
L7	Q7(900)	Q7(1050)	Q7(1200)
L8	Q8(900)	Q8(1050)	Q8(1200)
L9	Q9(900)	Q9(1050)	Q9(1200)
L10	Q10(900)	Q10(1050)	Q10(1200)
L11	Q11(900)	Q11(1050)	Q11(1200)

Πίνακας 10.2: Κωδικοί δείγματος L8 για διαφορετικά αρχικά κλάσματα πετρώματος, μετά από την έψηση του στους 1050 °C

Μέγεθος δείγματος L8	Κωδικός δείγματος L8	Κωδικός δείγματος L8 μετά την έψηση στους 1050 °C
1.6 - 2 cm	L8	Q8(1050)
5 - 6 cm	L8_B	Q8_B(1050)
< 3 mm	L8_S	Q8_S(1050)

10.2 Περιγραφή πειραματικής ασβεστοποίησης

Αρχικά ζυγίζεται ένα χωνευτήριο πλατίνας βάρους W1 (σε γραμμάρια). Μετά τοποθετούνται 300 g ανθρακικού πετρώματος στο χωνευτήριο και ζυγίζεται (βάρος W2). Συνεπώς το βάρος του ασβεστόλιθου είναι (W2 - W1). Τοποθετείται το χωνευτήριο πλατίνας με το ανθρακικό πέτρωμα σε ειδικό εργαστηριακό φούρνο

τύπου Thermawatt ($T_{\max} = 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) για να ξεκινήσει η διαδικασία της έψησης (Εικ. 10.1). Μέσω του λογισμικού του εργαστηριακού φούρνου δημιουργούνται τρία προγράμματα έψησης, ένα για την κάθε θερμοκρασία έψησης (900, 1050 και 1200 $^{\circ}\text{C}$). Το κάθε πρόγραμμα έψησης αποτελείται από τρία στάδια.

Στο πρώτο στάδιο ρυθμίζεται η θερμοκρασία που επιθυμούμε να φθάσει το υλικό π.χ. στους 900 $^{\circ}\text{C}$ και το χρόνο που θα απαιτηθεί. Για τον υπολογισμό του χρόνου που θέλουμε για να φθάσει στη θερμοκρασία στόχο, επιλέγεται για όλα τα δείγματα ένα σταθερός ρυθμός προθέρμανσης 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, θεωρώντας ως αρχική θερμοκρασία τοποθέτησης των δειγμάτων στον φούρνο τους 25 $^{\circ}\text{C}$. Συνεπώς για να φθάσει το υλικό σε θερμοκρασίες 900, 1050 και 1200 $^{\circ}\text{C}$ απαιτείται χρονικό διάστημα 1 h 27.5 min, 1 h 42.5 min και 1 h 57.5 min αντίστοιχα.

Στο δεύτερο στάδιο ρυθμίζεται ο εργαστηριακός φούρνος ώστε να διατηρήσει την θερμοκρασία στόχο σταθερή για χρονικό διάστημα 2 h.

Στο τρίτο στάδιο ανοίγεται ο φούρνος και αποσύρεται το χωνευτήριο πλατίνας που περιέχει τον ασβέστη. Έπειτα, κλείνεται αμέσως και μέσω του λογισμικού του, έχοντας ρυθμίσει ένα σταθερό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας, μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να έχει ψυχθεί και να είναι έτοιμος για την επόμενη έψηση.

Το χωνευτήριο της πλατίνας που περιέχει τον ασβέστη μόλις αποσυρθεί από τον φούρνο είναι ερυθροπυρωμένο. Αφήνεται το χωνευτήριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για πέντε λεπτά, ώστε να ψυχθεί ελεύθερα ο ασβέστης λαμβάνοντας το τελικό 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 (Εικ. 10.2). Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που έχει το δείγμα, αφήνεται ένα μικρό άνοιγμα στο ξηραντήρα ώστε να ψυχθεί ομαλά. Ο χρόνος ψύξης των 45 λεπτών διατηρήθηκε σταθερός για όλα τα πειράματα της ασβεστοποίησης. Στην συνέχεια αποσύρεται η πλατίνα με τον ασβέστη από τον ξηραντήρα και ζυγίζεται. Έστω ότι είναι W_3 το βάρος του χωνευτηρίου και του ασβεστόλιθου μετά από την θέρμανση. Συνεπώς η μείωση του βάρους ($W_2 - W_3$) 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:

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

Τέλος γίνεται μια διόρθωση στην απώλεια βάρους, αφαιρώντας την υγρασία.

Στην πλήρη θερμική διάσπαση καθαρού ασβεστίτη υπάρχει μια θεωρητική απώλεια βάρους με το CO₂ να ισοδυναμεί με 44%. Αυτή καλείται απώλεια πύρωσης. Όταν συνυπάρχει δολομίτης στο πέτρωμα η απώλεια βάρους είναι μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στο ότι το MgCO₃ θα απελευθερώσει 52.2% από το βάρος του υπό τη μορφή αέριου CO₂. Συνεπώς όσο μεγαλύτερη είναι η συμμετοχή του MgCO₃ σε δολομιτικό ή μαγνησιακό ασβεστόλιθο, τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια βάρους.

Μετά την μέτρηση της απώλειας βάρους, αποσύρεται ο ασβέστης από το χωνευτήριο της πλατίνας και τοποθετείται σε ειδική σακούλα η οποία κλείνει αεροστεγώς. Τέλος η σακούλα τοποθετείται σε ξηραντήρα έτσι ώστε να διατηρήσει τα ασβεστοποιημένα δοκίμια (Εικ. 10.3). Γενικά για την διατήρηση των εργαστηριακών ασβεστών υπάρχουν αφυγραντές που διατηρούν συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας (Καντηράνης 2001). Σύμφωνα με τους Dheilly et al. (1998) οι ιδανικές συνθήκες διατήρησης της ασβέστου σε βιομηχανική κλίμακα είναι: σχετική υγρασία μέχρι 30%, θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 40 °C και χρόνος αποθήκευσης λιγότερος από 10 ημέρες.



Εικόνα 10.1: Φούρνος Thermawatt.



Εικόνα 10.2: Εισαγωγή των δειγμάτων στο φούρνο (χωνευτήριο πλατίνας με ανθρακικό πέτρωμα).



Εικόνα 10.3: Διατήρηση των ασβεστοποιημένων δοκιμίων σε ξηραντήρα.

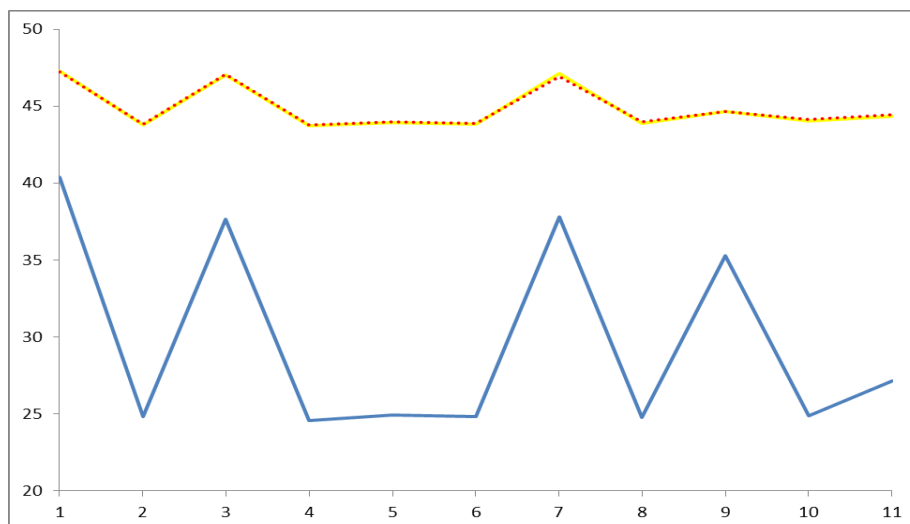
10.3 Αποτελέσματα και παρατηρήσεις.

Τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους για τα έντεκα (11) δείγματα της παρούσης μελέτης δίνονται στον πίνακα 10.3.

Πίνακας 10.3: Απώλεια βάρους (% κ.β.) ανθρακικών πετρωμάτων στις τρεις θερμοκρασίες έψησης.

Δείγμα	Έψηση στους 900 °C	Έψηση στους 1050 °C	Έψηση στους 1200 °C
L1	40.36	47.27	47.23
L2	24.82	43.77	43.84
L3	37.65	47.02	47.09
L4	24.58	43.71	43.79
L5	24.92	43.94	43.99
L6	24.8	43.81	43.89
L7	37.79	47.13	46.93
L8	24.75	43.89	43.96
L9	35.26	44.63	44.64
L10	24.89	44.05	44.11
L11	27.18	44.35	44.44

Η προβολή της απώλειας βάρους όλων των δειγμάτων της παρούσης μελέτης για τις τρεις θερμοκρασίες απεικονίζεται στο διάγραμμα 10.1. Παρατηρείται ότι στη θερμοκρασία των 900 °C, η απώλεια βάρους είναι στο χαμηλότερη τιμή και κυμαίνεται από 24.58 - 40.36 % κ.β. ενώ στις θερμοκρασίες των 1050 και 1200 °C, κυμαίνεται από 43.71 - 47.27 % κ.β. και 43.79 - 47.23 % κ.β., αντίστοιχα. Το μεγάλο εύρος στη θερμοκρασία των 900 °C οφείλεται κυρίως σε διαφορές της αρχικής θερμανθείσας πρώτης ύλης. Αντίθετα, στις υψηλές θερμοκρασίες, οι απώλειες βάρους είναι σχεδόν ίδιες για τα αντίστοιχα δείγματα γεγονός που δείχνει ότι έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία έψησης.



Σχήμα 10.1: Διάγραμμα συσχέτισης μελετηθέντων δειγμάτων σε σχέση με την απώλεια βάρους. Στον οριζόντιο άξονα προβάλλονται τα διαφορετικά δείγματα L1-L11 ως αριθμοί 1-11. Οι τρεις θερμοκρασίες απεικονίζονται με γραμμές διαφορετικού χρώματος. Ειδικότερα αυτή των 900 °C με μπλε συνεχή γραμμή, των 1050 °C με κίτρινη συνεχή γραμμή και των 1200 °C με κόκκινη στικτή γραμμή.

Τέλος, συγκρίνοντας τα δύο δοκίμια διαφορετικού μεγέθους για το δείγμα L8 στους 1050 °C, προκύπτει αμελητέα διαφορά στην απώλεια βάρους (Πιν. 10.4). Υπενθυμίζεται ότι η αντίστοιχη απώλεια βάρους του L8 ήταν 43.89 %κ.β.

Πίνακας 10.4: Απώλεια βάρους ασβεστολίθου Q8 στους 1050 °C για δύο διαφορετικά κλάσματα υλικού.

Δείγμα	Απώλειας βάρους (% κ.β.)
Έψηση στους 1050 °C	
L8_S	43.88
L8_B	43.82

Κεφ. 11

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΣΒΗΣΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε αναλυτικά τον χαρακτηρισμό των προϊόντων της έψησης των ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστιτικός – quicklime ή δολομιτικός ασβέστης). Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο είναι: χημική ανάλυση, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, διαθέσιμος ασβέστης, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, φασματοσκοπία Raman, θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DSC και την ποροσιμετρία αζώτου.

11.1 Χημική ανάλυση

Με βάση το περιεχόμενο σε CaO διακρίνουμε τρεις ομάδες ασβεστών, όμοιες με αυτές που τέθηκαν στο κεφάλαιο 9 για τα ανθρακικά πετρώματα. Ειδικότερα έχουμε: την ομάδα I με τα δείγματα Q2, Q4, Q5, Q6, Q8, Q10 και Q11 που παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές CaO, (2) την ομάδα II με τα δείγματα Q3 και Q9 που παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές CaO και (3) την ομάδα III με τα δείγματα Q1 και Q7 που παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές CaO. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα Q2 που τίθεται στην ομάδα II και το δείγμα Q9 που τίθεται στην ομάδα I, για θερμοκρασία έψησης 900 °C. Ακολουθεί πίνακας με τις χημικές αναλύσεις των ασβεστών στις τρεις θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 11.1: Χημικές αναλύσεις ασβέστη για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης 900, 1050 και 1200 °C.

900 °C											
Δείγμα	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11
SiO ₂	0.56	0.31	0.41	1.88	0.18	0.41	0.4	2.73	0.89	0.46	0.08
Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.13	0.17	0.03	0.11	0.08	0.84	0.37	0.11	0.02
F ₂ O ₃	0.14	-	-	0.14	-	-	-	0.26	0.25	-	-
MgO	37.78	1.24	15.05	0.90	0.45	1.07	35.23	1.01	16.04	2.23	0.99
CaO	54.45	84.25	79.58	84.54	86.89	85.83	61.14	83.67	77.75	85.71	84.61
Na ₂ O	0.03	0.13	0.07	0.03	-	-	0.17	0.08	-	0.06	-
K ₂ O	-	-	-	0.03	-	0.03	-	0.31	0.11	0.03	-
LOI	7.00	14.02	4.78	12.31	12.47	12.57	2.99	11.1	4.59	11.4	14.31
CO ₂	0.87	8.39	3.74	8.85	8.98	8.68	1.24	8.72	3.52	7.37	8.76
SO ₃	κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας										
1050 °C											
Δείγμα	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11
SiO ₂	0.55	0.34	0.41	2.02	0.18	0.44	0.41	3.04	0.90	0.51	0.08
Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.13	0.18	0.03	0.12	0.07	0.93	0.38	0.12	0.02
F ₂ O ₃	0.14	-	-	0.15	-	-	-	0.29	0.25	-	-
MgO	37.16	1.34	15.19	0.97	0.48	1.15	35.49	1.12	16.18	2.48	1.07
CaO	53.56	90.88	80.36	91.15	93.98	92.50	61.59	93.06	78.43	95.12	91.41
Na ₂ O	0.03	0.14	0.08	0.03	-	-	0.17	0.09	-	0.07	-
K ₂ O	-	-	-	0.03	-	0.03	-	0.34	0.11	0.04	-
LOI	8.52	7.25	3.84	5.45	5.33	5.77	2.27	1.13	3.76	1.67	7.42
CO ₂	0.95	0.57	0.35	0.58	0.63	0.46	0.81	0.48	0.29	0.32	0.51
SO ₃	κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας										

1200 °C											
Δείγμα	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11
SiO ₂	0.56	0.34	0.41	2.02	0.19	0.44	0.41	3.03	0.90	0.52	0.08
Al ₂ O ₃	0.04	0.05	0.13	0.18	0.03	0.12	0.07	0.94	0.38	0.12	0.02
F ₂ O ₃	0.14	-	-	0.15	-	-	-	0.28	0.25	-	-
MgO	38.00	1.33	15.18	0.96	0.48	1.14	35.47	1.13	16.16	2.49	1.06
CaO	54.78	90.20	80.26	90.54	93.17	91.93	61.56	93.24	78.33	95.45	90.75
Na ₂ O	0.04	0.13	0.08	0.03	-	-	0.17	0.09	-	0.07	-
K ₂ O	-	-	-	0.03	-	0.03	-	0.35	0.11	0.04	-
LOI	6.44	7.95	3.96	6.09	6.14	6.36	2.33	0.94	3.88	1.33	8.09
CO ₂	1.23	0.68	0.38	0.31	0.36	0.12	0.8	0.18	0.33	0.26	0.23
SO ₃	κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας										

Η μελέτη των αναλύσεων του ασβέστη έδειξε ότι η ομάδα I έχει αρκετά μεγάλο ποσοστό CO₂ που κυμαίνεται από 6.2-30.0 % κ.β. για τη θερμοκρασία των 900 °C. Η ομάδα II, έχει τιμές CO₂ που κυμαίνονται από 11.2-19.4 % κ.β., ενώ η ομάδα III, διατηρεί έχει CO₂ που κυμαίνεται από 0.87-1.24% κ.β. Το αποτέλεσμα της ύπαρξης CO₂ αποδίδεται στην παρουσία ασβεστίτη εξαιτίας της ατελούς διάσπασής του κατά την ασβεστοποίηση, και είναι σύμφωνο με το αντίστοιχο αποτέλεσμα που προέκυψε από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X (βλ. Επόμενη Παράγραφο). Ειδικότερα, για το δείγμα Q8 (πλούσιο σε ασβεστίτη), το ποσοστό του CO₂ αντιστοιχεί σε ποσοστό ασβεστίτη που φθάνει το 19.8% κ.β., 11.1% κ.β. CaO βρίσκεται δεσμευμένο στη δομή του ανθρακικού. Αντίστοιχα, για το δείγμα του πλούσιου σε Mg ασβέστη Q7₉₀₀ μόλις το 1.35 % κ.β. από το συνολικό CaO/MgO βρίσκεται δεσμευμένο σε ανθρακική ένωση.

Στη θερμοκρασία έψησης των 1050 °C, μειώνεται δραστικά το CO₂, και η μέγιστή του τιμή παρατηρείται στο δείγμα Q9 (ομάδα II) που φθάνει το 3.7 % κ.β. Οι χαμηλές περιεκτικότητες σε CO₂ αποδίδονται στην ολοκληρωτική διάσπαση των ανθρακικών κατά τη διεργασία ασβεστοποίησης. Αντίθετα, στη θερμοκρασία έψησης των 1200 °C, οι τιμές CO₂, κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις αντίστοιχες των 1050 °C και κυμαίνονται από 3.1-6.5 % κ.β. (ομάδα I), 5.1-6.5 % κ.β. (ομάδα II) και 9.4-11.0 % κ.β. (ομάδα III). Τις υψηλότερες τιμές τις εμφανίζει η ομάδα που είναι πλούσια σε δολομίτη, γεγονός που οφείλεται στην ευκολότερη υπερέψηση του υλικού σε αυξημένη θερμοκρασία.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τιμές απώλειας πύρωσης παραμένουν πάντα υψηλότερες σε σχέση με το απομένον CO₂. Αυτό οφείλεται πιθανώς σε μηχανισμό ενυδάτωσης της επιφάνειας κι ο οποίος λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

Τα δείγματα ασβέστη που είναι πλούσια σε CaO, εμφανίζουν υψηλή καθαρότητα σε σχέση με την απουσία ανθρακικού, σε θερμοκρασίες έψησης μεγαλύτερες από εκείνη των 1050 °C. Επίσης, στα δείγματα Q4 και Q8, το περιεχόμενο σε πυριτικά είναι υψηλό, γεγονός που δυνητικά επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού (πχ. δραστηκότητα). Επιπρόσθετα, η έψηση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από εκείνες των 1050°C πιθανώς οδηγεί στο σχηματισμό άμορφων πυριτικών ορυκτών ή και κρυστάλλωση CaSiO₄.

Οι προαναφερθείσες περιπτώσεις, είναι σύμφωνες με χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας (βλ. Παράγραφο 11.7 και Πίνακα 11.5). Αντίθετα, όλα τα υπόλοιπα δείγματα, περιέχουν μικρότερο ποσοστό πυριτικών και άλλων οξειδίων, μηδενικό CO₂ από τη θερμοκρασία των 900 °C, διατηρώντας υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας (βλ. ενότητα 11.7 και Πίνακα 11.5).

11.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

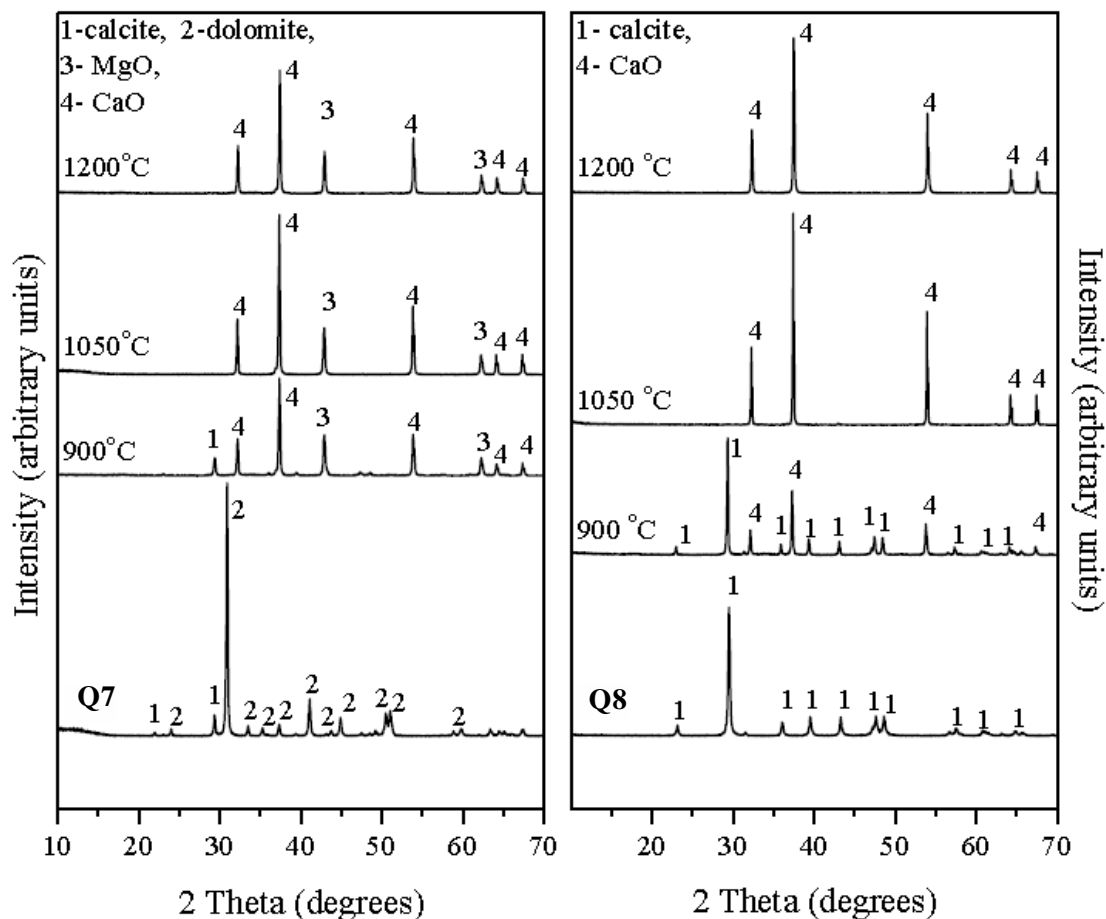
Τα δείγματα ασβέστη, από κάθε θερμοκρασία έψησης (900, 1050 και 1200°C) κονιοποιήθηκαν και αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-X. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α (Σχ. 23-55). Ωστόσο, εδώ παρουσιάζουμε ένα παράδειγμα αξιολόγησης των δειγμάτων Q7 και Q8 (Σχ. 11.1).

Η μελέτη των διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας των ψημένων δειγμάτων δείχνει ξεκάθαρα το μετασχηματισμό του αρχικού ασβεστίτη και δολομίτη σε CaO και MgO με αύξηση της θερμοκρασίας.

Το δείγμα Q7₉₀₀ διατηρεί περιορισμένο ποσοστό ασβεστίτη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα δείγματα Q7₁₀₅₀ και Q7₁₂₀₀ εμφανίζουν μόνο CaO και MgO σε αναλογία 75:25. Η αναλογία αυτή είναι σε συμφωνία με την αντίστοιχη χημική ανάλυση του υλικού. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η απουσία δολομίτη από το δείγμα που ψήθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία (Q7₉₀₀). Πράγματι, σύμφωνα με τους Rodriguez-Navarro et al. (2009, 2012), στους 750°C, ο δολομίτης διασπάται σε ασβεστίτη και MgO. Η παρουσία του ασβεστίτη και MgO επιβεβαιώνεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης, 3.0334 και 2.4993 Å αντίστοιχα. Το στάδιο αυτό αποτελεί το πρώτο στάδιο διάσπασης του δολομίτη (McCaughey & Johnson 1991).

Το δείγμα Q8₉₀₀ περιέχει αρκετά υψηλό ποσοστό CaCO₃ εξαιτίας του άψητου αρχικού υλικού. Το τελευταίο δείχνει ότι η διαδικασία της ασβεστοποίησης δεν έχει

ολοκληρωθεί. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα δείγματα Q8₁₀₅₀ και Q8₁₂₀₀, περιέχουν μόνο τη φάση CaO όπως εκφράζεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές σε γωνίες ~32.3°, ~37.5° και ~54.0° 2θ.



Σχήμα 11.1: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X για τα δείγματα L7 (αριστερά) και L8 (δεξιά) και οι αντίστοιχοι ασβέστες που προέκυψαν έπειτα από την έψησή τους στις θερμοκρασίες των 900, 1050 και 1200 °C.

Περαιτέρω, διακρίναμε και αξιολογήσαμε τα δείγματα ασβέστη που ψήθηκαν στους 1050°C έγινε με βάση τη χημική σύσταση του ασβεστολίθου. Αποτέλεσμα ήταν η επακόλουθη ομαδοποίηση τους σε τρεις κατηγορίες (ομάδα I, II, III):

Ομάδα I-υψηλή σε Ca (Δείγματα 2, 4, 5, 6, 8, 10, 11): Το δείγμα ασβέστη (Q2) που προέκυψε κατά την έψηση του αρχικού ασβεστιτικού μαρμάρου (L2) στους 1050 °C αποτελείται κυρίως από CaO (κύριο peak στις ~37.5° 2θ), κι ελάχιστη ποσότητα MgO. Η ημι-ποσοτική εκτίμηση έδειξε ότι κατά περίπου 99% αποτελείται από CaO και μόλις 1% MgO. Όμοια με το προηγούμενο ασβέστη, έτσι κι τα δείγματα ασβέστη Q4, Q5, Q8, Q11 αποτελούνται από καθαρό CaO που ξεπερνά το 99%. Το δείγμα ασβέστη Q6 που προέκυψε από το ψήσιμο του ασβεστιτικού μαρμάρου (L6)

παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλό ποσοστό της ορυκτολογικής φάσης πορτλαντίτη $[Ca(OH)_2]$ η οποία αποδίδεται στην ενυδάτωση του αρχικού ψηθέντος δείγματος ασβέστη. Η εκτίμηση του CaO , λαμβάνοντας υπόψιν και το CaO που είναι δεσμευσμένο στη φάση $Ca(OH)_2$ φθάνει το 99%. Το δείγμα ασβέστη (Q10) που προέκυψε κατά την έψηση του αρχικού ασβεστόλιθου (L10) στους $1050^{\circ}C$ αποτελείται κυρίως από CaO της τάξης του 50%, και μικρή ποσότητα MgO που αγγίζει το 5%.

Ομάδα II-ενδιάμεση σε Mg (Δείγματα 3, 9): Το δείγμα ασβέστη (Q3) που προέκυψε κατά την έψηση του αρχικού δολομιτικού ασβεστόλιθου (L3) στους $1050^{\circ}C$ αποτελείται κυρίως από CaO κατά περίπου 80% και 20% MgO . Είναι χαρακτηριστική η ανάπτυξη της ορυκτολογικής φάσης $Ca(OH)_2$ η οποία αποδίδεται στην ενυδάτωση του αρχικού ψηθέντος δείγματος ασβέστη.

Το δείγμα ασβέστη (Q9) που προέκυψε κατά την έψηση του αρχικού δολομιτικού ασβεστόλιθου (L9) στους $1050^{\circ}C$ αποτελείται κυρίως από CaO που φθάνει το 90%, και ποσότητα MgO που αγγίζει το 10%. Δεν παρατηρείται ανάπτυξη της ορυκτολογικής φάσης της $Ca(OH)_2$.

Ομάδα III-υψηλή σε Mg (Δείγματα 1, 7): Το δείγμα ασβέστη (Q1) που προέκυψε κατά την έψηση του αρχικού δολομιτικού μαρμάρου (L1) στους $1050^{\circ}C$ αποτελείται κυρίως από MgO , κι ελάχιστη ποσότητα CaO . Είναι χαρακτηριστική η ανάπτυξη της ορυκτολογικής φάσης $Ca(OH)_2$ η οποία αποδίδεται στην ενυδάτωση του αρχικού ψηθέντος δείγματος ασβέστη.

Το δείγμα ασβέστη (Q7) που προέκυψε κατά την έψηση του αρχικού ασβεστικού δολομιτικού μαρμάρου (L7) στους $1050^{\circ}C$ αποτελείται κυρίως από CaO , και μικρή ποσότητα MgO . Η ανάπτυξη της ορυκτολογικής φάσης $Ca(OH)_2$ είναι σε αμελητέα επίπεδα.

Πίνακας 11.2: Ποσοστό CaO, MgO όπως προέκυψε από την εκτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων του ασβέστη που ψήθηκαν στη θερμοκρασία των 1050⁰C.

Δείγμα	Q1 ⁺	Q2 [*]	Q3 ^{**}	Q4 [*]	Q5 [*]	Q6 [*]
CaO	55%	99%	80%	99%	99%	99%
MgO	45%	1%	20%	<1%	<1%	<1%
Δείγμα	Q7 ⁺	Q8 [*]	Q9 ^{**}	Q10 [*]	Q11 [*]	
CaO	63%	99%	90%	95%	99%	
MgO	37%	<1%	10%	5%	<1%	
*: Ομάδα I, **: Ομάδα II, +: Ομάδα III						

11.3 Διαθέσιμο CaO

Ένας από τους παράγοντες που προσδιορίζουν την ποιότητα του ασβέστη αποτελεί το ποσοστό του διαθέσιμου CaO. Στην πραγματικότητα αποτελεί το πραγματικό χημικό CaO που συμμετέχει στις αντιδράσεις. Ο καθαρός άσβηστος ασβέστης θεωρητικά αποτελείται από 100% διαθέσιμο CaO. Σε καθαρή υδράσβεστο το CaO συμμετέχει σε ποσοστό 75.56%. Αντίθετα, η χημική ποιότητα καθορίζεται κατεξοχήν από το συνολικό περιεχόμενο σε CaO+MgO, καθώς επίσης τα άλλα συστατικά όπως SO₃, CO₂.

Στη παρούσα μελέτη, το διαθέσιμο περιεχόμενο (μη δεσμευμένο) CaO και Ca(OH)₂ διαφέρει με τη θερμοκρασία έψησης καθώς επίσης με τη φύση του αρχικού ακατέργαστου υλικού (υλικό πλούσιο σε δολομίτη ή ασβεστίτη). Τα αποτελέσματα της μελέτης συνοψίζονται στον πίνακα 11.3. Οι χαμηλότερες τιμές αναμένονται στα δείγματα Q7 λόγω της δολομιτικής τους προέλευσης. Επίσης, η βέλτιστη διαθεσιμότητα σε CaO συναντάται στη θερμοκρασία των 1050 ⁰C. Στη θερμοκρασία των 1200 ⁰C, σε συνθήκες δημιουργίας υπερέψησης (hard-burn), το διαθέσιμο CaO είναι πρακτικά σταθερό. Εν συνεχεία, κανονικοποιήσαμε τις τιμές του διαθέσιμου CaO σε σχέση με το συνολικό περιεχόμενο σε CaO, και για τα δείγματα Q7 προέκυψε διαθέσιμο CaO που ξεπερνούσε το 90% του περιεχόμενου CaO.

Στα δείγματα ασβέστη που προέρχονται από τα πλούσια σε ασβεστίτη ακατέργαστα υλικά, η έψηση στη θερμοκρασία των 900 ⁰C, έδειξε ότι το περιεχόμενο σε διαθέσιμο CaO είναι το ελάχιστο μεταξύ των μελετηθέντων δειγμάτων. Το τελευταίο ήταν αναμενόμενο καθώς τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειχναν ποσοστό 11.1% κ.β. του συνολικού CaO να βρίσκεται δεσμευμένο σε ανθρακική ένωση. Περαιτέρω, είναι χαρακτηριστική η συνεχής αύξηση του διαθέσιμου CaO με τη θερμοκρασία έψησης. Η μέγιστη τιμή παρατηρείται στη θερμοκρασία των 1200 ⁰C. Κατά τη διαδικασία κανονικοποίησης των τιμών CaO σε

σχέση με το συνολικό περιεχόμενο αυτού, προέκυψε διαθέσιμο CaO που άγγιξε την τιμή των 78.8%. Το τελευταίο δείχνει μικρότερη κανονικοποιημένη τιμή των ασβεστιτικών σε σχέση με την αντίστοιχη που προέκυψε για τα προερχόμενα από τα δολομιτικά δείγματα.

Τα προηγούμενα, είναι σύμφωνα με τη παράγραφο §4.7.3, EN 459-2:2001, κατά το οποίο, παρά τις συνθήκες υπερέψησης και της αύξησης της πυκνότητας του υλικού, η διαθεσιμότητα του CaO, μεγιστοποιείται στις μέγιστες θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 11.3: Διαθέσιμο CaO των δειγμάτων ασβέστη Q1, Q2, Q7 και Q8, για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (900, 1050 και 1200 °C).

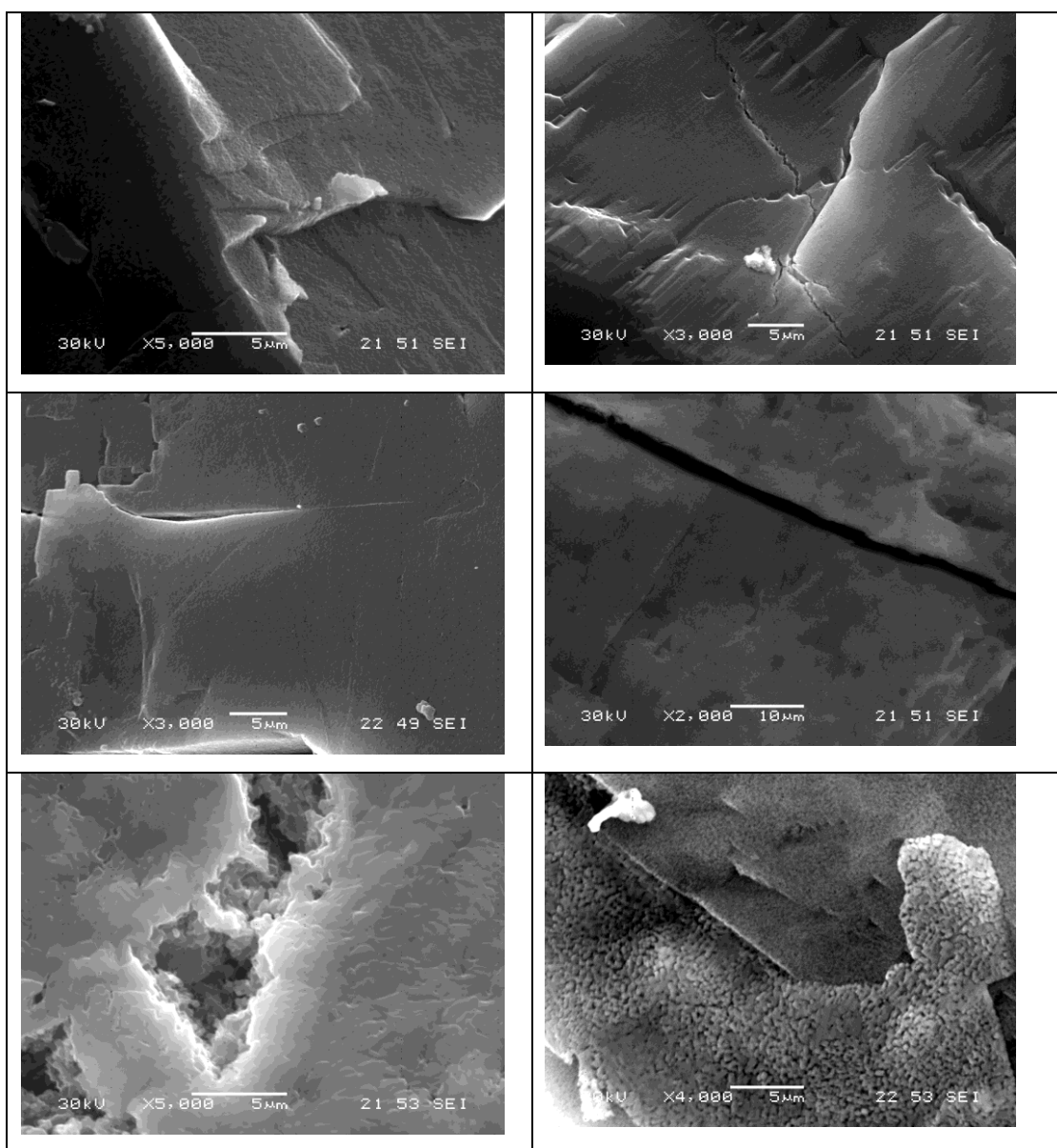
	Q1			Q2			Q7			Q8		
	900 °C	1050 °C	1200 °C	900 °C	1050 °C	1200 °C	900 °C	1050 °C	1200 °C	900 °C	1050 °C	1200 °C
Θερμοκρασία έψησης												
Διαθέσιμο CaO (σε % κ.β.)	48.84	49.11	49.78	53.71	79.37	66.65	44.80	56.75	55.40	36.70	69.28	73.47
Ολικό CaO (σε % κ.β.)	92.23	90.72	92.78	85.49	92.22	91.53	96.4	97.1	97.0	84.7	94.2	94.4
% ολικού CaO ως διαθέσιμο	89.70	91.70	90.87	63.75	87.3	73.9	73.3	92.1	90.0	43.9	74.4	78.8

11.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Οι παρακάτω ιστολογικές παρατηρήσεις βασίζονται στην επισταμένη εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που πραγματοποιήσαμε στα 4 δείγματα ασβέστη (Q1, Q2, Q3 και Q4) που παρήχθησαν στις τρεις θερμοκρασίες 900, 1050 και 1200 °C (Εικ. 11.1-11.4).

Δείγμα Q1:

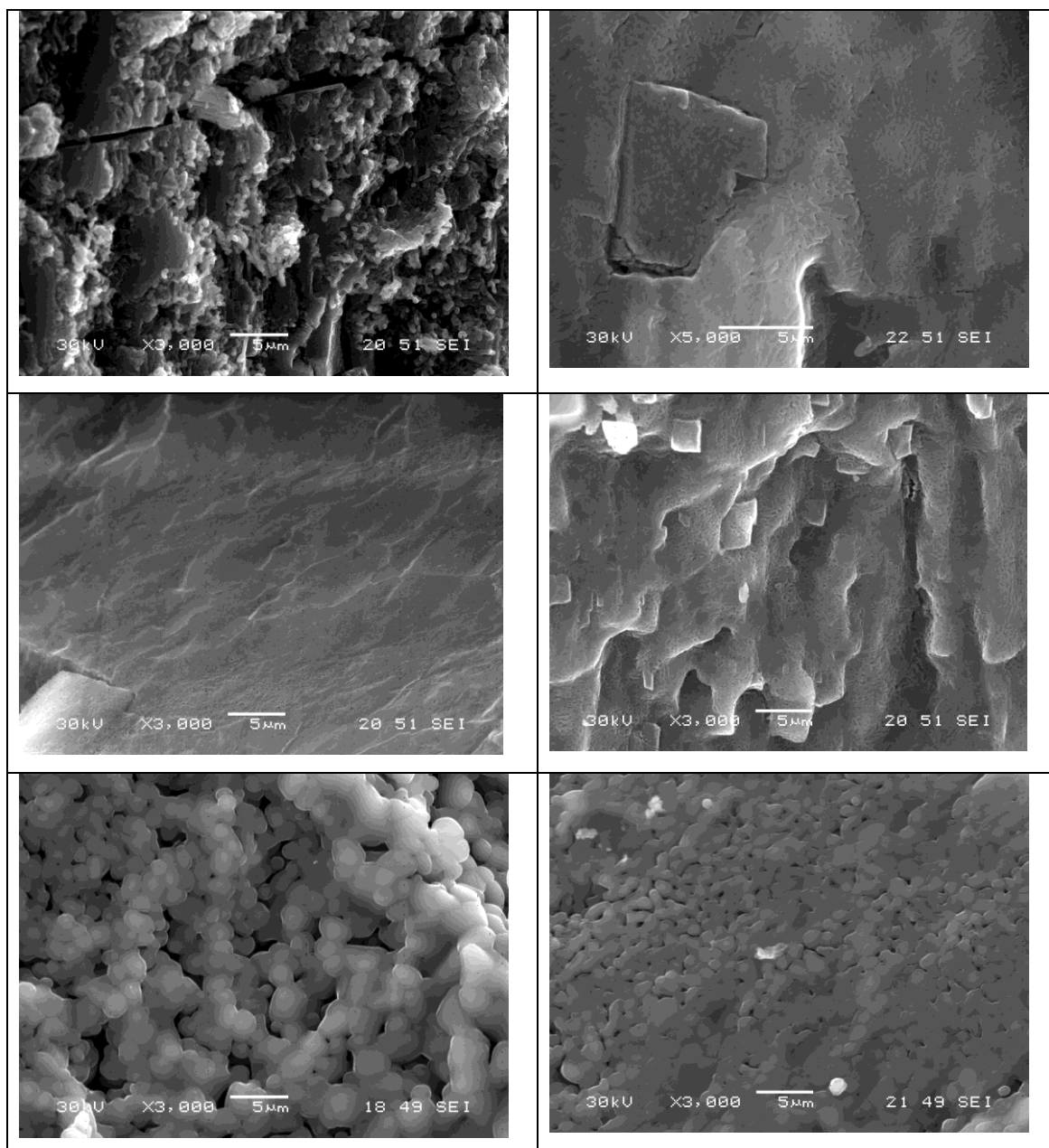
Στη θερμοκρασία των 900 °C δεν έχει προχωρήσει αρκετά η αντίδραση διάσπασης του ανθρακικού υλικού (Εικ. 11.1α,β). Στη θερμοκρασία των 1050 °C το ψημένο υλικό έχει απόλυτη ομοιομορφία χωρίς να διατηρείται αρχικώς ακατέργαστο υλικό (Εικ. 11.1γ,δ). Στη θερμοκρασία των 1200 °C παρατηρείται τοπικά η ανακρυστάλλωση των κόκκων και συσσωμάτωσή τους (Εικ. 11.1ε,στ).



Εικόνα 11.1: Δείγμα Q1: (α), (β) 900°C, (γ), (δ) 1050°C και (ε), (στ) 1200°C.

Δείγμα Q2:

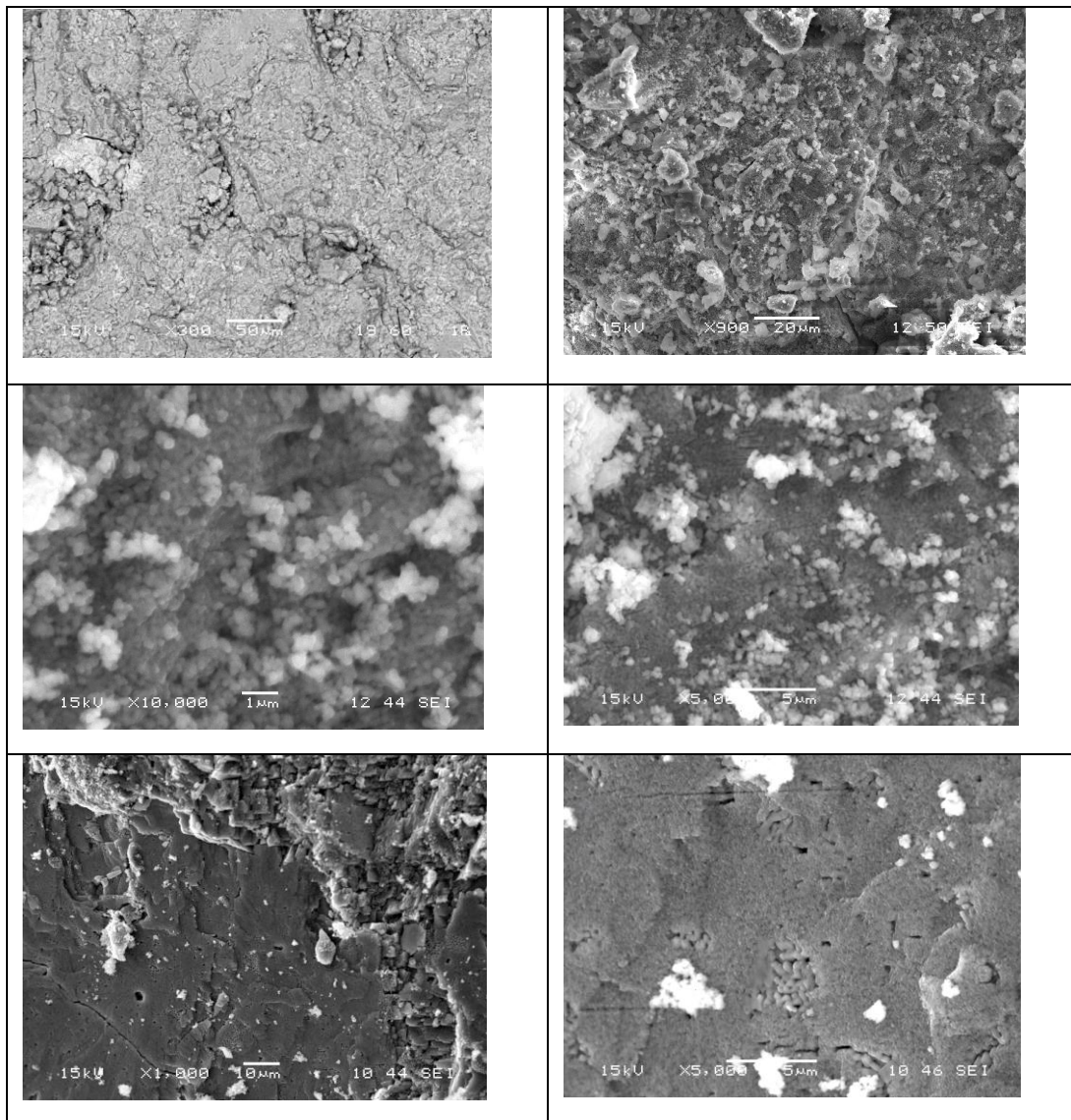
Στη θερμοκρασία των 900⁰C η αντίδραση διάσπασης του ακατέργαστου υλικού δεν φαίνεται να έχει προχωρήσει σε υψηλό επίπεδο. Στη θερμοκρασία των 1050 ⁰C το ψημένο υλικό αποτελείται κατεξοχήν από ομοιόμορφες επιφάνειες. Δεν παρατηρήθηκαν σφαιροειδή σωματίδια ασβέστη και η δομή εμφανίζεται αρκετά συμπαγής. Στη θερμοκρασία των 1200⁰C, φαίνεται η απότομη αύξηση του μεγέθους των κόκκων.



Εικόνα 11.2: Δείγμα Q2: (α), (β) 900⁰C, (γ), (δ) 1050⁰C και (ε), (στ) 1200⁰C.

Δείγμα Q7:

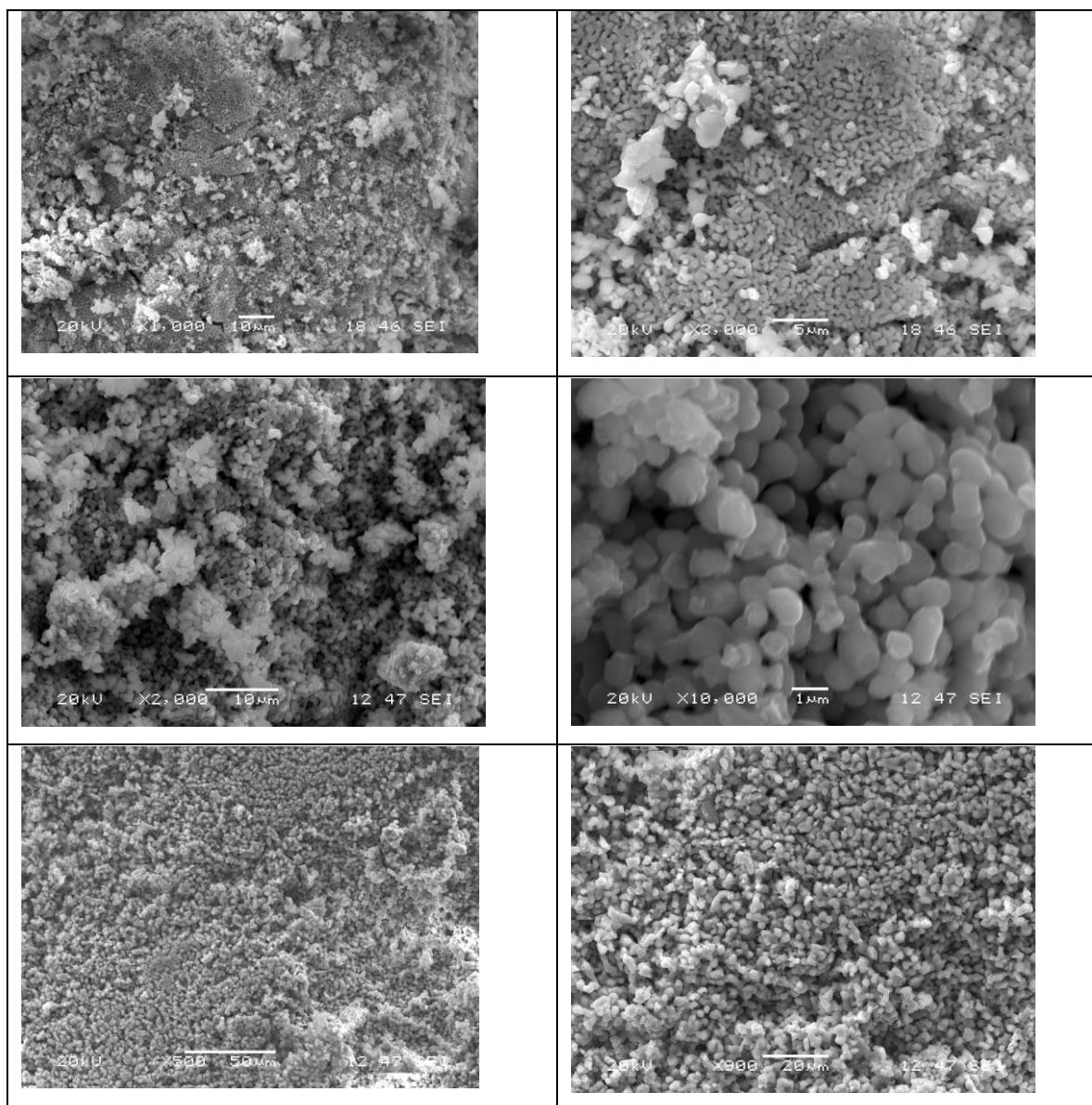
Απεικονίζονται περιοχές άψητου υλικού στη θερμοκρασία των 900 °C (Σχ. 11.3α,β). Στη θερμοκρασία των 1050 °C τον παραγόμενο ασβέστη αποτελούν σφαιροειδή σωματίδια ψημένου υλικού (Σχ. 11γ,δ). Στη θερμοκρασία των 1200 °C ο ασβέστης γίνεται περισσότερο συμπαγής , διατηρώντας ωστόσο μικρά σφαιροειδή σωματίδια δολομίτη με μέγεθος <1μm . Αυτή η δομή του ασβέστη παρουσιάζει απομονωμένες περιοχές ψημένου υλικού που περιβάλλεται από πρώην υπολειμματικού δολομίτη.



Εικόνα 11.3: Δείγμα Q7: (α), (β) 900°C, (γ), (δ) 1050°C και (ε), (στ) 1200°C.

Δείγμα Q8:

Στο δείγμα αυτό η αντίδραση διάσπασης του αρχικώς ακατέργαστου υλικού δε φαίνεται να έχει προχωρήσει αρκετά στη θερμοκρασία των 900 °C. Στη θερμοκρασία των 1050 °C το ψημένο υλικό αποτελείται κατεξοχήν από σφαιρικά σωματίδια. Στο δείγμα αυτό παρατηρείται η πιο πυκνή δομή και μεγάλο μέγεθος κόκκων (Σχ. 11.4γ,δ). Στη θερμοκρασία των 1200 °C, φαίνεται η σταδιακή αύξηση του μεγέθους των κόκκων και η συσσωμάτωση του υλικού (Σχ. 11.4ε,στ).



Εικόνα 11.4: Δείγμα Q8: (α), (β) 900°C, (γ), (δ) 1050°C και (ε), (στ) 1200°C.

Στις εικόνες 11.1 έως και 11.4, δίνονται οι διαδοχικές αλλαγές στη δομή των μελετηθέντων ασβεστών, με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης του υλικού.

Στη θερμοκρασία των 900 °C, τα δείγματα που προέρχονται από ασβεστόλιθο, δείχνουν ότι: το πλούσιο σε δολομίτη (Q7₉₀₀), παρουσιάζει περιοχές άψητου υλικού (Εικ. 11.1 και 11.3). Αντίθετα, στο πλούσιο σε ασβεσίτη δείγμα (Q8₉₀₀), φαίνεται η αντίδραση διάσπαση να μην έχει εξελιχθεί αρκετά (Εικ. 11.2 και 11.4). Από την άλλη, τα δείγματα που προέρχονται από μάρμαρο (Q1₉₀₀ and Q2₉₀₀), παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ομοιογένεια γεγονός που δείχνει ότι η αντίδραση διάσπασης δεν έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό.

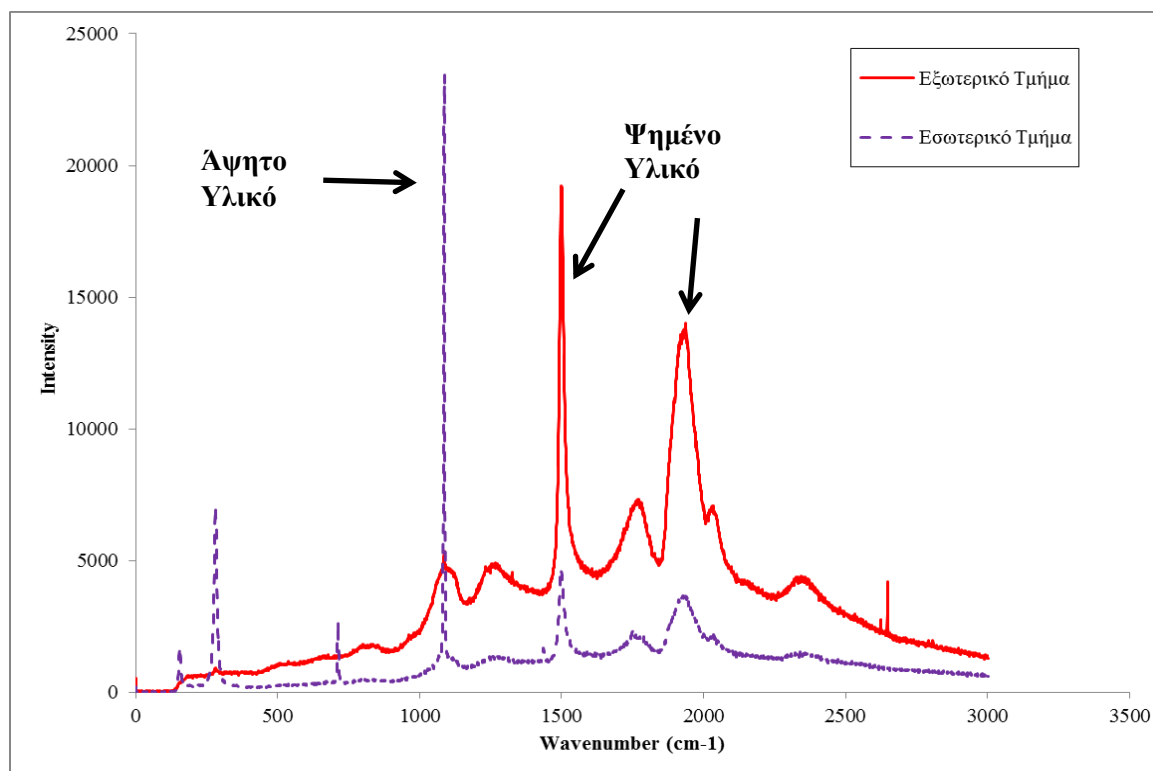
Σε υψηλότερη θερμοκρασία (1050 °C), παρατηρήθηκαν τα εξής: (1) στα δείγματα που προέρχονται από ασβεστολιθικό πρωτόλιθο (Q7₁₀₅₀ and Q8₁₀₅₀), σχηματίστηκαν σφαιρικά και αδρομερή σωματίδια ψημένου υλικού (Εικ. 11.2 και 11.4) και (2) στα δείγματα που προέρχονται από μάρμαρο (Q1₁₀₅₀ and Q2₁₀₅₀), διατηρείται η ομοιομορφία που διαπιστώνεται και σε χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης, κατά την οποία η αντίδραση διάσπασης δεν έχει ολοκληρωθεί σε σημαντικό βαθμό (Εικ. 11.1 και 11.3). Ωστόσο, δεν διαπιστώνεται η συσσωμάτωση και πύκνωση του υλικού. Άξιο αναφοράς, είναι το γεγονός ότι στους ασβέστες που προέρχονται από ασβεστόλιθο (Q7₁₀₅₀ και Q8₁₀₅₀), τα ασβεστιτικά δείγματα έχουν πιο πυκνή δομή, γεγονός που υποδηλώνει έμμεσα και την παρατηρούμενη μεγαλύτερη αύξηση του μεγέθους των κόκκων.

Σε υψηλότερη θερμοκρασία (1200 °C), τα φαινόμενα που περιγράφονται προηγούμενα, γίνονται ακόμα πιο έντονα. Το δείγμα Q7₁₂₀₀ παρουσιάζει πιο συμπαγή χαρακτήρα, ωστόσο ακόμα διατηρούνται μικρά σφαιροειδή σωματίδια δολομίτη με μέγεθος <1 μm. Η δομή του υλικού χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη απομονωμένων περιοχών ψημένου υλικού, που περιβάλλεται από τα όρια του προηγούμενου δολομίτη. Αυτές οι απομονωμένες περιοχές αποτελούν γωνιώδεις και ανεδρικούς κρυστάλλους πρώην ασβεσίτη. Εντός αυτών των περιοχών, ο ασβέστης είναι περισσότερο αδρόκοκκος σε σχέση με τον περιβάλλοντα «δολομιτικό» ασβέστη. Συνολικά το δείγμα αυτό δεν παρουσιάζει συσσωμάτωση και πύκνωση. Αντίθετα, στο δείγμα Q8, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κόκκων και συσσωμάτωση του υλικού στη θερμοκρασία των 1200 °C. Ειδικότερα, η συσσωμάτωση, καθιστά το δείγμα περισσότερο πυκνό στη δομή καθώς αναπτύσσονται μεγάλα αδρομερή τεμάχια. Το τελευταίο αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου (βλ. Ενότητα 11.7). Όμοιες παρατηρήσεις με τους ασβεστόλιθους, προκύπτουν και για την περίπτωση των ασβεστών που προέρχονται από μάρμαρα.

Στο δολομιτικό μάρμαρο Q1₁₂₀₀ το μέγεθος των κόκκων και ο βαθμός συσφάτωσης-πύκνωσης, είναι μικρότερος σε σχέση με τις αντίστοιχες παραμέτρους του ασβεστιτικού μαρμάρου Q2₁₂₀₀.

11.5 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman, χρησιμοποιείται στην παρούσα διδακτορική διατριβή, με σκοπό την ανίχνευση της δομικής μετατροπής του άψητου υλικού σε ψημένο, κατά τη διαδικασία παραγωγής ασβέστη. Η μετατροπή αυτή, παρουσιάζεται σε κλίμακα κόκκου, ανιχνεύοντας τις αλλαγές που υφίσταται το υλικό, από το εξωτερικό προς το εσωτερικό. Η εφαρμογή της τεχνικής της φασματοσκοπίας Raman στα δείγματα ασβέστη, επιβεβαίωσε την εκτεταμένη παρουσία των οξειδίων των αλκαλικών γαιών (CaO και MgO) αντί των ανθρακικών [CaCO₃ και CaMg(CO₃)₂]. Τα φάσματα Raman δίνονται στο παράρτημα Β (Σχήματα 12α-18γ), για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης (900, 1050 και 1200 °C). Ωστόσο, επειδή τα φάσματα που προέκυψαν από τις τρεις θερμοκρασίες παρουσιάζουν ομοιότητες, σχολιάζουμε μόνο εκείνα που ψήθηκαν στη θερμοκρασία των 1050 °C, με τα συμπεράσματα να είναι αντίστοιχα και για τα δείγματα που ψήθηκαν στις άλλες θερμοκρασίες.



Σχήμα 11.2: Φάσματα Raman από το εσωτερικό και το εξωτερικό τμήμα του ασβέστη Q2 για τη θερμοκρασία έψησης 1050 °C. Απεικονίζεται επίσης το εσωτερικό τμήμα που διατηρεί άψητο υλικό (ασβεστίτης) ενώ το εξωτερικό περιέχει ψημένο υλικό (ασβέστης).

Τα φάσματα Raman παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές ταλάντωσης στην φασματική περιοχής δεύτερης-τάξης και είναι οι ακόλουθες: 1075-1095 cm^{-1} , 1275-1285 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} με μικρή παράπλευρη κορυφή στα $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$, 1750-1765 cm^{-1} , 1930-1940 cm^{-1} , 2025-2030 cm^{-1} και 2345-2365 cm^{-1} (Σχ. 11.2).

Είναι γνωστό ότι το MgO και το CaO κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα έχοντας δομή παρόμοια με εκείνη του αλίτη (NaCl). Το τελευταίο καθιστά αδύνατη την εμφάνιση κορυφών στη φασματική περιοχή πρώτης τάξης λόγω της αντίστροφης συμμετρίας (Schlecht και Böckelmann 1973). Σύμφωνα με τους Sharma et al. (2008) είναι αδύνατον να καταγραφεί φάσμα Raman MgO (ή CaO). Αποτέλεσμα αυτού παραμένει δύσκολη η απόδοση των παρατηρούμενων κορυφών στα MgO ή CaO. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Walzak et al. (2001), το φάσμα Raman των οξειδίων των αλκαλικών γαιών μπορεί να εμφανίζει φασματικές γραμμές στην περιοχή πρώτης τάξης, οι οποίες οφείλονται σε ανωμαλίες εξαιτίας της σκέδασης στην περιοχής δεύτερης-τάξης. Οι ίδιοι επιστήμονες αναφέρουν επίσης τη μικρή μετατόπιση των κορυφών χρησιμοποιώντας διαφορετικές πηγές Laser. Το τελευταίο αποδίδεται στο φθορισμό. Υποστηρίζεται ότι ο φθορισμός παράγει μία χαρακτηριστική δομή με

φάσμα που οφείλεται τόσο σε δομικές ανωμαλίες στους μικροκρυστάλλους όσο και στις ιδιότητες του κρυσταλλικού πλέγματος.

Οι κορυφές υψηλότερης έντασης, ~1500 (στενή κορυφή) και 1930-1940 cm^{-1} , αποδίδονται στα CaO και MgO. Ωστόσο, εξαιτίας των προαναφερθέντων λόγων (φθορισμός, ομοιότητα φασμάτων από τους ασβέστες Q7 και Q8), καθίσταται αδύνατη η απόδοση των κορυφών μεμονωμένα στο CaO ή στο MgO. Η κορυφή, που παρουσιάζει σχετικά μεγάλο πλάτος, αποδίδεται στην απορρόφηση του CO₂ της ατμόσφαιρας κατά τη γρήγορη ψύξη του ασβέστη σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το σχετικά μεγάλο πλάτος οφείλεται στο ότι έχει πτωχή κρυσταλλικότητα, ομοιάζοντας με άμορφο υλικό. Η κορυφή με μεγάλο πλάτος στα 1750-1765 cm^{-1} αποτελεί μία αρμονική του ενεργού υπέρυθου $2 \times \nu_2$ της επανανθρακωμένης περιοχής (Urmos et al. 1991). Η επίσης μεγάλου πλάτους κορυφή στα ~2025 cm^{-1} πιθανότατα οφείλεται στην αρμονική $2 \times \nu_{\text{HCO}_3^-}$. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι βιογενούς προέλευσης ασβεστίτες παρουσιάζουν δισσανθρακικό ιόν με κορυφή $\nu_{\text{HCO}_3^-}$ στα 1014 cm^{-1} (Bischoff et al. 1985). Το τελευταίο αποδίδεται στην αντίδραση του οξειδίου (CaO ή MgO) με την υγρασία της ατμόσφαιρας. Η φασματική ευρεία περιοχή στα 2345-2365 cm^{-1} αποτελεί ένα συνδυασμό του ανθρακικού ιόντος (ταλάντωση στα ~1085 cm^{-1}) και της κορυφής στα 1275-1285 cm^{-1} .

Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας Raman στο εσωτερικό κι εξωτερικό των αναλυθέντων κόκκων, έδειξε: (1) παρουσία ασβέστη και στα δύο μέρη (εσωτερικό-εξωτερικό) και (2) διαφορετική ένταση στις φασματικές γραμμές. Μεγαλύτερης έντασης φάσματα προέκυψαν στο εξωτερικό τμήμα του ασβέστη. Οι διαφορές στην ένταση του φάσματος Raman αποδίδονται στη μεγαλύτερη διέγερση του υλικού εξαιτίας της καλύτερης έψησης του εξωτερικού τμήματος.

11.6 Θερμική ανάλυση με της μεθόδους TG και DSC

Στον πίνακα 11.4 απεικονίζονται τα δεδομένα θερμικής ανάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η απώλεια μάζας είναι μικρότερη. Η απώλεια μάζας για το πλούσιο σε μαγνήσιο ασβέστη είναι 1.98 % κ.β. ενώ για τον πλούσιο σε ασβέστιο είναι 1.25 % κ.β. Στις δύο περιπτώσεις, η διαδικασία διάσπασης λαμβάνει χώρα σε διαδοχικά βήματα που σχετίζονται με απελευθέρωση διαφορετικών πτητικών συστατικών. Σε θερμοκρασία κάτω από 180 °C, η απώλεια βάρους φθάνει το <0.05% κ.β. για το δείγμα πλούσιο σε ασβέστιο και το 0.13% κ.β. για το αντίστοιχο σε μαγνήσιο. Το πρώτο κύριο φαινόμενο παρατηρείται στο

θερμοκρασιακό εύρος των 280-400 °C. Η απώλεια μάζας σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή οφείλεται στην αντίδραση του ενυδατωμένου ασβέστη και φθάνει για τον πλούσιο σε μαγνήσιο ασβέστη το 1.0 % κ.β. ενώ για τον πλούσιο σε ασβέστιο το 0.7 % κ.β. Ακολούθως, ένα επιπλέον στάδιο διάσπασης της δομής του υλικού αποτυπώνεται σε θερμοκρασία ~ 600 °C. Αυτό οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών, και φθάνει για το πλούσιο σε μαγνήσιο το 0.85 % κ.β. ενώ για το αντίστοιχο σε ασβέστιο το 0.4 % κ.β. Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι παρατηρείται μία μικρή απώλεια μάζας (0.15 % κ.β.) στο δείγμα που περιέχει αρκετό ασβέστιο σε θερμοκρασία μέχρι 630 °C. Αυτή οφείλεται στην ύπαρξη ισχυρότερων ανθρακικών δεσμών στο πλέγμα του κρυσταλλικού υλικού. Όπως διαπιστώνεται από την παράθεση των αποτελεσμάτων, αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία, με τη χημική ανάλυση των αντίστοιχων ασβεστών (Πιν. 11.1).

Πίνακας 11.4: Παραμετρικές τιμές θερμικής ανάλυσης.

Δείγμα	Εύρος Θερμοκρασίας (σε °C)	Απώλεια (% κ.β.)	Τύπος απώλειας	Εύρος Θερμοκρασίας (σε °C)	Απώλεια (% κ.β.)	Τύπος απώλειας	Εύρος Θερμοκρασίας (σε °C)	Απώλεια (% κ.β.)	Τύπος απώλειας	Εύρος Θερμοκρασίας (σε °C)	Απώλεια (% κ.β.)	Τύπος απώλειας
Q1 (900)	<180	0.27	Υγρασία	280-440	5.71	Αποκαρβο- ξυλίωση	500-600	0.87	Διάσπαση ανθρακικών	-	-	-
Q1 (1050)		1.03			8.55			0.95		-	-	-
Q1 (1200)		0.07			4.93			1.23		-	-	-
Q2 (900)	<180	0.47	Υγρασία	280-450	5.35	Αποκαρβο- ξυλίωση	450-800	8.39	Διάσπαση ανθρακικών	-	-	-
Q2 (1050)		0.09			6.78		450-600	0.57		-	-	-
Q2 (1200)		0.27			7.55		0.68	-		-	-	
Q7 (900)	<180	0.04	Υγρασία	280-440	0.91	Αποκαρβο- ξυλίωση	500-600	1.22	Διάσπαση ανθρακικών	-	-	-
Q7 (1050)		0.13			1.0			0.85		-	-	-
Q7 (1200)		0.16			1.09			0.78		-	-	-
Q8 (900)	<180	0.26	Υγρασία	280-420	1.75	Αποκαρβο- ξυλίωση	500-650	2.41	Διάσπαση ανθρακικών	650-845	6.11	Διάσπαση ανθρακικών
Q8 (1050)		<0.05			0.7			0.42		600-630	0.15	Διάσπαση ανθρακικών
Q8 (1200)		0.05			0.82			0.24		-	-	-

11.7 Ποροσιμετρία αζώτου

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας (μαζί με τα σφάλματα) και τα αντίστοιχα σχήματα δίνονται στον πίνακα 11.5 και στο Παράρτημα Γ. Για τα δείγματα μαρμάρων Q1 και Q2 παρατηρήθηκε συνεχής μείωση της ειδικής επιφάνειας BET από τη θερμοκρασία 900 μέχρι 1200 °C. Η μείωση αυτή είναι πολύ μικρή για το δολομιτικό δείγμα Q1 ενώ είναι πιο έντονη για το ασβεστιτικό δείγμα Q2. Η συνεχής μείωση της ειδικής επιφάνειας οφείλεται στο ότι τα μάρμαρα κατεξοχήν αποτελούν αδρόκοκκα πετρώματα τα οποία διατηρούν και τα μεγαλύτερα κενά μεταξύ των κρυστάλλων. Αυτό σημαίνει ότι κατά την έγνωση του υλικού, ανακρυσταλλώνεται προς μικρότερους κόκκους οι οποίοι καλύπτουν αρμονικότερα τα κενά μεταξύ των κρυστάλλων συντελώντας στη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Ωστόσο, οι τιμές κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα γεγονός που δείχνει ότι τέτοια μακροπορώδη υλικά συμβάλουν ελάχιστα στη διαμόρφωση της ειδικής επιφάνειας (Kantiranis et al. 1999, 2000a).

Από την άλλη, για τα ασβεστολιθικά δείγματα Q7 και Q8, παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET από τη θερμοκρασία 900 μέχρι 1050 °C κι έπειτα

μία μικρή μείωση στη θερμοκρασία των 1200 °C. Η συμπεριφορά των ασβεστολίθων οφείλεται στις δομικές αλλαγές που συντελούνται κατά την έψηση του υλικού και είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προηγούμενες μεθόδους (SEM, Raman, XRD, TG). Ειδικότερα, η σταδιακή διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών παράγει πορώδη υλικάόπως Στην περίπτωση του δολομιτικού δείγματος που η ειδική επιφάνεια φθάνει την τιμή των 11.4m²/g

Η μικροδομή που αναπτύσσεται κατά την έψηση των L7 και L8, στη θερμοκρασία των 900 °C, παρουσιάζει τιμές ειδικής επιφάνειας ίσες με 9.5m²/g (L7) και 6.8m²/g (L8). Αυτή η τιμή μειώνεται αισθητά για το δείγμα L8, στη θερμοκρασία των 1050 °C και ακόμα περισσότερο στους 1200 °C παρά την ανάπτυξη πορώδους δομής (Σχ. X φωτό SEM). Αυτή η δομή είναι μακροπορώδης που συμβάλει ελάχιστα στη διαμόρφωση της ειδικής επιφάνειας. Το μελετηθέν υλικό μπορεί να προσομοιωθεί με ικανοποιητικό τρόπο, εφαρμόζοντας ένα μοντέλο σφαιρικών σωματιδίων (για το Q8₉₀₀ μέσου μεγέθους 2 μm), με θεωρητική πυκνότητα (ρ) MgO ίση με 3.65 g/cm³, και CaO 3.35 g/cm³, και ειδική επιφάνεια ίση με 10 m²/g. Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με πειραματικά δεδομένα, υποθέτοντας ότι η ειδική επιφάνεια όλων των σωματιδίων είναι προσβάσιμη. Στη θερμοκρασία των 1200 °C, η ειδική επιφάνεια είναι ακόμα μικρότερη εξαιτίας της συσσωμάτωσης και αύξησης του μεγέθους των κόκκων. Το τελευταίο ενισχύεται τόσο από τα δεδομένα που προέκυψαν από το SEM και τη φασματοσκοπία Raman. Αναμένουμε, η αύξηση του μεγέθους των κόκκων και η υπερέψηση να συσχετίζονται με τη δραστηκότητα και τη διαθεσιμότητα CaO.

Όπως ήδη προαναφέραμε, οι κόκκοι έχουν την τάση να ανακρυσταλλώνονται στη θερμοκρασία των 1200 °C. Γι'αυτό, η εσωτερική δομή του ασβέστη που προέρχεται από ασβεστόλιθο(π.χ. δείγματα Q2 και Q8), είναι λεπτόκοκκη και ομοιόμορφη, γεγονός που δείχνει ένα περιορισμένο πορώδες. Αντίθετα, ο σχετικά ετερογενής χαρακτήρας (σε σχέση με την κατανομή του μεγέθους των κόκκων) του δολομιτικού μαρμάρου (L1) και ασβεστόλιθου (L7), παράγει κατά την έψηση ασβέστη Q1 και Q7, ο οποίος έχει μεγαλύτερο πορώδες σε αυξημένη θερμοκρασία. Παρατηρείται μία ελάχιστη μείωση της ειδικής επιφάνειας από 12.31 (1050 °C) σε 11.9 m²/g (1200 °C) για τα μάρμαρα και από 11.38 m²/g (1050 °C) σε 10.92 m²/g (1200 °C) στους ασβεστόλιθους. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην ετερογένεια, λόγω σύστασης, του υλικού, όπως επίσης στη δύστηκτη φύση του MgO. Η διάσπαρτη παρουσία του MgO συμβάλει στο να παρουσιάζεται το δείγμα με

μικρότερη συσσωμάτωση. Όπως παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης, το MgO σχηματίζεται πριν τη διάσπαση του CaCO₃ (Βλ. Επίσης Handbook of thermal analysis). Ο σχηματισμός του MgO, απομονώνει το δευτερογενή σχηματισμό CaO από το τους κόκκους ασβεστίτη, περιορίζοντας τις περιοχές διάχυσης και μεταφοράς μάζας. Το τελευταίο λαμβάνει χώρα σε μεγάλη έκταση στον, πλούσιο σε ασβέστιο, ασβέστη.

Ειδικότερα, η μελέτη του δείγματος Q7 έδειξε ότι οι κόκκοι του CaO είναι μικρότεροι σε μέγεθος σχηματίζοντας μία πορώδη μικροδομή με μικρότερα κενά σε σχέση με την αντίστοιχη δομή των ψημένων δειγμάτων Q8. Επιπλέον στο δείγμα Q7 παρατηρήθηκαν μεγάλοι αλλά λιγοστοί απομονωμένοι κρύσταλλοι CaO.

Πίνακας 11.5: Πειραματικά αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου.

	Q1			Q2			Q7			Q8		
Θερμοκρασία έγνησης	900 °C	1050 °C	1200 °C	900 °C	1050 °C	1200 °C	900 °C	1050 °C	1200 °C	900 °C	1050 °C	1200 °C
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	12.77	12.31	11.9	6.13	4.71	1.11	9.52	11.38	10.92	6.76	1.77	0.56

11.8 Συνοπτικός πίνακας ταυτότητας δειγμάτων ασβέστη

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας με τις ιδιότητες όλων των μελετηθέντων δειγμάτων ασβέστη που προσδιορίστηκαν στο παρών κεφάλαιο (Πιν. 11.6). Σε αυτόν απεικονίζεται ο χημισμός του ασβέστη, τα ποσοστά CaO και MgO που προκύπτουν από τη μέθοδο XRD, οι τιμές που σχετίζονται με το διαθέσιμο CaO, συνοπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση το SEM, οι παραμετρικές τιμές θερμικής ανάλυσης και οι τιμές ειδικής επιφάνειας που προέρχονται από την ποροσιμετρία αζώτου.

Πίνακας 11.6: Παραμετρικές τιμές ασβεστών για τρεις θερμοκρασίες έψησης 900, 1050 και 1200 °C.

Μέθοδος ανάλυσης		900 °C										
Δείγμα		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11
Χημική ανάλυση	SiO ₂	0.56	0.31	0.41	1.88	0.18	0.41	0.4	2.73	0.89	0.46	0.08
	Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.13	0.17	0.03	0.11	0.08	0.84	0.37	0.11	0.02
	CaO	54.45	84.25	79.58	84.54	86.89	85.83	61.14	83.67	77.75	85.71	84.61
	MgO	37.78	1.24	15.05	0.90	0.45	1.07	35.23	1.01	16.04	2.23	0.99
	CO ₂	0.87	8.39	3.74	8.85	8.98	8.68	1.24	8.72	3.52	7.37	8.76
	SO ₃	κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας										
XRD	CaO											
	MgO											
Διαθέσιμο CaO	Διαθέσιμο CaO	48.84	53.71					44.8	36.70			
	Ολικό CaO	92.23	85.49					96.4	84.7			
	% ολικού CaO ως διαθέσιμο	89.70	63.75					73.3	43.9			
SEM	Χαρακτηρισμός	Αντίδραση διάσπασης δεν έχει προχωρήσει αρκετά	Αντίδραση διάσπασης δεν έχει προχωρήσει αρκετά					Παρουσιάζει άηθο υλικό	Προχωρημένη, αλλά όχι αρκετά η αντίδραση διάσπασης			
BET	Τιμή ειδικής επιφάνειας (m ² /g)	12.77	6.13					9.52	6.76			
		1050 °C										
Δείγμα		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11
Χημική ανάλυση	SiO ₂	0.55	0.34	0.41	2.02	0.18	0.44	0.41	3.04	0.90	0.51	0.08
	Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.13	0.18	0.03	0.12	0.07	0.93	0.38	0.12	0.02
	CaO	53.56	90.88	80.36	91.15	93.98	92.50	61.59	93.06	78.43	95.12	91.41
	MgO	37.16	1.34	15.19	0.97	0.48	1.15	35.49	1.12	16.18	2.48	1.07
	CO ₂	0.95	0.57	0.35	0.58	0.63	0.46	0.81	0.48	0.29	0.32	0.51
	SO ₃	κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας										
XRD	CaO	55%	99%	80%	99%	99%	99%	63%	99%	90%	95%	99%
	MgO	45%	1%	20%	<1%	<1%	<1%	37%	<1%	10%	5%	<1%
Διαθέσιμο CaO	Διαθέσιμο CaO	49.11	79.37					56.75	69.28			
	Ολικό CaO	90.72	92.22					97.1	94.2			
	% ολικού CaO ως διαθέσιμο	91.70	87.3					92.1	74.4			
SEM	Χαρακτηρισμός	Ομοιογενή, αντίδραση διάσπασης έχει προχωρήσει αρκετά, όχι συσσωμάτωση-πύκνωση	Ομοιογενή, αντίδραση διάσπασης έχει προχωρήσει αρκετά, όχι συσσωμάτωση-πύκνωση					Αδρομερές ψημένο υλικό, μικρή αύξηση μεγέθους κόκκων, όχι ιδιαίτερα πυκνή δομή	Αδρομερές ψημένο υλικό, μεγάλη αύξηση μεγέθους κόκκων, πυκνή δομή			
BET	Τιμή ειδικής επιφάνειας (m ² /g)	12.31	4.71					11.38	1.77			
		1200 °C										
Δείγμα		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11
Χημική ανάλυση	SiO ₂	0.56	0.34	0.41	2.02	0.19	0.44	0.41	3.03	0.90	0.52	0.08
	Al ₂ O ₃	0.04	0.05	0.13	0.18	0.03	0.12	0.07	0.94	0.38	0.12	0.02
	CaO	54.78	90.20	80.26	90.54	93.17	91.93	61.56	93.24	78.33	95.45	90.75
	MgO	38.00	1.33	15.18	0.96	0.48	1.14	35.47	1.13	16.16	2.49	1.06
	CO ₂	1.23	0.68	0.38	0.31	0.36	0.12	0.8	0.18	0.33	0.26	0.23
	SO ₃	κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας										
XRD	CaO											
	MgO											
Διαθέσιμο CaO	Διαθέσιμο CaO	49.78	66.65					55.40	73.47			
	Ολικό CaO	92.78	91.53					97.0	94.4			
	% ολικού CaO ως διαθέσιμο	90.87	73.9					90.0	78.8			
SEM	Χαρακτηρισμός	Συμπαγές, με διατήρηση μικρών σφαιριδίων, όχι συσσωμάτωση	Αύξηση μεγέθους κόκκων, συσσωμάτωση-πύκνωση					Συμπαγές, με διατήρηση μικρών σφαιριδίων, όχι συσσωμάτωση	Αύξηση μεγέθους κόκκων, συσσωμάτωση-πύκνωση			
BET	Τιμή ειδικής επιφάνειας (m ² /g)	11.9	1.11					10.92	0.56			

Κεφ. 12

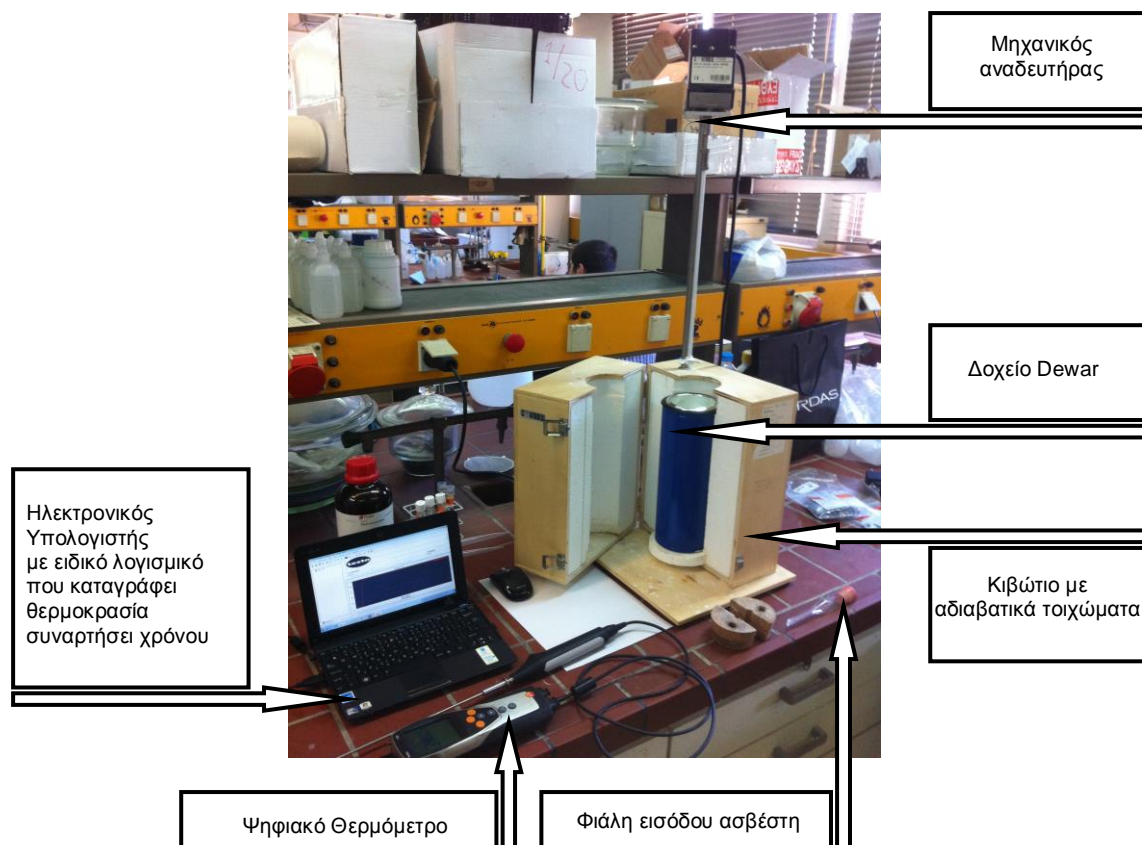
ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΣΒΕΣΤΗ ΣΤΗΝ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διεργασία ενυδάτωσης των άσβηστων ασβεστών. Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των δραστικών και μη, δειγμάτων, και η συσχέτιση με εκείνες τις ιδιότητες που επηρεάζουν την αντίδραση του νερού με το περιβάλλον υλικό. Η έννοια της δραστικότητας μιας ενεργής ασβέστου ορίζεται ως η ένταση με την οποία αυτή αντιδρά με το νερό για το σχηματισμό υδρασβέστου. Εξ'αυτού, προκύπτει ότι όσο περισσότερο δραστικός είναι ο ασβέστης, τόσο υψηλότερη θερμοκρασία στο μικρότερο χρόνο θα επιτυγχάνεται κατά την εξώθερμη αντίδρασή του υλικού με το νερό. Ακολουθεί η περιγραφή της πειραματικής διάταξης και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της δραστικότητας. Επιπλέον, δίνονται τα συγκριτικά αποτελέσματα μεταβολής της θερμοκρασίας στη μονάδα του χρόνου για όλα τα μελετηθέντα δείγματα στις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού (900, 1050 και 1200 °C). Η μεταβολή της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται τόσο με απιονισμένο νερό, όσο και με μίγματα νερών συγκεκριμένης χημικής σύστασης. Το τελευταίο, είναι ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που συμβάλει στη διαμόρφωση σχηματισμού υδρασβέστου.

12.1 Πειραματική διάταξη

Η διαδικασία που περιγράφεται εφαρμόστηκε και στα 58 δείγματα ασβέστη, που προέκυψαν από την έψηση των ασβεστόλιθων. Πρέπει να τονιστεί 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 ενανθράκωση του ασβέστη [$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$, $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$].

Για την μέτρηση της δραστικότητας χρησιμοποιήθηκε η κατάλληλα τροποποιημένη διάταξη της εικόνας 12.1.



Εικόνα 12.1: Πειραματική διάταξη μέτρησης δραστηριότητας ασβέστη (πριν την τοποθέτηση του CaO).

Για την δημιουργία αυτής της διάταξης βασιστήκαμε στο ευρωπαϊκό πρότυπο μεθόδων εξέτασης του δομικού ασβέστη EN – 459:2 (2010). 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 και μαγνησίου [$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ και $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$](Botha et al. 2001, 2003). Το φαινόμενο αυτό που αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος καλείται σβήσιμο του ασβέστη (π.χ. Lanás & Alvarez 2004, Matabola 2006).

Η συσκευή μέτρησης δραστηριότητας περιγράφεται παρακάτω (Εικ. 12.2).



Εικόνα 12.2: Πειραματική διάταξη μέτρησης δραστηριότητας ασβέστη (κατά την διάρκεια της αντίδρασης $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$).

Χρειάζεται ένα δοχείο Dewar. Το δοχείο Dewar περιβάλλεται από ένα κιβώτιο με αδιαβατικά τοιχώματα ώστε να υπάρχουν οι λιγότερες απώλειες θερμότητας. Στην συνέχεια απαιτείται ένα θερμόμετρο μεγάλης ακριβείας, έτσι ώστε το μεγαλύτερο τμήμα του να είναι εμβαπτυσμένο 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 ακριβή καταγραφή των δεδομένων του πειράματος.

12.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά ζυγίζονται περίπου 62.5 g ασβέστη. 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 γιατί ελοχεύει ο κίνδυνος της ενανθράκωσης.

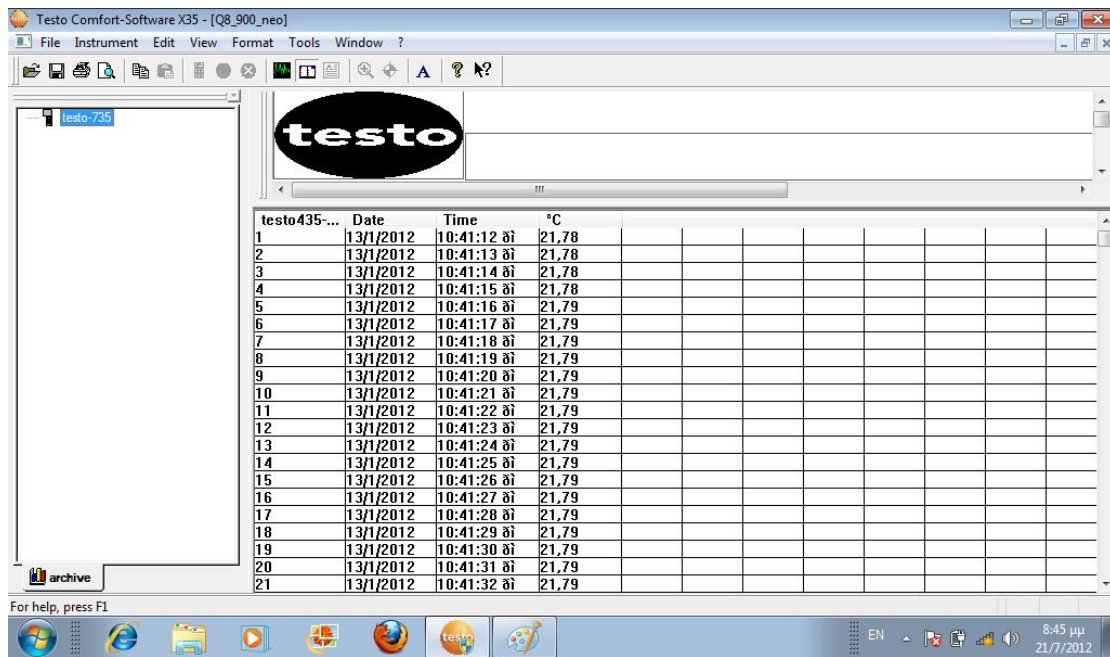
Στη συνέχεια κονιοποιείται ο ασβέστης για 5 min σε μηχανικό τριβείο από αχάτη, έτσι ώστε το κλάσμα του CaO να παρουσιάζει υπόλειμμα στα 90 μm σε ποσοστό περίπου $10\% \pm 2\%$.

Κατόπιν η σκόνη που προέκυψε μπαίνει σε κάψα πορσελάνης και αποθηκεύεται σε ξηραντήρα. Ταυτόχρονα προστίθενται 250 mL απεσταγμένου νερού σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο των 500 mL και τοποθετούνται στο δοχείο Dewar. Αφού γεμίσουμε το ισοθερμικό δοχείο με το απεσταγμένο νερό στους 20 °C, εισάγουμε το θερμόμετρο και τον αναδευτήρα και καταγράφουμε τη θερμοκρασία καθώς ο αναδευτήρας γυρνά στις (300 ± 10) στροφές ανά λεπτό. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να αποκλίνει από τους 20 °C περισσότερο από 0.5 °C. Το δείγμα άσβεστου πρέπει επίσης να έχει θερμοκρασία γύρω στους 20 °C.

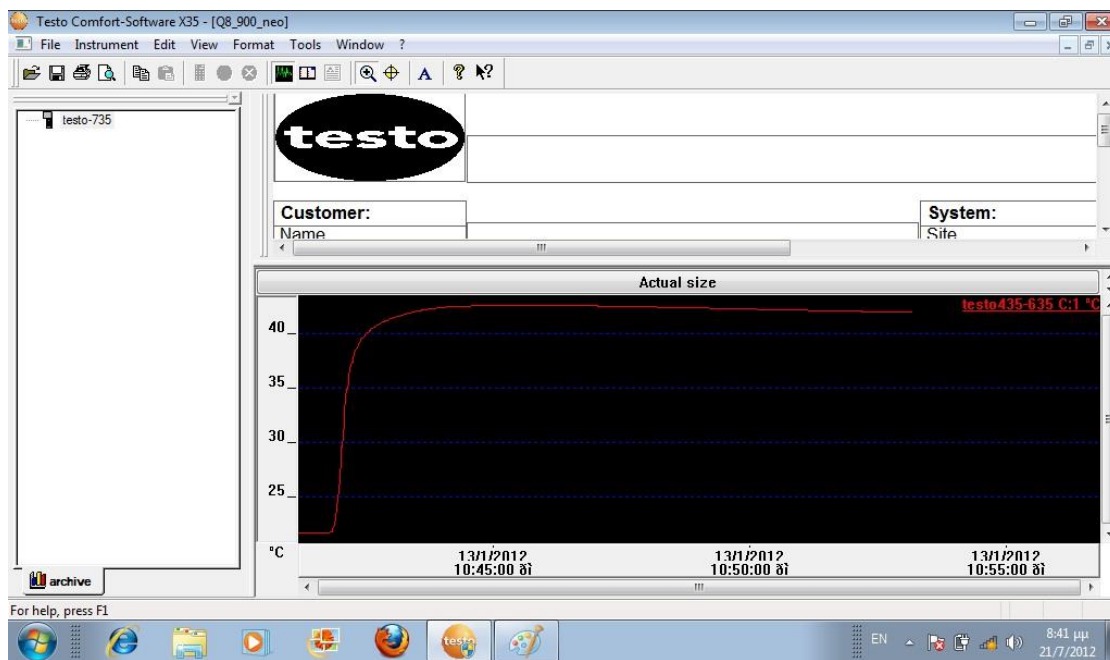
Για να υπάρχουν σωστά πειραματικά αποτελέσματα, πρέπει αμέσως μετά την άλεση με το που θα σχηματιστεί η σκόνη του CaO, να ξεκινήσει το πείραμα. Σε περίπτωση που δεν γίνει αυτό και υπάρξει σημαντική χρονική καθυστέρηση, τα αποτελέσματα θα είναι ανακριβή. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι σε κάποια δοκιμαστικής φύσης πειράματα, υπήρχε χρονική υστέρηση για 3 – 4 min. Αποτέλεσμα ήταν να εκλυθεί ελάχιστη θερμότητα κατά την αντίδραση του CaO με το νερό. Δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν σχεδόν μηδενική.

Ακαλούθως, κι ενώ ο αναδευτήρας βρίσκεται εν λειτουργία, εισάγουμε τη ζυγισμένη ποσότητα του δείγματος μονομιάς μέσα στο δοχείο Dewar. 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 12.2). Εξασφαλίζουμε ότι το περιεχόμενο του δοχείου αναμιγνύεται πλήρως καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής.

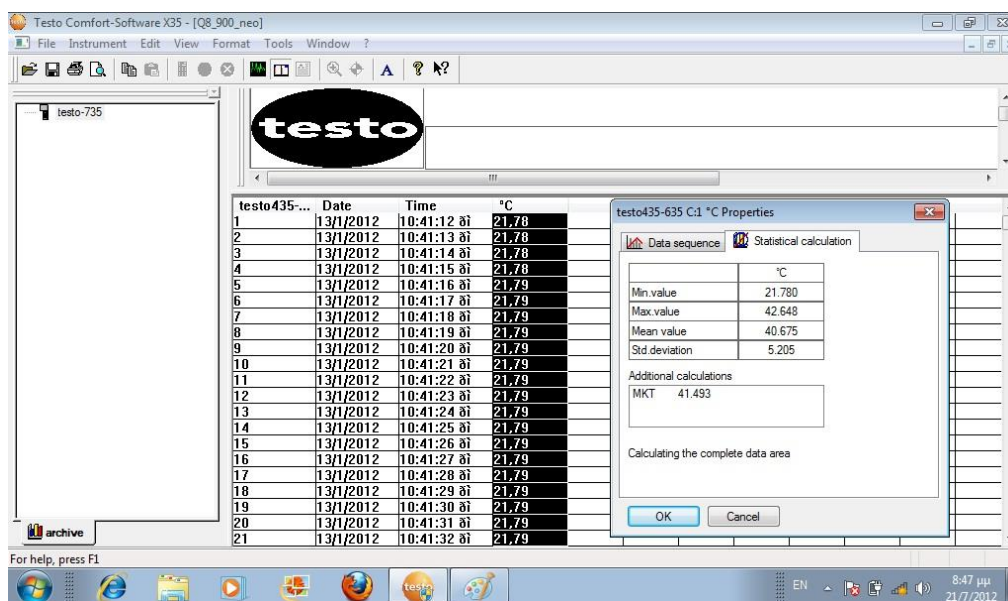
Η καταγραφή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο γίνεται στο ειδικό λογισμικό που έχει ο ηλεκτρονικός υπολογιστής όπως αποτυπώνεται στην εικόνα 12.3. Οι τιμές της θερμοκρασίας σημειώνονται ανά 1 sec με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων. Το λογισμικό δίνει την δυνατότητα απευθείας απεικόνισης του ζεύγους T (°C) – t (sec) είτε των τιμών (Εικ. 12.3) είτε της γραφικής παράστασης (εικόνα 12.4). Μετά το τέλος του πειράματος δίνεται η δυνατότητα στατιστικής ανάλυσης των δεδομένων (εικόνα 12.5).



Εικόνα 12.3: Λογισμικό μέτρησης δραστηκότητας (T - t).



Εικόνα 12.4: Λογισμικό μέτρησης δραστηκότητας (γραφική παράσταση T - t).



Εικόνα 12.5: Λογισμικό μέτρησης δραστηκότητας (T - t) και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

12.3 Μεθοδολογίες ποσοτικού προσδιορισμού δραστηκότητας

Στη παρούσα ενότητα τοποθετούμε σε αδρές γραμμές το πλαίσιο κάθε μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό της δραστηκότητας. Πιο συγκεκριμένα έχουμε τα παρακάτω:

1^η μεθοδολογία: Σύμφωνα με το πρότυπο EN459-2 2001, ο ποσοτικός προσδιορισμός της δραστηκότητας απαιτεί τον προσδιορισμό της μέγιστης θερμοκρασίας κατά την αντίδραση του συστήματος νερού-ασβέστη. Ακολουθώντας η δραστηκότητα, ισούται με τη θερμοκρασία που δίνεται από τον τύπο $80\% \cdot T_{max} + 20\% \cdot T_{αρχ}$.

2^η μεθοδολογία: Η απλούστερη μεθοδολογία ποσοτικού προσδιορισμού της δραστηκότητας είναι αυτή που περιγράφεται από τους Baziotis et al. (2011). Συγκεκριμένα η δραστηκότητα υπολογίζεται ως η διαφορά της μέγιστης θερμοκρασίας που μετρήθηκε στο νερό, από την τιμή της αρχικής θερμοκρασίας του νερού.

3^η μεθοδολογία: Σε αυτό το μοντέλο υπολογισμού της δραστηκότητας, εισάγεται η παράμετρος R_{DIN} η οποία προκύπτει από τη διαίρεση 2400 ($40\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ sec/min}$) με το χρόνο (σε sec) κατά τον οποίο αυξήθηκε η θερμοκρασία στη τιμή των 60°C (π.χ. Potgieter et al. 2002a). Η δραστηκότητα 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. Στην πράξη το μοντέλο αυτό εκφράζει την κινητική και το πόσο γρήγορα θα αντιδράσει το υλικό με το νερό ώστε να διαμορφωθεί η αντίστοιχη τιμή δραστηριότητας (R_{DIN}).

12.4 Πειράματα δραστηριότητας

12.4.1 Πειράματα με απιονισμένο νερό

Τα πειράματα δραστηριότητας με απιονισμένο νερό πραγματοποιήθηκαν και στα έντεκα (11) δείγματα για τις τρεις θερμοκρασίες, 900, 1050 και 1200 °C (Πιν. 12.1). Στον πίνακα 12.1 απεικονίζονται οι τιμές δραστηριότητας τόσο των φρέσκων δειγμάτων όσο και αυτών των τριών (3) μηνών. Τα διαγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας με το χρόνο δίνονται στο Παράρτημα Ε.

Πίνακας 12.1. Τιμές δραστηριότητας. Απεικονίζονται οι τιμές δραστηριότητας για τα δείγματα Q1-Q11, σε θερμοκρασίες 900, 1050 και 1200 °C και 1050 °C για ασβέστη παλαιότητας τριών (3) μηνών.

Δείγμα	900°C	1050°C	1200°C	1050°C-3 μηνών	Ποιοτικός χαρακτηρισμός ⁺
Q1	22.78**	58.67	51.90	55.15	Αδρανής ασβέστης
	39.66 ***	67.40	61.33	64.62	
	****	3.37	2.41	2.31	
Q2	24.15	58.49	44.96	48.63	Πολύ δραστικός ασβέστης
	41.07	66.47	55.86	59.04	
	-	48	1.78	42.85	
Q3	20.71	48.25	39.88	39.48	Πολύ δραστικός ασβέστης
	24.96	58.15	48.06	53.42	
	-	38.0	2.0	-	
Q4	21.56	52.18	48.76	49.61	Πολύ δραστικός ασβέστης
	24.91	60.28	56.34	59.03	
	-	30.77	6.43	28.23	
Q5	24.43	60.10	53.18	58.56	Πολύ δραστικός ασβέστης
	27.56	67.80	60.00	65.61	
	-	34.78	9.05	43.63	
Q6	24.09	60.24	51.93	58.89	Πολύ δραστικός ασβέστης
	27.06	67.66	58.32	65.25	
	-	57.14	1.80	48.98	
Q7	21.88	50.11	39.77	45.94	Αδρανής ασβέστης
	25.72	58,9	46.75	55.86	
	-	4.33	2.03	2.57	
Q8	23.82	54.78	47.63	51.77	Πολύ δραστικός ασβέστης
	26.87	61.79	53.73	61.62	
	-	32.43	5.91	38.09	
Q9	21.65	53.48	45.32	52.97	Πολύ δραστικός ασβέστης
	24.94	61.60	52.20	62.4	
	-	33.80	5.05	35.82	
Q10	22.41	58.71	55.92	55.25	Πολύ δραστικός ασβέστης
	25.48	66.76	63.58	63.07	
	-	40.68	3.02	58.53	
Q11	25.35	59.06	44.41	56.08	Πολύ δραστικός ασβέστης
	29.16	67.94	51.08	65.94	
	-	54.54	1.83	53.33	

** : Δραστηριότητα υπολογισμένη σύμφωνα με τους Baziotis et al. (2011)

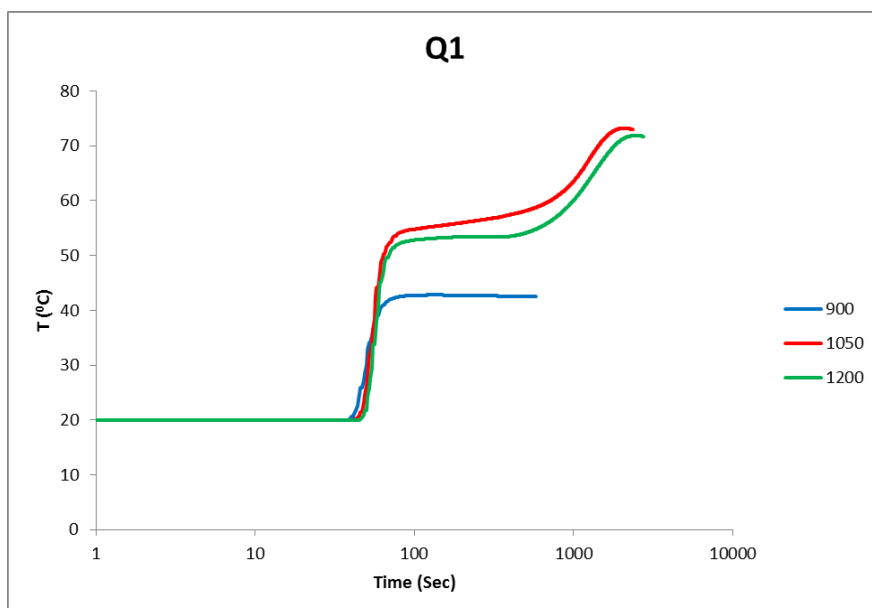
*** : Δραστηριότητα υπολογισμένη σύμφωνα με το πρότυπο EN459-2

**** : Δραστηριότητα υπολογισμένη σύμφωνα με το πρότυπο 12485 του 1996 (European Norm En 12485)

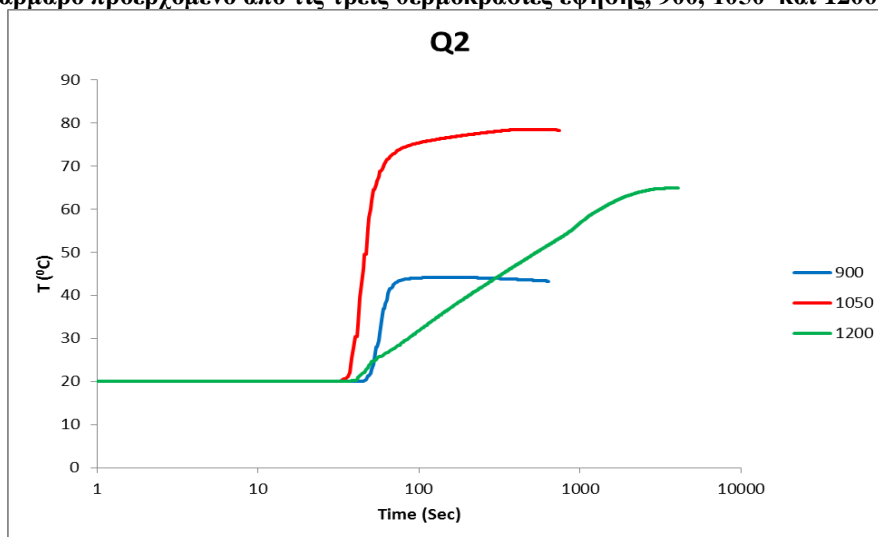
+ : Χαρακτηρισμός ασβέστη για τη θερμοκρασία των 1050 °C που στηρίζεται στα ακόλουθα εύρη: >30 πολύ δραστικός ασβέστης, 10-30 δραστικός ασβέστης, <10 αδρανής ασβέστης σύμφωνα με το πρότυπο 12485 του 1996 (European Norm En 12485)

12.4.1.1 Παράδειγμα σχολιασμού δραστηριότητας Ca- και Mg- πλούσιου ασβέστη

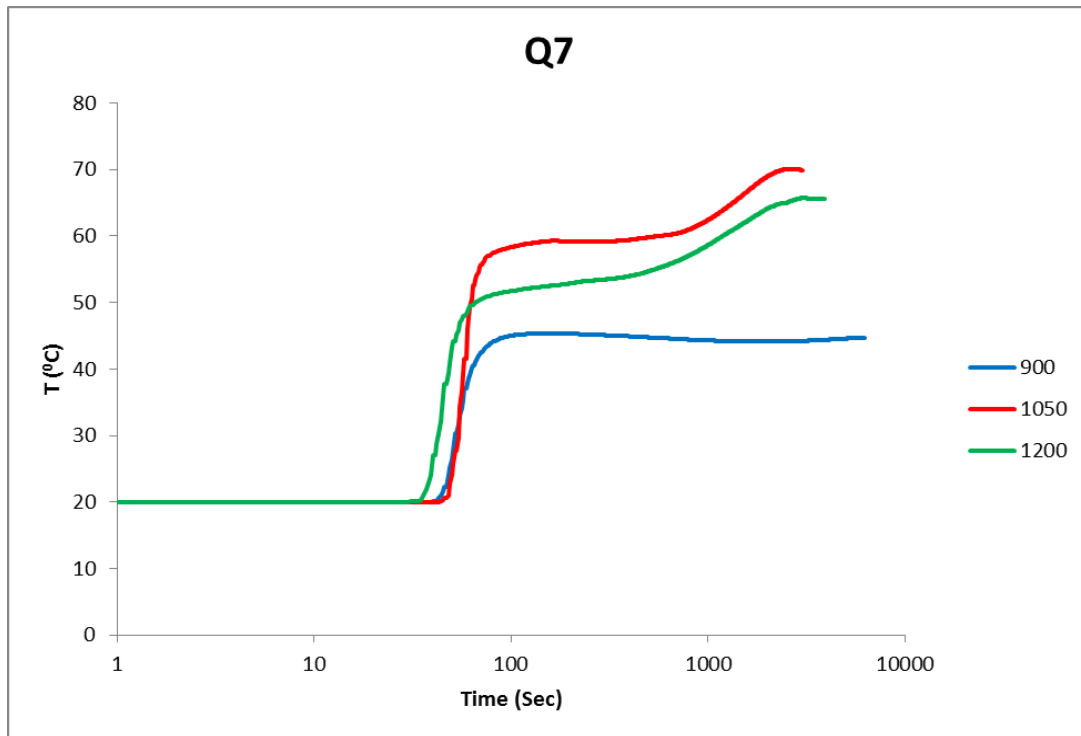
Στο παράδειγμα που ακολουθεί γίνεται σχολιασμός της συμπεριφοράς δύο ασβεστόλιθων, Q7 και Q8, και δύο μαρμάρων Q1 και Q2 που αποτελούν Mg-πλούσιο και Ca-πλούσιο, δείγμα αντίστοιχα. Τα δείγματα επελέγησαν και όπως έχουμε δείξει σε προηγούμενα κεφάλαια, είναι αντιπροσωπευτικά των μελετηθέντων δειγμάτων της παρούσης διατριβής. Τα αποτελέσματα προβάλλονται συγκρίνοντας τη θερμοκρασία με το χρόνο (Σχ. 12.6-12.9).



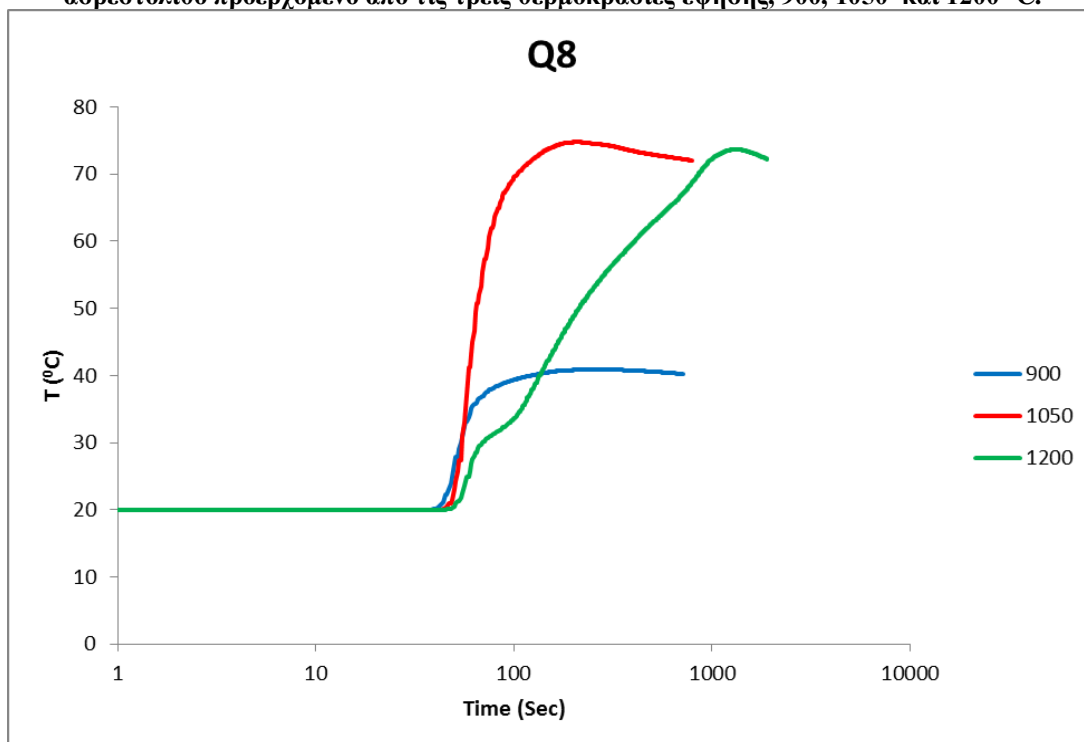
Σχήμα 12.6. Καμπύλες ενυδάτωσης σε λογαριθμική κλίμακα για το πλούσιο σε μαγνήσιο μάρμαρο προερχόμενο από τις τρεις θερμοκρασίες έψησης, 900, 1050 και 1200 °C.



Σχήμα 12.7. Καμπύλες ενυδάτωσης σε λογαριθμική κλίμακα για το πλούσιο σε ασβέστιο μάρμαρο προερχόμενο από τις τρεις θερμοκρασίες έψησης, 900, 1050 και 1200 °C.



Σχήμα 12.8. Καμπύλες ενδάτωσης σε λογαριθμική κλίμακα για τον πλούσιο σε μαγνήσιο ασβεστόλιθο προερχόμενο από τις τρεις θερμοκρασίες έψησης, 900, 1050 και 1200 °C.



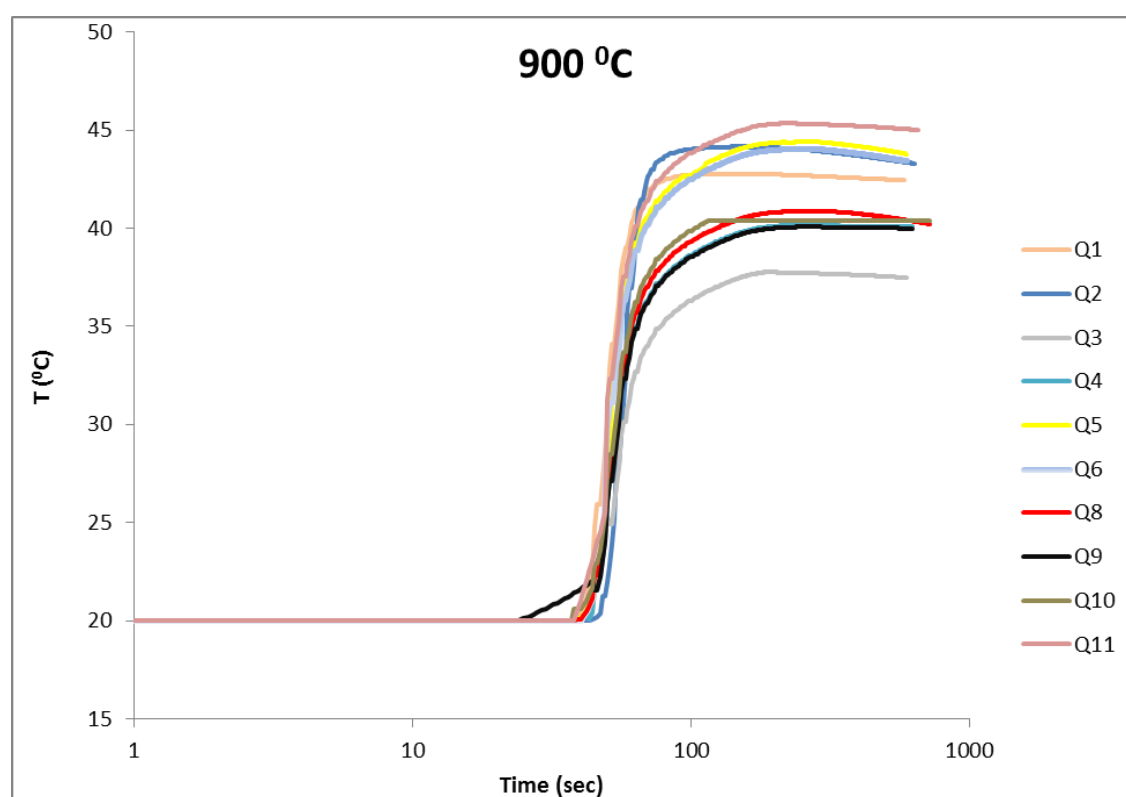
Σχήμα 12.9. Καμπύλες ενδάτωσης σε λογαριθμική κλίμακα για τον πλούσιο σε ασβέστιο ασβεστόλιθο προερχόμενο από τις τρεις θερμοκρασίες έψησης, 900, 1050 και 1200 °C.

12.4.1.2 Διαγράμματα Θερμοκρασίας - Χρόνου

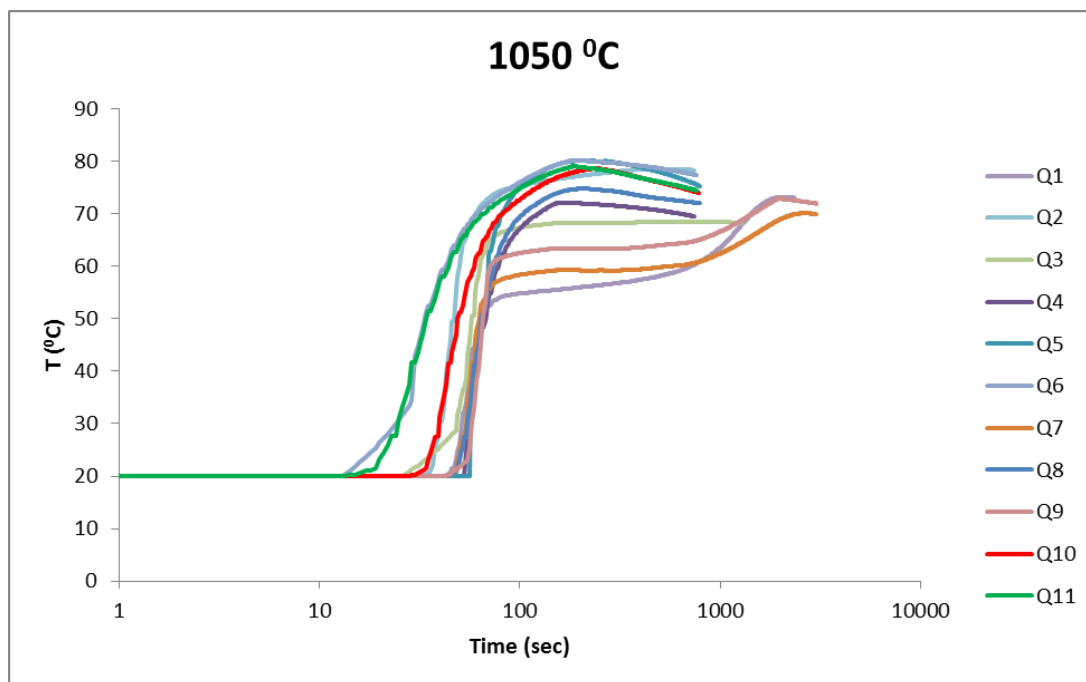
Α Θερμοκρασία έψησης

Η απεικόνιση των αποτελεσμάτων δραστηκότητας δίνεται στο παράρτημα Ε. Προβάλλονται τόσο τα φρέσκα δείγματα όσο και τα δείγματα τριών μηνών σε διαγράμματα θερμοκρασίας - χρόνου. Συσχετίζονται τα αποτελέσματα δραστηκότητας για κάθε δείγμα για όλες τις θερμοκρασίες έψησης του αντίστοιχου ασβέστη, τόσο φρέσκου όσο και τριών μηνών (Παρ. Ε, Σχ. 1-22).

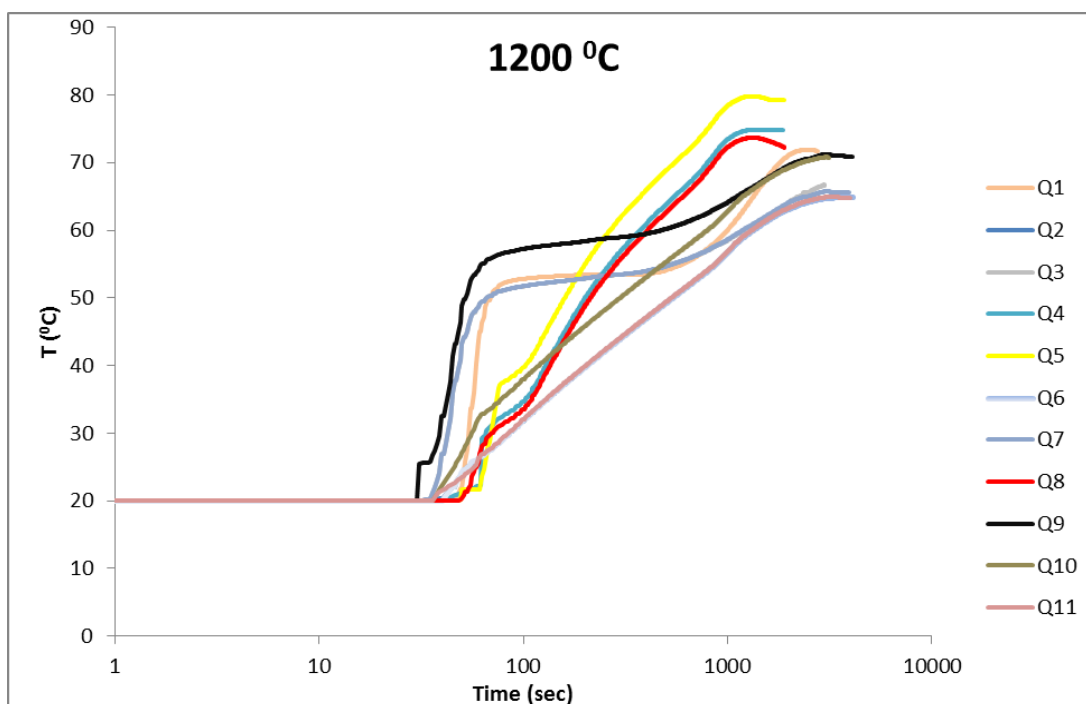
Παρακάτω συνοψίζονται και συγκρίνονται όλα τα διαγράμματα θερμοκρασίας-χρόνου για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης.



Σχήμα 12.10: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλα τα δείγματά μας (Q1-Q11) στη θερμοκρασία των 900 °C.



Σχήμα 12.11: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλα τα δείγματά μας (Q1-Q11) στη θερμοκρασία των 1050 °C.



Σχήμα 12.12: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλα τα δείγματά μας (Q1-Q11) στη θερμοκρασία των 1200 °C.

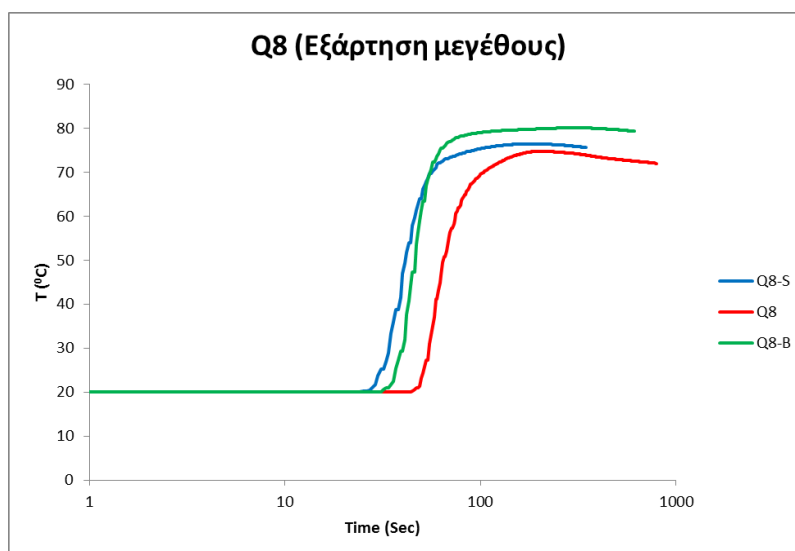
Από τα παραπάνω διαγράμματα (Σχ. 12.10-12.12) είναι φανερό ότι τη μεγαλύτερη δραστικότητα την έχουμε στη θερμοκρασία των 1050 °C. Τη μεγαλύτερη δραστικότητα την εμφανίζει ο ασβεστόλιθος Q8, ενώ την μικρότερη ο ασβεστόλιθος Q7. Από τα μάρμαρα, Q1, Q2, Q6, Q11, την υψηλότερη δραστικότητα παρουσιάζει

το μάρμαρο Q11, ενώ τις χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν εξίσου τα δείγματα Q1 και Q2. Ωστόσο, το δολομιτικό μάρμαρο Q1, απαιτεί πολύ περισσότερο χρόνο ώστε να φθάσει τη μέγιστη θερμοκρασία.

Παρόμοια συμπεριφορά, σε σχέση με το χρόνο που απαιτείται ώστε να φθάσουν τη μέγιστη θερμοκρασία παρουσιάζουν όλα τα δείγματα που είναι πλούσια σε μαγνήσιο (Q1, Q3, Q7 και Q9).

B Μέγεθος δείγματος

Άξιο αναφοράς αποτελεί η εξάρτηση της δραστηριότητας χρησιμοποιώντας διαφορετικό μέγεθος ασβέστη. Από το διάγραμμα 12.13 είναι φανερό ότι τη μεγαλύτερη δραστηριότητα την εμφανίζει το μεγαλύτερο μέγεθος (5-6 cm). Την μικρότερη δραστηριότητα εμφανίζει το κλάσμα 1.6-2 cm. Τέλος την ενδιάμεση δραστηριότητα εμφανίζει το μικρότερο μέγεθος (< 3mm). Η διαφορετική συμπεριφορά κατά την αντίδραση ενυδάτωσης των δειγμάτων με διαφορετικό μέγεθος, δείχνει ότι υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος κόκκων πάνω και κάτω από το οποίο, η αντίδραση του νερού με τον ασβέστη βελτιστοποιείται ως προς τη μέγιστη θερμοκρασία.



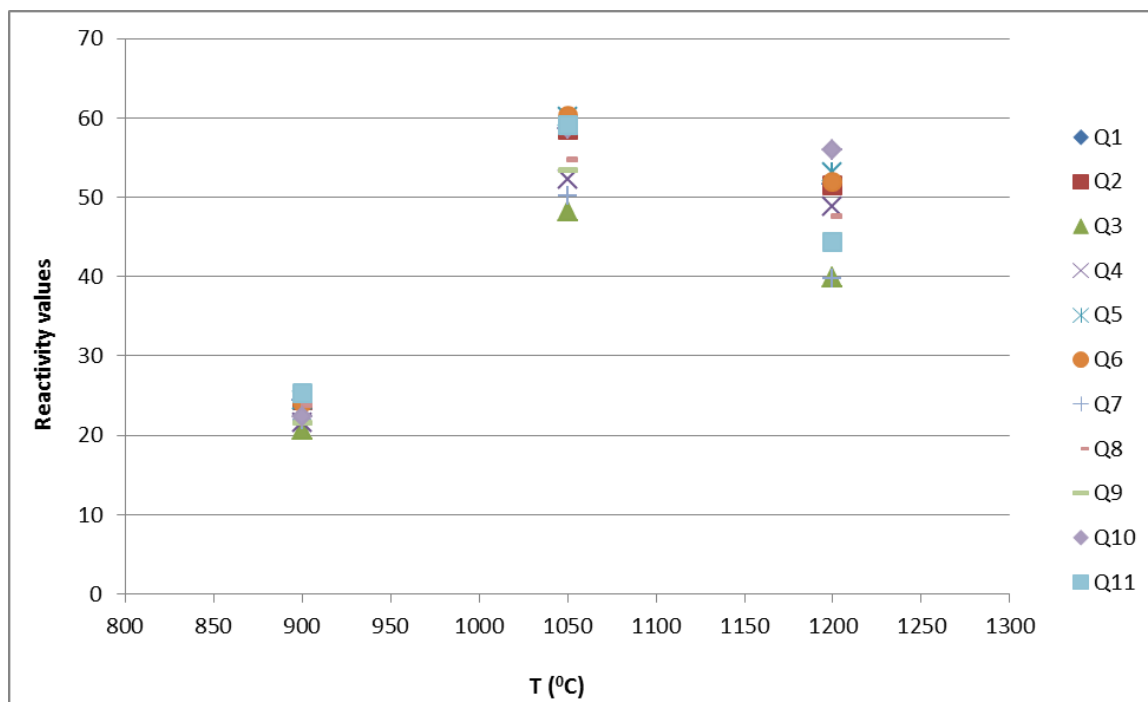
Σχήμα 12.13: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηριότητας για το δείγμα Q8 (διαφορετικού μεγέθους) στη βέλτιστη θερμοκρασία έψησης 1050 °C.

12.4.1.3 Διαγράμματα Δραστηριότητας

A Θερμοκρασία έψησης

Στο επόμενο διάγραμμα είναι φανερό ότι στους 1050 °C έχουμε τις μεγαλύτερες τιμές δραστηριότητας. Στους 900 °C έχουμε τις χαμηλότερες τιμές

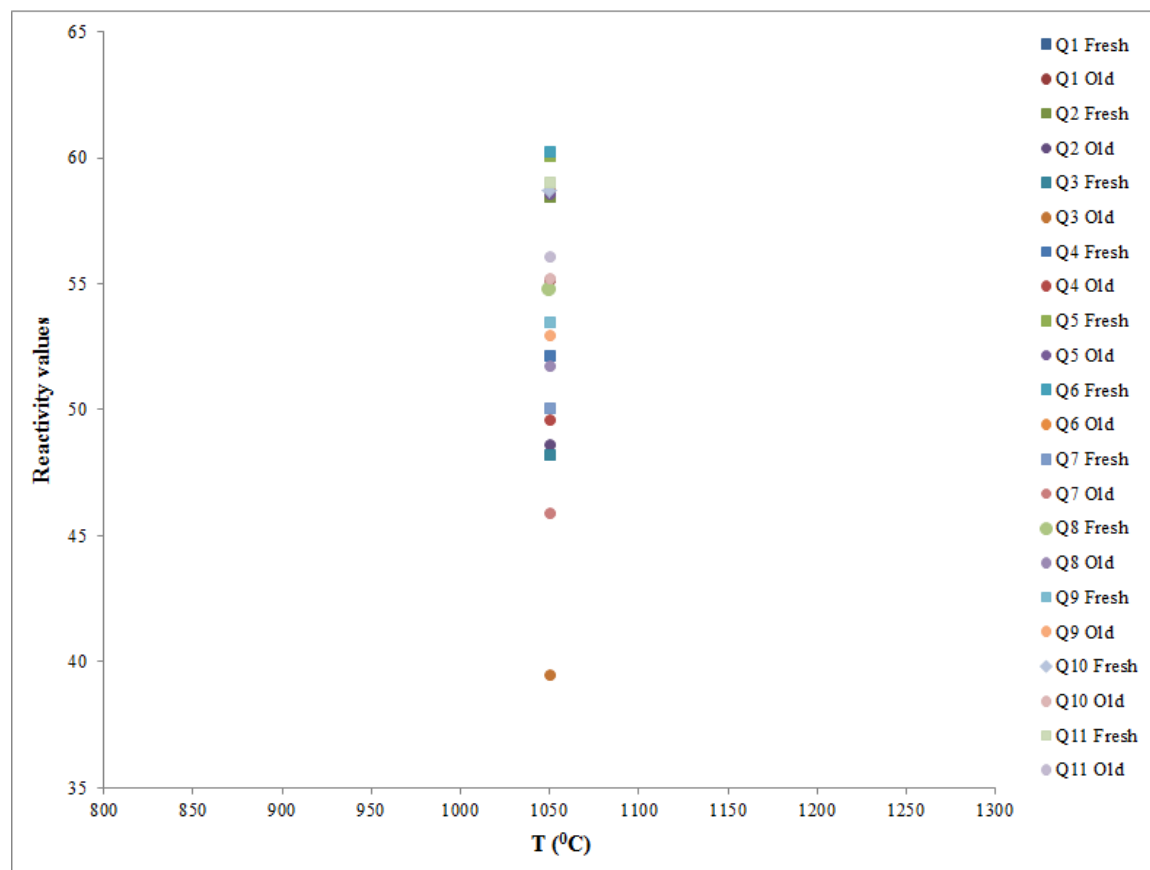
δραστικότητα λόγω ελλιπούς έψησης. Στους 1200 °C έχουμε υψηλές τιμές δραστικότητας, όμως πιο χαμηλές από τους 1050 °C λόγω του φαινομένου της υπερέψησης.



Σχήμα 12.14: Δραστικότητα και θερμοκρασία έψησης.

B Παλαιότητα δείγματος

Στο επόμενο διάγραμμα απεικονίζονται οι τιμές της δραστικότητας για τα φρέσκα και τριών μηνών δείγματα που έχουν ψηθεί στους 1050 °C. Είναι φανερό ότι η έννοια του χρόνου επιδρά αρνητικά στο υλικό που πρόκειται να αντιδράσει με το νερό. Ως εκ τούτου, οι υψηλότερες τιμές δραστικότητας εμφανίζονται στα φρέσκα δείγματα, συγκρίνοντάς τα με τις αντίστοιχες που προέρχονται από τα δείγματα των τριών μηνών.



Σχήμα 12.15: Σύγκριση τιμών δραστηκότητας φρέσκων δειγμάτων και παλαιότητας τριών μηνών για τη θερμοκρασία έψησης των 1050 °C.

12.4.1.4 Κριτική επί των αποτελεσμάτων δραστηκότητας

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 % κ.β.) ενώ αντίστοιχα αυτό με την μικρότερη περιεκτικότητα σε MgO είναι ο ασβεστόλιθος L5 (0.29 % κ.β.).

Για τον ασβέστη παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη δραστηκότητα εμφάνισε το δείγμα Q11 στους 1050°C με τιμή 67.94. Αντίθετα τη μικρότερη δραστηκότητα είχε το δείγμα Q3 στους 900°C με τιμή 20.71. Σε συμφωνία με τις μέγιστες τιμές δραστηκότητας, τις χαμηλότερες τιμές CO₂ στον ασβέστη παρουσιάζουν τα δείγματα Q10 και Q11 με περιεκτικότητα που φθάνει τα 1.8 και 2.9 % κ.β., αντίστοιχα. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 12.3 που δίνεται στο τέλος του κεφαλαίου.

12.4.2 Πειράματα δραστηκότητας (με μίγματα νερών)

Τα πειράματα δραστηκότητας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας όχι μόνο απιονισμένο νερό, αλλά και μίγματα νερών. Τα μίγματα νερών αντιστοιχούν σε έξι (6) δείγματα, τα οποία εκφράζουν ακραία μέλη του μελετηθέντος συστήματος. Έτσι λοιπόν, χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα νερού πηγής, ένα απιονισμένο, και δύο μίγματα αυτών, σε αναλογίες 50:50 και 25:75 αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκαν, δύο ακόμα δείγματα νερών, τα οποία ήταν εμπλουτισμένα, σε χλωριόντα και θειικά ανιόντα αντίστοιχα. Σκοπός, ήταν να καλυφθεί ένα μεγάλο φάσμα συστάσεων νερών, ώστε να μπορέσει να αποκαλυφθεί η συσχέτιση της χημικής σύστασης του νερού, με τη δραστηκότητα.

12.4.2.1 Αποτελέσματα νερών

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των νερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή απεικονίζονται στον πίνακα 12.2. Οι τιμές αγωγιμότητας των αναλυθέντων νερών κυμαίνονται από 31 έως 2591 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ειδικότερα, το δείγμα W3 έχει αγωγιμότητα 792 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ τις υψηλότερες τιμές έχουν το δείγμα W5 (πλούσιο σε Cl⁻) και W6 (πλούσιο σε SO₄²⁻) με 2591 και 2447 $\mu\text{S}/\text{cm}$ αντίστοιχα. Τα μίγματα νερών W1 και W4, έχουν αγωγιμότητα 572 και 274 $\mu\text{S}/\text{cm}$ αντίστοιχα.

Πίνακας 12.2 : Χημική σύσταση αναλυθέντων νερών

Δείγμα	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Τύπος	Μίγμα*	Απιονισμένο	Πηγής	Μίγμα	Cl- πλούσιο	SO ₄ ²⁻ πλούσιο
pH	6.71	7.75	7.29	6.8	7.28	7.31
Αγωγιμότητα (σε $\mu\text{S}/\text{cm}$)	571	31	792	274	2591	2447
Όλικη σκληρότητα (σε ppm CaCO ₃)	192	17,8	398	106,7	1513	370
m-αλκαλικότητα (σε ppm CaCO ₃)	170	30	350	85	330	350
Χλωριόντα (Cl ⁻)**	55	7.5	62.5	25.7	920	60
Θειικά (SO ₄ ²⁻)**	12	- ⁺	26	8	25	842
Όξινα ανθρακικά (HCO ₃ ⁻)**	203	5	409	102	403	427
Νιτρικά (NO ₃ ⁻)**	10	-	30	5		

*: 1. Μίγμα νερού W2 και W3 σε αναλογία 50:50; 4. Μίγμα νερού W2 και W3 σε αναλογία 75:25

** : σε ppm

+ : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

Οι τιμές σκληρότητας παρουσιάζουν παρόμοιες με την αγωγιμότητα τάσεις και κυμαίνονται από 17.8 έως 1513 ppm CaCO₃. Μέγιστη σκληρότητα παρατηρήθηκε στο δείγμα W5 και οφείλεται στην προσθήκη CaCl₂ κατά την τεχνητή αύξηση της περιεκτικότητας σε Ca (δείκτης σκληρότητας). Η M-αλκαλικότητα κυμαίνεται από 30 (δείγμα W2) έως 350 ppm CaCO₃ (δείγματα W3 και W6).

Πληροφορίες για τη χημική διεργασία που ελέγχει την ενυδάτωση του ασβέστη μας παρέχουν τα διαλελυμένα ανιόντα Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- και NO_3^- . Το περιεχόμενο σε Cl^- κυμαίνεται από 7.5 (απιονισμένο νερό, δείγμα W2) έως 62.5 ppm (ακατέργαστο νερό, δείγμα W3). Ενδιάμεσες τιμές παρουσιάζουν τα δείγματα W1, W4 και W6. Το χημικώς κατεργασθέν δείγμα νερού W5 (πλούσιο σε Cl^-) έχει 920 ppm Cl^- . Όμοια, το δείγμα W4 είναι σχετικά πλούσιο σε SO_4^{2-} με περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 8 έως 26 ppm. Το χημικά κατεργασθέν δείγμα νερού W6 (πλούσιο σε SO_4^{2-}) περιέχει 842 ppm SO_4^{2-} . Στο δείγμα W2 το περιεχόμενο σε SO_4^{2-} ήταν κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Τα HCO_3^- και NO_3^- κυμαίνονται από 5 έως 427 ppm και 5 έως 30 ppm αντίστοιχα για το εύρος των δειγμάτων W1 έως W6.

12.4.2.2 Δραστικότητα

Η προβολή της δραστικότητας σε σχέση με τα δείγματα νερών W1 έως και W6, απεικονίζει μία θετική κορυφή στο δείγμα W5 (πλούσιο σε Cl^-) δείχνοντας τη σημαντική επίδραση των Cl^- (Σχ. 1 σε Baziotis, EN459 και Potgieter et al. 2003). Αντίθετα, τα SO_4^{2-} φαίνεται να έχουν μικρή επίδραση καθώς η δραστικότητα κυμαίνεται μεταξύ των δειγμάτων W3 και W4 (Σχ. 12,17).

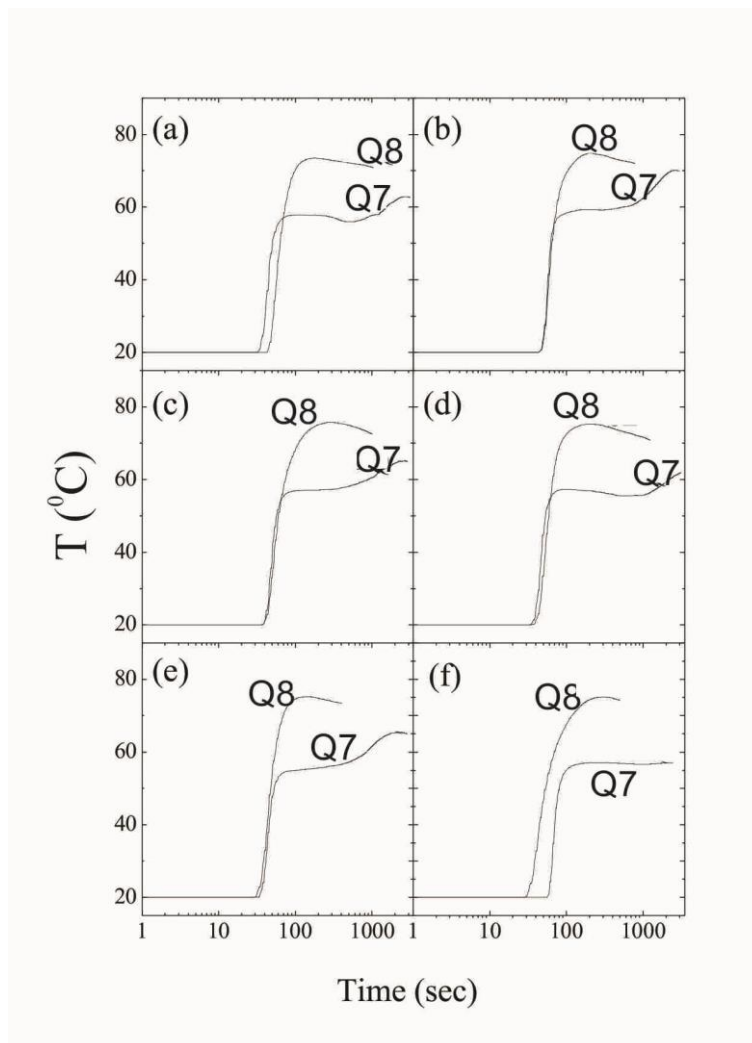
Στο σχήμα 12.16, προβάλλουμε την αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με το χρόνο ενυδάτωσης του ασβέστη. Όλες οι προβολές εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά γνωρίσματα που συνοψίζονται στα παρακάτω:

(1) οι καμπύλες άσβηστου ασβέστη για τα δείγματα L7 και L8, εμφανίζουν ένα αρχικώς απότομο τμήμα που χαρακτηρίζεται από αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μία τοπικά μέγιστη τιμή (TMT), και ακολούθως ένα ομαλό τμήμα της καμπύλης, (2) οι υψηλότερες τιμές TMT, εμφανίζονται όταν προστίθεται το δείγμα νερού που είναι πλούσιο σε Cl^- , (3) το δείγμα L7 (πλούσιο σε Mg) δείχνει μία σχετικά πολύπλοκη εξέλιξη θερμοκρασίας-χρόνου, ενώ το L8 (πλούσιο σε Ca) απεικονίζει μία απλούστερη εξώθερμη συμπεριφορά.

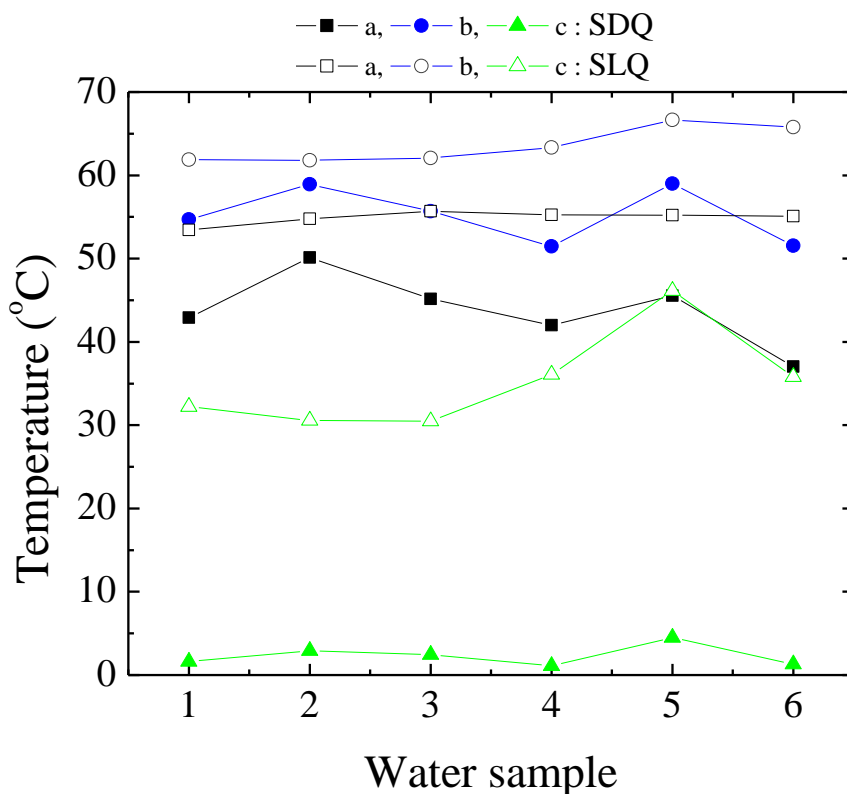
Ειδικότερα, το πλούσιο σε Mg δείγμα παρουσιάζει μία καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου που αποτελείται από τρία διαφορετικά τμήμα.

Το πρώτο χαρακτηρίζεται από απότομη αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μία TMT. Το δεύτερο τμήμα χαρακτηρίζεται από μικρές θερμοκρασιακές ανωμαλίες (αυξομειώσεις). Το τρίτο τμήμα χαρακτηρίζεται από ομαλή αύξηση μέχρι την επίτευξη της μέγιστης τιμής. Το πλούσιο σε Ca δείγμα παρουσιάζει μία καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου που αρχικά η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα (λιγότερη

απότομη σε σχέση με την αντίστοιχη του δείγματος L7) μέχρι μία TMT και ακολούθως οριζοντιώνεται μέχρι τη μέγιστη τιμή θερμοκρασίας. Η τιμή TMT για το πλούσιο σε Ca είναι πάντα μικρότερη από την αντίστοιχη του δείγματος που είναι πλούσιο σε Mg (L7). Επιπλέον, στο δείγμα (L8) η TMT σχεδόν ταυτίζεται με τη μέγιστη παρατηρούμενη θερμοκρασία.



Σχήμα 12.16. Μεταβολή των καμπύλων ενυδάτωσης που εκφράζονται ως προβολή μετρούμενης θερμοκρασίας με το χρόνο. a: μίγμα νερών W2 και W3 σε αναλογία 50:50, b: απιονισμένο, c: νερό πηγής, d: μίγμα νερών W2 και W3 σε αναλογία 75:25, e: Cl^- -πλούσιο and f: SO_4^{2-} -πλούσιο.



Σχήμα 12.17. Σύγκριση των μεταβολών δραστηριότητας με διαφορετικά σείτ νερών (W1 έως W6). Μεθοδολογίες υπολογισμού δραστηριότητας: (a) Baziotis et al (2011), (b). EN459 και (c). Potgieter (2003). Ονοματολογία νερών W1: μίγμα νερών W2 και W3 σε αναλογία 50:50, W2: απιονισμένο, W3: νερό πηγής, W4: μίγμα νερών W2 και W3 σε αναλογία 75:25), W5: Cl⁻-πλούσιο and W6: SO₄²⁻-πλούσιο.

12.5 Ρόλος του νερού κατά τη διαδικασία παραγωγής ασβέστη

Η διαδικασία παραγωγής υδρασβέστου περιλαμβάνει δύο συστατικά, τον άσβηστο ασβέστη και το νερό. Ο άσβηστος ασβέστης προέρχεται από την έψηση του αρχικώς ακατέργαστου ανθρακικού πετρώματος και η διαδικασία παραγωγής του είναι πλήρως ελεγχόμενη (π.χ. επιλογή συγκεκριμένου ακατέργαστου υλικού, μέγεθος δοκιμίων, θερμοκρασία έψησης κλπ.). Όμοια, το νερό, πριν προστεθεί στον άσβηστο ασβέστη, πρέπει να ελέγχεται πλήρως ως προς τη χημική του σύσταση. Το στάδιο αυτό είναι κρίσιμο, καθώς, τα ιόντα που είναι διαλελυμένα στο νερό, επηρεάζουν τη δραστηριότητα και κατ'επέκταση, ποιότητα του τελικώς παραγόμενου ασβέστη.

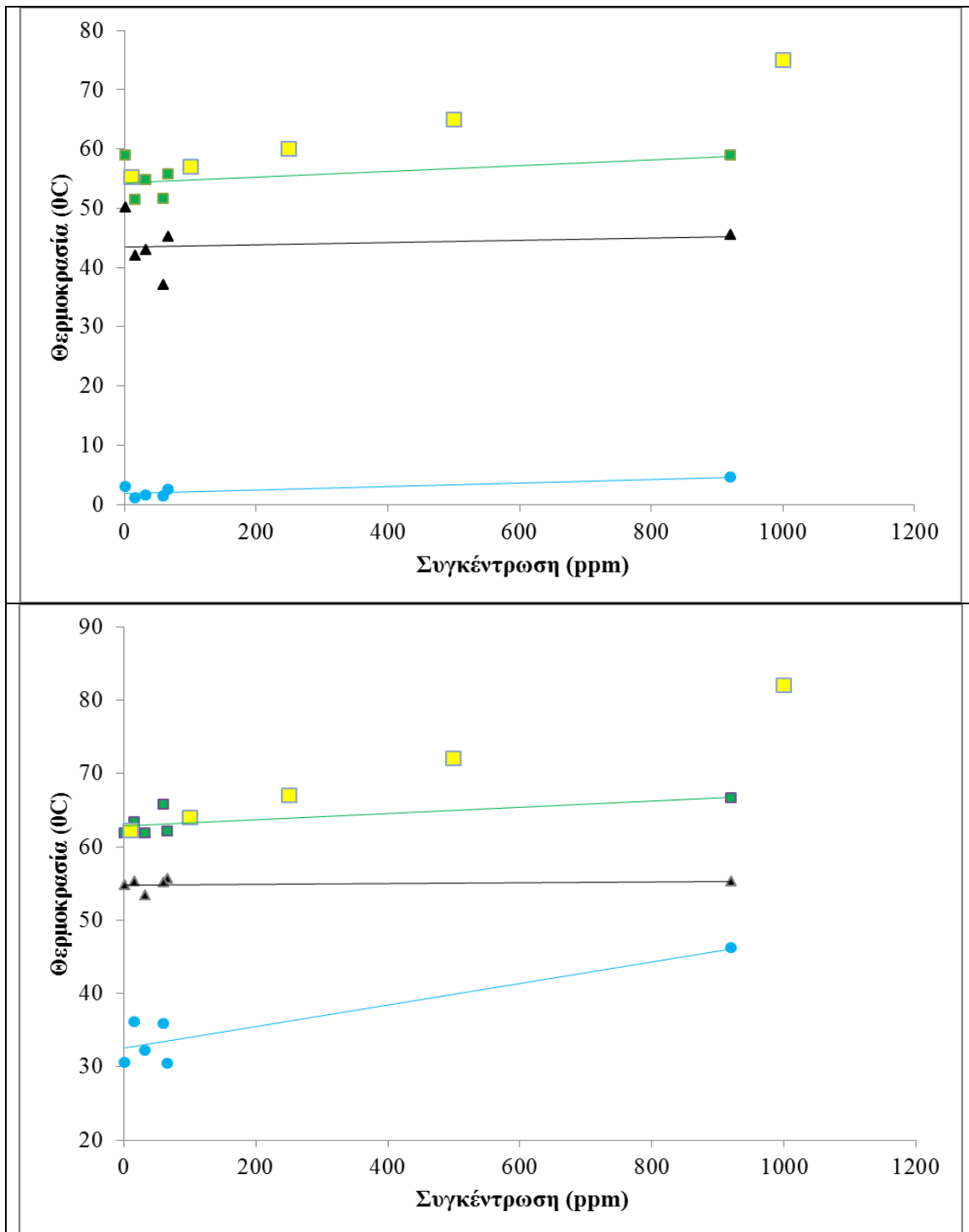
12.5.1 Ρόλος των μιγμάτων νερών

Ο ρόλος της χημείας των μιγμάτων νερών κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του ασβέστη σχετίζεται με την επίδραση της διαλυτότητας του κάθε ανιόντος που περιέχεται στο νερό. Όσο πιο ευδιαλυτό είναι ένα ιόν, τόσο περισσότερο επιδρά θετικά στο ρυθμό ενυδάτωσης. Τα ανιόντα CO₃²⁻, SO₄²⁻, και PO₄³⁻ επιδρούν ανασταλτικά στη διαδικασία της ενυδάτωσης της άσβεστης ασβέστου, ενώ αντίθετα,

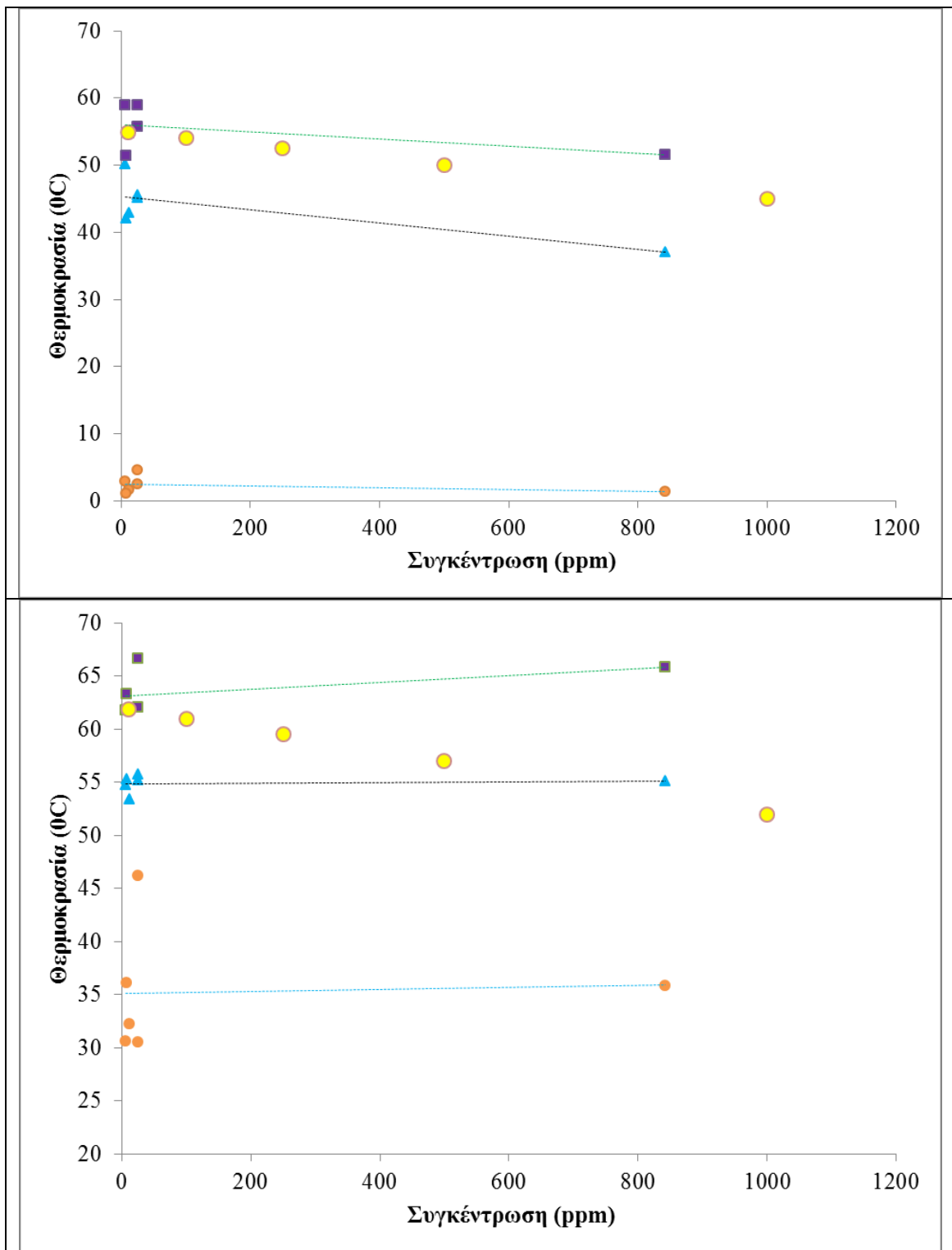
τα ανιόντα Cl^- και NO_3^- την επιταχύνουν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παρουσία ποσοτήτων θεικών ανιόντων (SO_4^{2-}) σε μη καθαρά νερά. Η παρουσία τους προκαλεί το σχηματισμό γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) στην επιφάνεια του ασβέστη, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διαδικασίας ενυδάτωσης. Ο νεο-σχηματισμός γύψου εμποδίζει τη διείσδυση νερού στο εσωτερικό του ασβέστη επιβραδύνοντας την ενυδάτωσή του όπως άλλωστε διεπίστωσαν και οι Boynton (1966), Dornap (1977), Hassibi (1999), Holmes & Wingate (1997) και Potgieter et al. (2003). Ομοίως, η παρουσία υψηλών ποσοτήτων θεικών αλάτων ελαττώνει τις τιμές της δραστηριότητας και του ρυθμού ενυδάτωσης. Αντίθετα, η προσθήκη ιόντων χλωρίου (Cl^-) στο νερό επιταχύνει τη διαδικασία της ενυδάτωσης. Το τελευταίο οφείλεται στην αντίδραση των διαλελυμένων ιόντων Cl^- και Ca^{+2} που σχηματίζουν πολύ ευδιάλυτα προϊόντα CaCl_2 . Η διαλυτότητα του CaCl_2 είναι μεγαλύτερη από εκείνη του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ γι' αυτό και επιταχύνεται η διαδικασία της ενυδάτωσης. Όμοια η προσθήκη των ιόντων Cl^- αυξάνει τη δραστηριότητα της άσβηστης ασβέστου, γεγονός που διευκολύνει το μετασχηματισμό της τελευταίας σε σβησμένη άσβεστο κατά την ενυδάτωση.

12.5.2. Ρόλος των φυσικών νερών

Πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι, για να μπορέσει επιτυχώς να ολοκληρωθεί η διαδικασία της ενυδάτωσης, το προστιθέμενο νερό απαιτείται να είναι εξαιρετικά καθαρό, απαλλαγμένο από άλατα (Boynton 1966, Dornap 1977, Hassibi 1999, Holmes and Wingate 1997). Στην παρούσα μελέτη διατυπώνεται για πρώτη φορά ότι δεν υπάρχει απευθείας στατιστική σχέση μεταξύ της δραστηριότητας ή του ρυθμού ενυδάτωσης του ασβέστη, και των ανιόντων που περιέχει το προστιθέμενο νερό. Οι τιμές των ανιόντων των διαφορετικών νερών παραμένουν σταθερές με αύξηση των τιμών δραστηριότητας. Αυτό σημαίνει ότι δεν επηρεάζουν τη συμπεριφορά του άσβηστου ασβέστη κατά τη διεργασία της ενυδάτωσης (Σχ. 12.18 και 12.19).



Σχήμα 12.18. Μεταβολή των τιμών δραστηκότητας σε σχέση με τα ανιόντα χλωρίου για δύο άσβηστους ασβέστες, τον Mg-πλούσιο (α) και Ca-Πλούσιο (β). Κίτρινα τετράγωνα: επανειπολογισμένα δεδομένα μιγμάτων νερών (Potgieter et al. 2003). Δεδομένα δραστηκότητας παρούσης μελέτης απεικονίζονται με όλα τα άλλα τετράγωνα (EN459), τρίγωνα (Baziotis et al 2011) και κυκλούς (Potgieter et al. 2003).

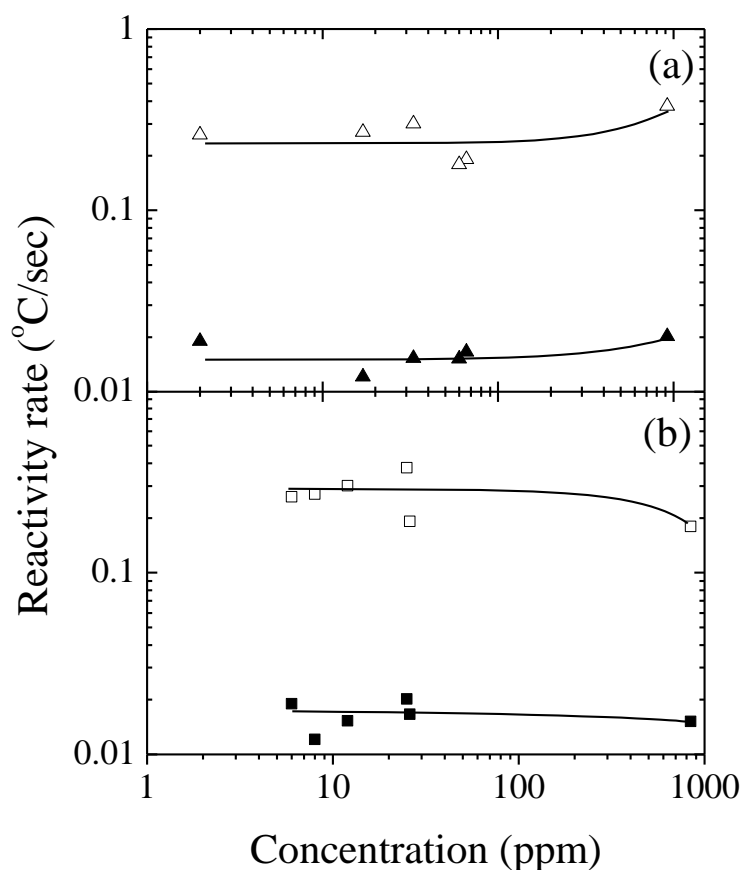


Σχήμα 12.19. Μεταβολή των τιμών δραστηκότητας σε σχέση με τα ανιόντα θεικών για δύο άσβηστους ασβέστες, τον Mg-πλούσιο (α) και Ca-Πλούσιο (β). Κίτρινα τετράγωνα: επανειπολογισμένα δεδομένα μγμάτων νερόν (Potgieter et al. 2003). Δεδομένα δραστηκότητας παρούσης μελέτης απεικονίζονται με όλα τα άλλα τετράγωνα (EN459), τρίγωνα (Baziotis et al 2011) και κυκλους (Potgieter et al. 2003).

Στα σχήματα 12.18 και 12.19 είναι εμφανής η γραμμική συσχέτιση των ανιόντων με τις τιμές δραστηριότητας. Τα αποτελέσματα αποδίδονται με μία γραμμική συνάρτηση της μορφής $\psi = \alpha\chi + \beta$, όπου α εκφράζει την κλίση της καμπύλης και β τις αρχικές συνθήκες δραστηριότητας. Στα ίδια σχήματα προβάλλονται γραμμικά δεδομένα μιγμάτων νερών που προέρχονται από τους (Potgieter et al. 2003) και τα οποία έχουμε επανεπεξεργαστεί. Η επεξεργασία των δεδομένων αυτών ακολουθεί δύο στάδια: (1) διατήρηση της ίδιας αρχικής κλίσης (συντελεστής α) που αρχικά διέθεταν και (2) επιλογή συντελεστή β σε τιμές αντίστοιχες με τις αρχικές των δεδομένων της παρούσης μελέτης. Το (2) επιτρέπει την τεχνητή απομάκρυνση όλων των άλλων παραγόντων επίδρασης εκτός της χημικής σύστασης του νερού (ανιόντα νερού).

Συγκρίνοντας τα δεδομένα που προβάλλονται στα σχήματα 12.18 και 12.19, προκύπτει ότι με αύξηση του ασβεστίου στο παραγόμενο προϊόν (ασβέστης), σχηματίζεται ένα τρίγωνο του οποίου η γωνία είναι μικρότερη. Γι' αυτό, για την περίπτωση του Ca-πλούσιο ασβέστη η χημική σύσταση του νερού επιδρά ελάχιστα στη δραστηριότητα. Επομένως, για τα όρια των νερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή (αγωγιμότητα $< 2600 \mu\text{S}/\text{cm}$, Cl^- και $\text{SO}_4^{2-} < 1000 \text{ ppm}$), θα πρέπει να αναπαράγουν τις παρατηρούμενες τάσεις δραστηριότητας. Όμοια αποτελέσματα προέκυψαν για τα χαμηλότερης αγωγιμότητας νερά. Αποτέλεσμα των ανωτέρω είναι ότι νερά χαμηλής αγωγιμότητας δεν συμβάλουν κατ' ανάγκη στην παραγωγή περισσότερο δραστικού ασβέστη.

Συγκρίνοντας την περιεκτικότητα του νερού σε χλωριόντα και θειικά ιόντα με το ρυθμό δραστηριότητας, δίνεται η δυνατότητα προσομοίωσης της διαδικασίας ενυδάτωσης και της επίδρασης της χημικής σύστασης του νερού. Οι τιμές δραστηριότητας διαιρούνται με το χρόνο που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη τιμή θερμοκρασίας. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ο ρυθμός δραστηριότητας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 12.20, οι τιμές δραστηριότητας μεταβάλλονται με λογαριθμικό τρόπο με το χρόνο. Γι' αυτό το λόγο, προβάλλεται ο ρυθμός δραστηριότητας σε σχέση με τα ανιόντα (χλωριόντα Σχ. 12.20α και θειικά ιόντα Σχ. 12.20β) με τους δύο άξονες σε λογαριθμική κλίμακα. Προκύπτει ότι ο ασβέστης που είναι πλούσιος σε μαγνήσιο έχει πολύ μικρότερο ρυθμό δραστηριότητας σε σχέση με τον αντίστοιχο ασβέστη που είναι πλούσιος σε ασβέστιο. Επιπλέον, η επίδραση των χλωριόντων στο ρυθμό δραστηριότητας είναι πάντα θετική, ανεξάρτητα από τη χημική σύσταση του ασβέστη. Αντίθετα, μία σχετικώς αρνητική κλίση των θεικών στο ρυθμό δραστηριότητας δείχνει ότι επιβραδύνουν τη διαδικασία ενυδάτωσης.



Σχήμα 12.20. Μεταβολή του ρυθμού δραστηκότητας (σε °C/sec) σε σχέση με ανιόντα (a) χλωριόντα και (b) θειικά. (Ca-πλούσιος: ανοικτά σύμβολα και Mg-πλούσιος: γεμάτα σύμβολα).

12.6 Συνολικός πίνακας δραστηκότητας όλων των δειγμάτων

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας (Πιν. 12.3) με τις δραστηκότητες όλων των μελετηθέντων δειγμάτων πετρωμάτων σε σχέση με τις χημικές ιδιότητες τους. Σε αυτόν απεικονίζεται ο χημισμός του ασβέστη όπως εκφράζεται από τις περιεκτικότητες σε CaO, MgO και CO₂, σε σχέση με τις δραστηκότητες για τις διάφορες θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 12.3. Χημικές Ιδιότητες ασβέστη.

Δείγμα	Δραστικότητα ασβέστη				CaO in lime			MgO in lime			CO ₂ in lime		
	900°C	1050°C	1200°C	1050°C 3 μηνών	900°C	1050°C	1200°C	900°C	1050°C	1200°C	900°C	1050°C	1200°C
Q1	22.78** 39.66 *** -****	58.67 67.40 3.37	51,90 61,33 2.41	55.15 64.62 2.31	54.45	53.56	54.78	37.78	37.16	38	0.87	0.95	1.23
Q2	24.15 41.07 -	58.49 66.47 48	44,96 55,86 1.78	48.63 59.04 42.85	84.25	90.88	90.2	1.24	1.34	1.33	8.39	0.57	0.68
Q3	20.71 24.96 -	48.25 58.15 38.0	39.88 48.06 2.0	39.48 53.42 -	79.58	80.36	80.26	15.05	15.19	15.18	3.74	0.35	0.38
Q4	21.56 24.91 -	52.18 60.28 30.77	48.76 56.34 6.43	49.61 59.03 28.23	84.54	91.15	90.54	0.9	0.97	0.96	8.85	0.58	0.31
Q5	24.43 27.56 -	60.10 67.80 34.78	53.18 60.00 9.05	58.56 65.61 43.63	86.89	93.98	93.17	0.45	0.48	0.48	8.98	0.63	0.36
Q6	24.09 27.06 -	60.24 67.66 57.14	51.93 58.32 1.80	58.89 65.25 48.98	85.83	92.5	91.93	1.07	1.15	1.14	8.68	0.46	0.12
Q7	21.88 25.72 -	50,11 58,9 4.33	39.77 46.75 2.03	45.94 55.86 2.57	61.14	61.59	61.56	35.23	35.49	35.47	1.24	0.81	0.8
Q8	23.82 26.87 -	54,78 61,79 32.43	47.63 53.73 5.91	51.77 61.62 38.09	83.67	93.06	93.24	1.01	1.12	1.13	8.72	0.48	0.18
Q9	21.65 24.94 -	53.48 61.60 33.80	45.32 52.20 5.05	52.97 62.4 35.82	77.75	78.43	78.33	16.04	16.18	16.16	3.52	0.29	0.33
Q10	22.41 25.48 -	58.71 66.76 40.68	55.92 63.58 3.02	55.25 63.07 58.53	85.71	95.12	95.45	2.23	2.48	2.49	7.37	0.32	0.26
Q11	25.35 29.16 -	59.06 67.94 54.54	44.41 51.08 1.83	56.08 65.94 53.33	84.61	91.41	90.75	0.99	1.07	1.06	8.76	0.51	0.23

** : Δραστικότητα υπολογισμένη σύμφωνα με τους Baziotis et al. (2011)
 *** : Δραστικότητα υπολογισμένη σύμφωνα με το πρότυπο EN459-2
 **** : Δραστικότητα υπολογισμένη σύμφωνα με το πρότυπο 12485 του 1996 (European Norm En 12485)

Κεφ. 13

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό συσχετίζονται οι ιδιότητες των ανθρακικών πετρωμάτων με εκείνες του ασβέστη. Επιπλέον, αναλύεται το μοντέλο δημιουργίας και εξέλιξης του ασβέστη. Απώτερο σκοπό αυτού του κεφαλαίου αποτελεί η θέσπιση εκείνων των κριτηρίων που θα χρησιμοποιηθούν για την τεκμηρίωση της καταλληλότητας του ακατέργαστου υλικού στη βιομηχανία του δομικού ασβέστη. Τέλος γίνεται και μία εκτενής ανάλυση του ρόλου του νερού στη διαδικασία ενυδάτωσης.

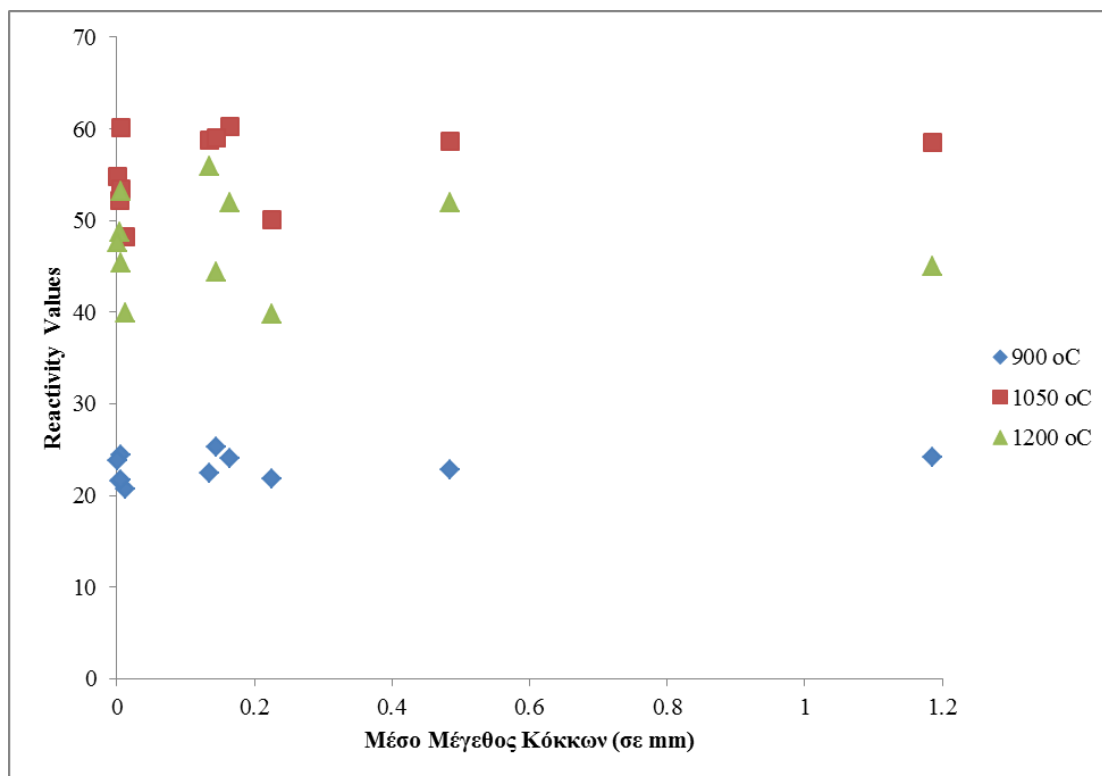
13.1 Συσχέτιση ιδιοτήτων

Όλες οι ιδιότητες που προέκυψαν από το κεφάλαιο 9, 11 και 12, λαμβάνονται υπόψιν στις επόμενες παραγράφους (13.1.1 και 13.1.2), με σκοπό να βρεθούν γενετικές σχέσεις μεταξύ αυτών και της δραστικότητας. Αρχικά μελετάται η σχέση των ιδιοτήτων του αρχικού ανθρακικού υλικού και εν συνεχεία του ασβέστη με τη δραστικότητα.

13.1.1 Ανθρακικό υλικό – Ασβέστης

13.1.1.1 Μέσο Μέγεθος κόκκων ανθρακικού υλικού – Δραστικότητα ασβέστη

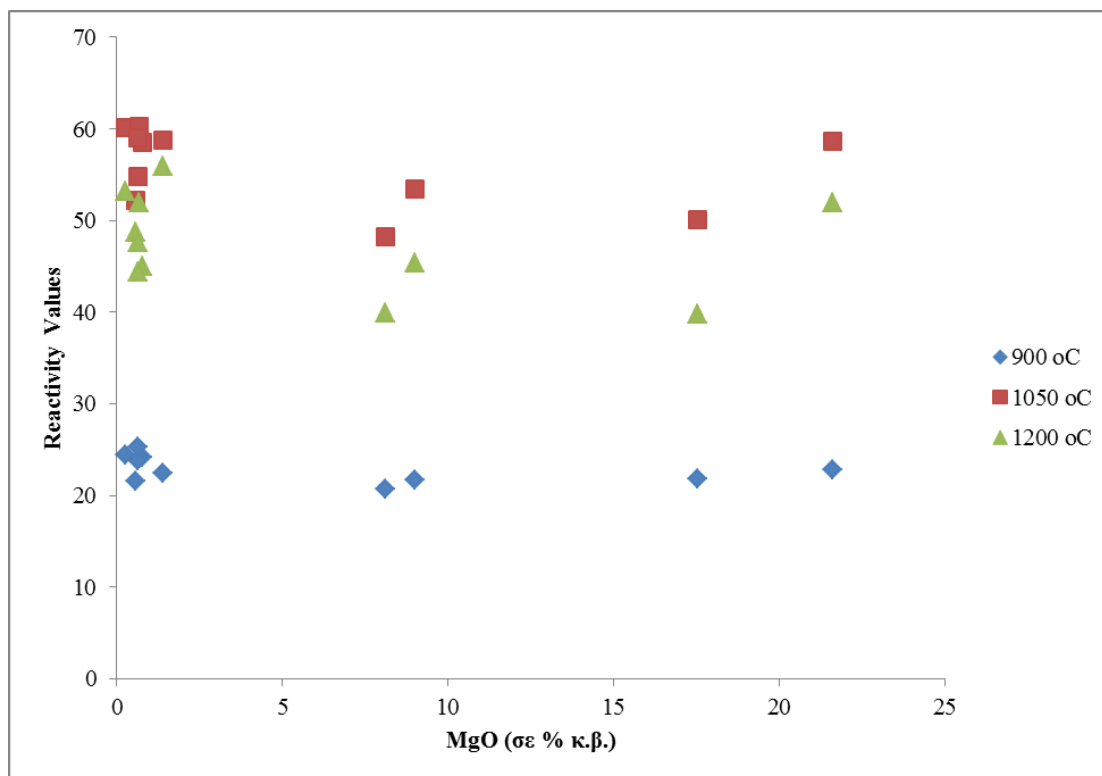
Στο επόμενο σχήμα οι τιμές δραστικότητας με το μέσο μέγεθος κόκκων του ανθρακικού υλικού όπως αυτές προέκυψαν στα κεφάλαια 9 και 11 (Πίνακες 9.9 και 11.6). Είναι φανερό ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των τιμών δραστικότητας και του μέσου μεγέθους κόκκων, για τιμές μικρότερες από 0.2 mm. Αντίθετα, για τιμές μεγέθους κόκκων μεγαλύτερες από 0.2 mm η συσχέτιση με τις τιμές δραστικότητας είναι ελαφρά θετική. Ο όρος ελαφρά θετική (ή αρνητική) συσχέτιση εκφράζει εκείνη την ποιοτική σχέση μεταξύ του μελετούμενου ζεύγους τιμών (π.χ. μέγεθος κόκκων - δραστικότητα) κατά την οποία η μία τιμή παρουσιάζει έντονη αύξηση ενώ η άλλη μικρή αύξηση (ή μείωση). Διαπιστώθηκε επίσης ότι σε υψηλή θερμοκρασία (1200 °C) υπάρχει ανομοιόμορφη κατανομή των τιμών δραστικότητας, γεγονός που αποδίδεται στην υπερέψηση του υλικού. Επιπρόσθετα, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των τιμών δραστικότητας και της θερμοκρασίας έψησης (βλ. Παράγραφο 13.3).



Σχήμα 13.1: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλα τα δείγματα (Q1-Q11) σε σχέση με το μέσο μέγεθος κόκκων του αρχικού υλικού.

13.1.1.2 Ποσοστό MgO ανθρακικού υλικού – Δραστικότητα ασβέστη

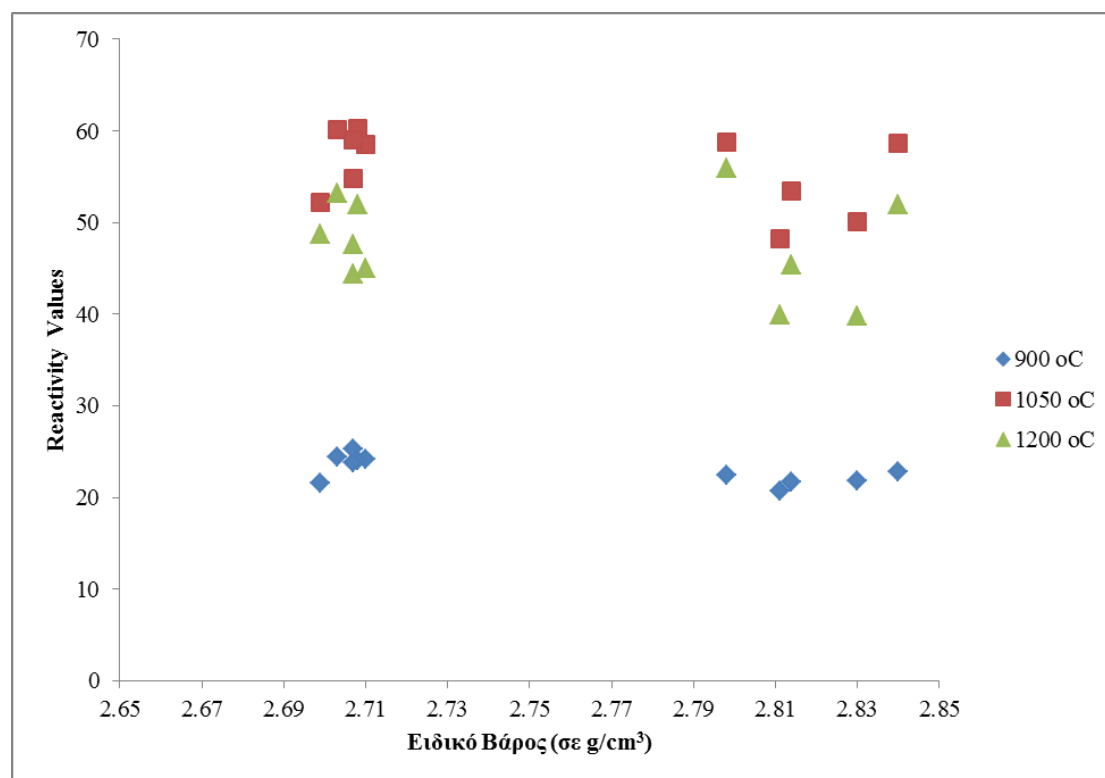
Στο επόμενο σχήμα είναι φανερό ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των τιμών δραστικότητας και του ποσοστού MgO του αρχικού υλικού, για τιμές του τελευταίου μικρότερες από 1.4 % κ.β. Αντίθετα, για τιμές MgO από 1.4 έως % κ.β.η συσχέτιση με τις τιμές δραστικότητας είναι αρνητική. Για τιμές δραστικότητας μεγαλύτερες από 8.0 % κ.β. η συσχέτιση με τις τιμές δραστικότητας είναι ελαφρά θετική.



Σχήμα 13.2: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλα τα δείγματα (Q1-Q11) σε σχέση με το ποσοστό MgO του αρχικού υλικού.

13.1.1.3 Ειδικό βάρος ανθρακικού υλικού – Δραστηκότητα ασβέστη

Στο επόμενο σχήμα είναι φανερό πως δεν επηρεάζονται οι τιμές δραστηκότητας με τις μεταβολές των τιμών του ειδικού βάρους του ανθρακικού υλικού. Παράλληλα, εμφανίζονται δύο διακριτοί πληθυσμοί που αντιστοιχούν σε Ca-πλούσια ($2.699-2.710 \text{ g/cm}^3$) και Mg-πλούσια ($2.798-2.840 \text{ g/cm}^3$) αρχικά υλικά.

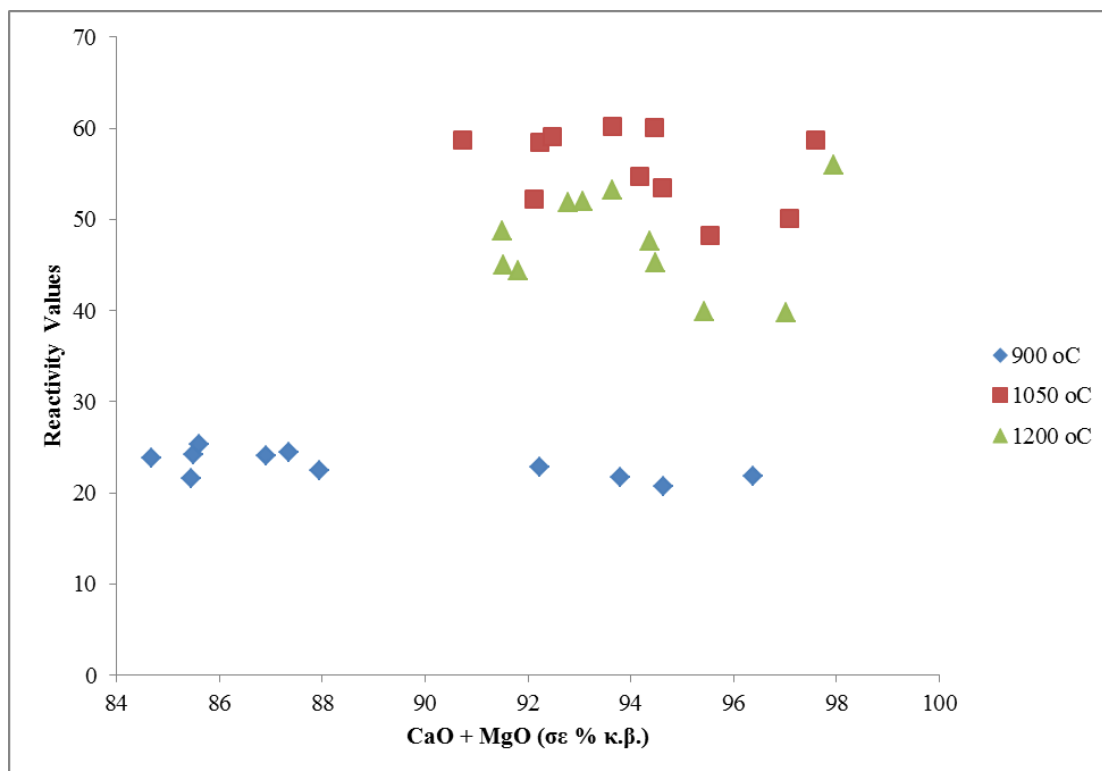


Σχήμα 13.3: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για όλα τα δείγματα (Q1-Q11) σε σχέση με το ειδικό βάρος του αρχικού υλικού.

13.1.2 Ασβέστης – Ασβέστης

13.1.2.1 Ποσοστό CaO+MgO ασβέστη – Δραστηκότητα ασβέστη

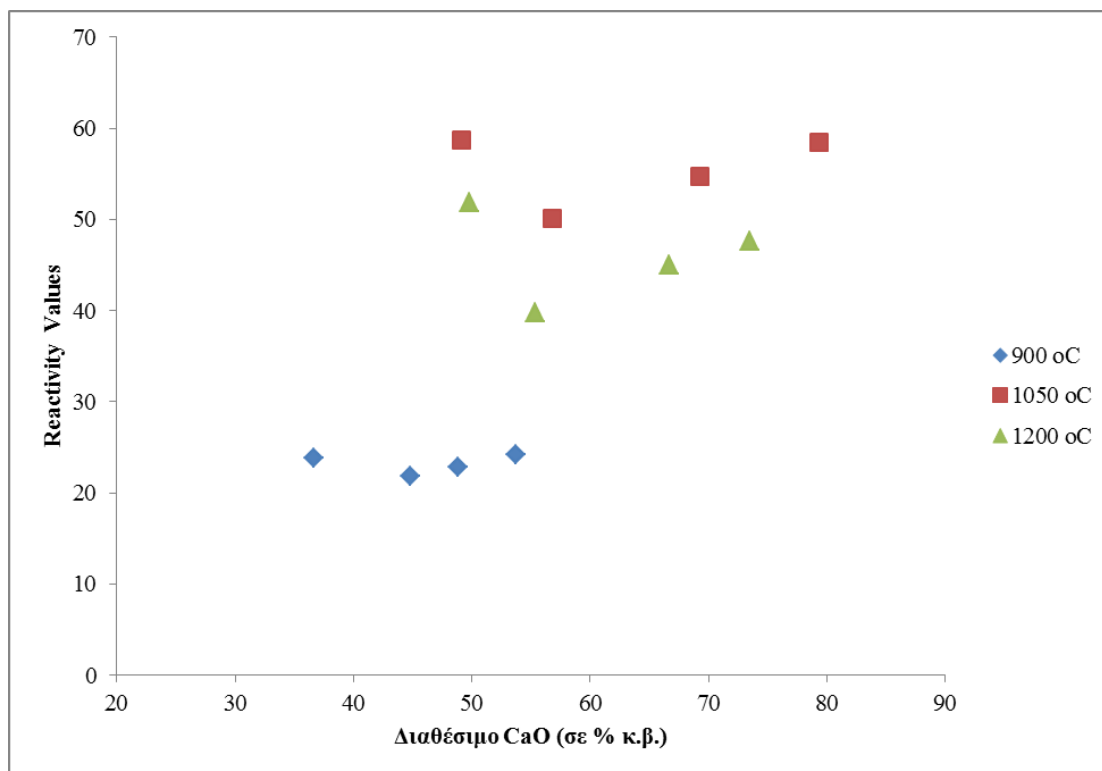
Στο επόμενο σχήμα είναι φανερό πως δεν επηρεάζονται οι τιμές δραστηκότητας με το άθροισμα CaO + MgO για τη θερμοκρασία των 900 °C. Σε αυξημένη θερμοκρασία (1050 και 1200 °C) περιορίζεται το εύρος του αθροίσματος ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η τιμή δραστηκότητας, εξαιτίας της διάσπασης των ανθρακικών και διαφυγής του CO₂. Ειδικότερα, σε αυξημένη θερμοκρασία έψησης (π.χ. 1050 °C), η διάσπαση των ανθρακικών οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίων ασβεστίου και μαγνησίου εκπεφρασμένη με μία μοναδική τιμή αθροίσματος CaO+MgO. Αυτό σημαίνει, ότι στα δείγματα που έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία έψησης, η τιμή του αθροίσματος, θα συγκλίνει προς μία μέγιστη τιμή. Αντίθετα, στα δείγματα που η διαδικασία είναι ημιτελής, το άθροισμα θα παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση, εξαρτώμενο κάθε φορά από το βαθμό διάσπασης των ανθρακικών.



Σχήμα 13.4: Συγκριτικά διαγράμματα δραστικότητας για όλα τα δείγματα (Q1-Q11) σε σχέση με το άθροισμα CaO + MgO του ασβέστη.

13.1.2.2 Ποσοστό διαθέσιμου CaO ασβέστη – Δραστικότητα ασβέστη

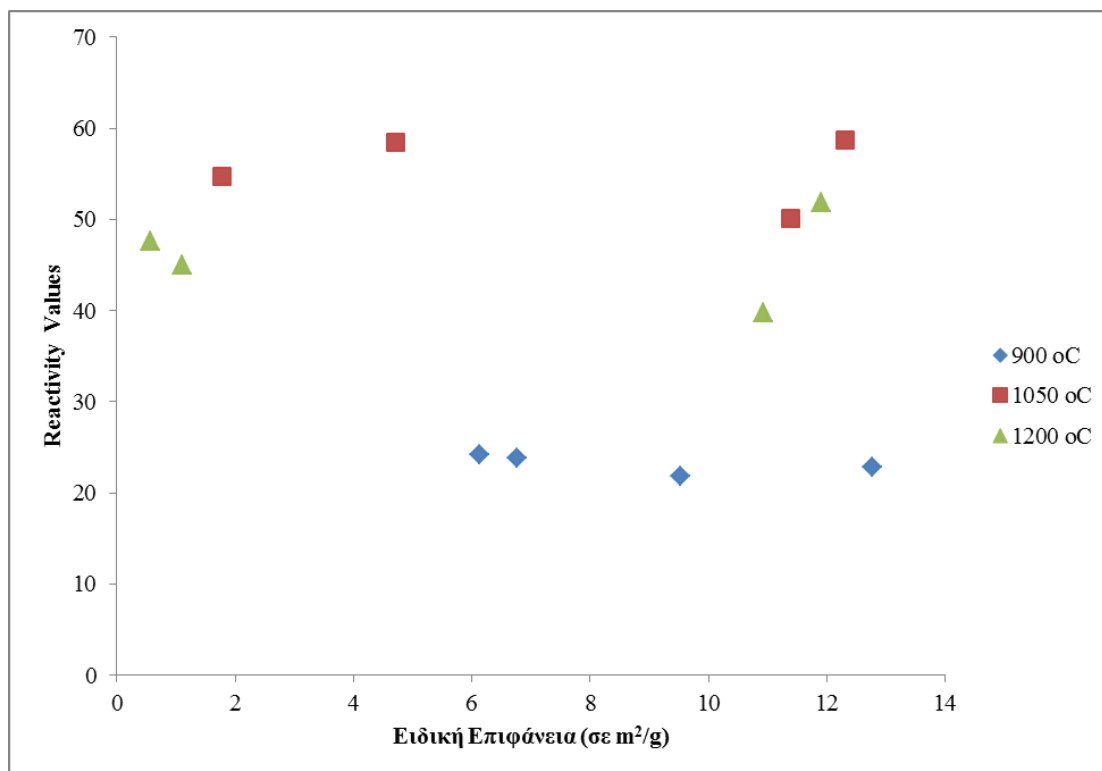
Στο επόμενο σχήμα είναι φανερή η αρχικώς αρνητική κι εν συνεχεία θετική συσχέτιση μεταξύ των τιμών δραστικότητας και του διαθέσιμου CaO. Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός της μετατόπισης προς μεγαλύτερες τιμές διαθέσιμου CaO για αυξημένες θερμοκρασίες όπως αυτές των 1050 και 1200 °C. Αυτό είναι λογικό, καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης, ολοκληρώνεται η διάσπαση των ανθρακικών με αποτέλεσμα αφενός να διαφεύγει το διοξείδιο του άνθρακα κι αφετέρου αυξάνεται η διαθέσιμη ποσότητα οξειδίων (ασβεστίου και μαγνησίου)(Σχ. 13.7).



Σχήμα 13.5: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για τα δείγματά Q1, Q2, Q7 και Q8 σε σχέση με το διαθέσιμο CaO του ασβέστη.

13.1.2.3 BET ασβέστη – Δραστηκότητα ασβέστη

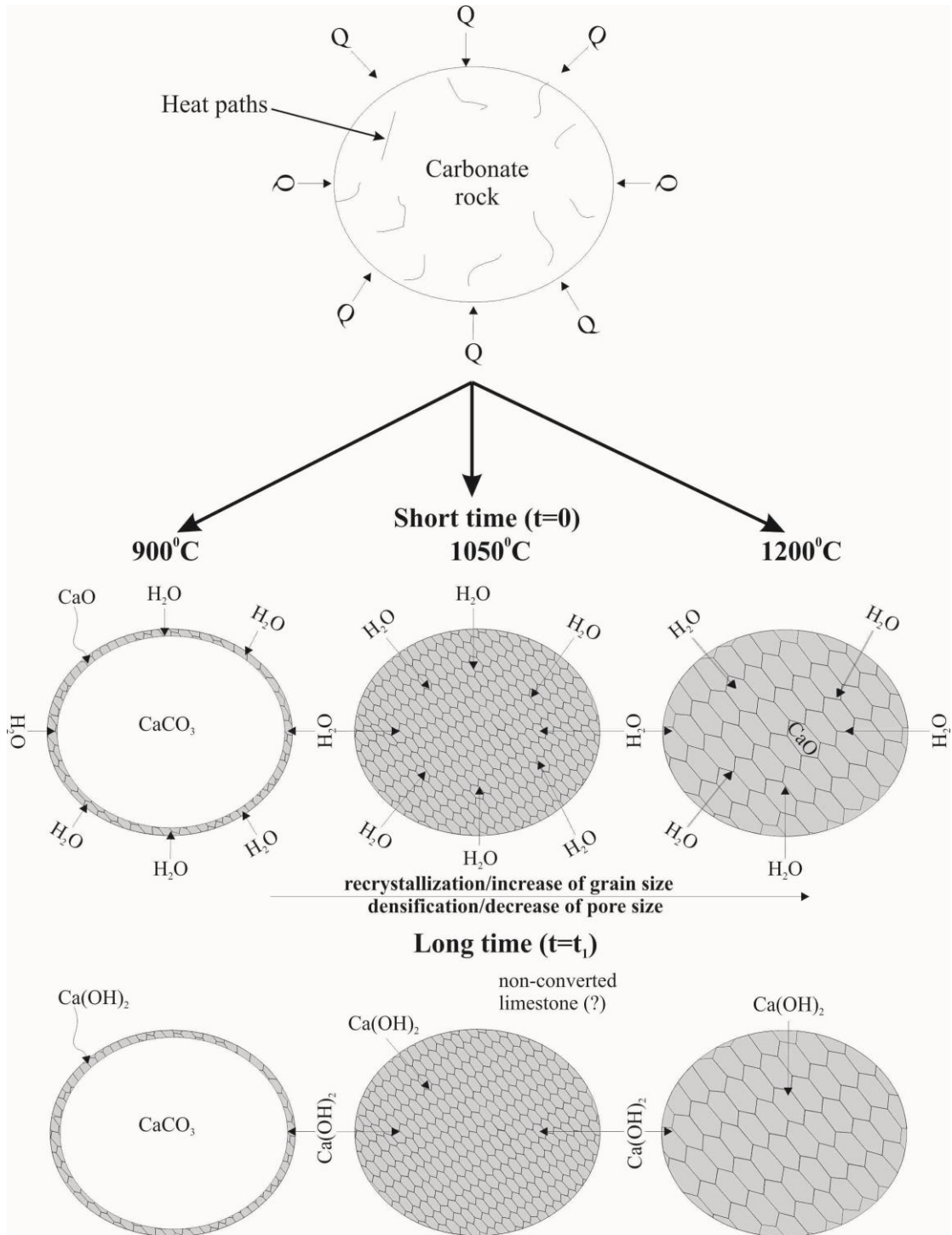
Στο επόμενο σχήμα είναι φανερό πως δεν επηρεάζονται οι τιμές δραστηκότητας με τις μεταβολές των τιμών της ειδικής επιφάνειας. Επιπλέον, τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας κατέχουν τα δείγματα που είναι πλούσια σε μαγνήσιο (Q1 και Q7), χωρίς να συμβάλει στη διαμόρφωση των τιμών τους η εκάστοτε δομή του αρχικού υλικού.



Σχήμα 13.6: Συγκριτικά διαγράμματα δραστηκότητας για τα δείγματά Q1, Q2, Q7 και Q8 σε σχέση με την ειδική επιφάνεια του ασβέστη.

13.2 Μοντέλο δημιουργίας και εξέλιξης ασβέστη

Όπως παρατηρούμε στα σχήματα 11.1 έως 11.4, οι ασβεστόλιθοι που ψήνονται στους 900⁰C παρουσιάζουν ασβέστη με διαφορετική εσωτερική μικροδομή σε σχέση με εκείνους που παράγονται σε θερμοκρασίες 1050 και 1200 °C. Σύμφωνα με τα δεδομένα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή, τα δείγματα που ψήθηκαν στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 900 °C δείχνουν ότι η διαδικασία της ασβεστοποίησης ήταν ατελής (Σχ. 13.7). Οι κόκκοι των ανθρακικών ορυκτών παρουσιάζουν πυρήνες άψητου υλικού όπως προέκυψε από τη μελέτη του υλικού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Βλ. Κεφάλαιο 11, Εικ. 11.1-11.4). Επιπλέον η ασβεστοποίηση εντοπίζεται κατεξοχήν στα όρια των κόκκων. Το τελευταίο δείχνει ότι η παρουσία του CaO είναι μικρότερη γεγονός που με τη σειρά του απαιτεί λιγότερη ποσότητα νερού που θα αντιδράσει με σκοπό την παραγωγή υδρασβέστου. Καθώς το κεντρικό τμήμα αυτών κόκκων παραμένει στη μορφή του ανθρακικού ασβεστίου, ενώ αντίθετα το εξωτερικό μετατρέπεται σε Ca(OH)₂, αποδεικνύεται ότι τα δείγματα αυτά έχουν πολύ φτωχές υδραυλικές ιδιότητες γεγονός που εκφράζεται μέσα από τις χαμηλές τιμές δραστηκότητας.



Σχήμα 13.7: Απεικόνιση του μοντέλου δημιουργίας και εξέλιξης ασβέστη και υδρασβέστου.

Κατά την έψηση των ασβεστολίθων σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1050 και 1200 °C) η διεργασία της ασβεστοποίησης οδηγείται στην ολοκλήρωσή της και επομένως όλο το αρχικό ακατέργαστο υλικό μετατρέπεται σε ασβέστη (CaO και MgO)(Σχ. 13.7). Ωστόσο παρατηρήθηκαν δύο φαινόμενα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 1050 στους 1200°C: αρχικά ανακρυστάλλωση και αύξηση του μεγέθους των κόκκων κι έπειτα μείωση της ελεύθερης επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων (Βλ. Εικόνα 11.2, 11.3, 11.4 και Πίνακας 11.5). Σε παρόμοιο συμπέρασμα καταλήγουν και άλλοι ερευνητές (π.χ. Bhattacharya et al. 2001).

Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί πως στη θερμοκρασία των 1200 °C, εμφανίζεται μία σκληρή εξωτερική επιφάνεια το καλούμενο «hard burned». Το εξωτερικό αυτό περίβλημα δημιουργείται εξαιτίας της απότομης υπερθέρμανσης της εξωτερικής επιφάνειας με αποτέλεσμα όχι μόνο η θερμότητα να μην οδηγείται στο εσωτερικό του κόκκου αλλά επιπρόσθετα και το νερό αδυνατεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό. Το τελευταίο δείχνει ότι στη θερμοκρασία αυτή (1200 °C), η διεργασία της ενυδάτωσης είτε σταματά είτε επιβραδύνεται σε σημαντικό βαθμό.

Ως αποτέλεσμα της συμπεριφοράς του υλικού η δραστηκότητα λαμβάνει την υψηλότερη τιμή της στη θερμοκρασία των 1050°C, ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία η μέγιστη τιμή δραστηκότητας επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αποτέλεσμα των ανωτέρω είναι η θερμοκρασία των 1050 °C αποτελεί την ιδανική θερμοκρασία κατά την οποία η ποιότητα του ασβέστη ως κονία καθίσταται βέλτιστη.

13.2.1 Χαρακτηριστικά δραστηκότητας

Σύμφωνα με τα διαγράμματα δραστηκότητας που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 12, προκύπτουν δύο κύρια χαρακτηριστικά:

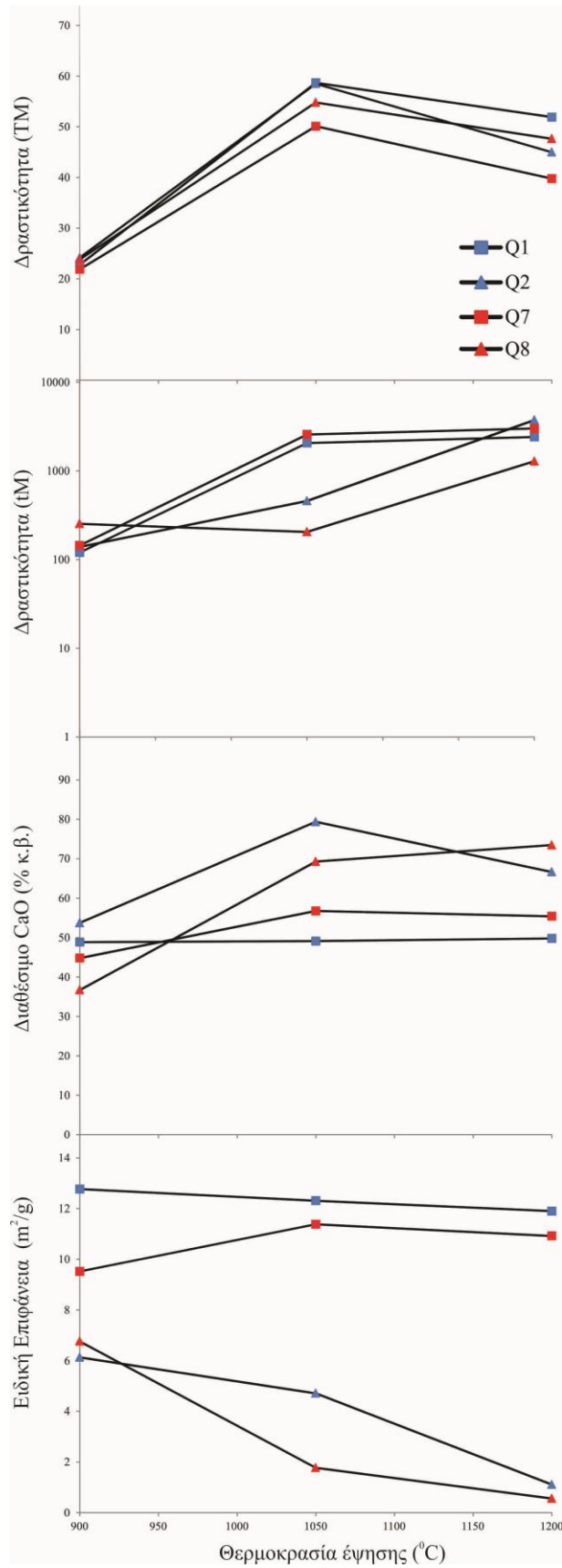
- Μία στατική ιδιότητα: η μέγιστη θερμοκρασία έπειτα από την ολοκλήρωση της ενυδάτωσης του άσβηστου ασβέστη (T_M),
- Μία δυναμική ιδιότητα: ο χρόνος (t_M) ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη θερμοκρασία (t_M). Ο χρόνος αυτός χαρακτηρίζει τη δραστηκότητα του ασβέστη.

Τα αποτελέσματα για τα δείγματα Q1, Q2, Q7 και Q8 είναι διαφορετικά. Αυτό δείχνει ότι σε σχέση με το T_M και για την ίδια θερμοκρασία έψησης (Σχ. 13.8). Ο καθαρός ασβεστόλιθος-μάρμαρο έχει υψηλότερη δραστηκότητα απ'ότι ο δολομιτικός ασβεστόλιθος-μάρμαρο.

Το τελευταίο είναι αναμενόμενο καθώς το MgO ακολουθεί ένα διαφορετικό μηχανισμό ενυδάτωσης, ενώ βρίσκεται σε ποσοστό που αγγίζει το ~38 % κ.β. σε όλα τα δείγματα Q1 και ~35 % κ.β. σε όλα τα δείγματα Q7 (για όλες τις θερμοκρασίες έψησης). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί και από άλλους επιστήμονες (Shi et al. 2002, Commandré et al. 2007, Shin et al. 2009). Επίσης, κατά τη διάρκεια έψησης του δολομιτικού ασβεστόλιθου, το MgCO₃ διασπάται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το CaCO₃ με αποτέλεσμα το MgO να σκληραίνουν (hard-burned) πριν σχηματιστεί το CaO. Η σκλήρυνση MgO ξεκινά από τους 900 °C και ολοκληρώνεται, ενώ είναι ανενεργό, στους 1200 °C (Ghosh & Tripathi 2012). Επιπρόσθετα, η απελευθερούμενη θερμότητα ενός ψημένου δολομίτη ισούται με 880 kJ/kg ενώ για τον ασβεστίτη με 1138 kJ/kg.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση ενυδάτωσης ξεκινά από το τριπλό σημείο στα όρια των κόκκων (Βλ. Κεφάλαιο 9, Εικόνα 9.4). Το τελευταίο δείχνει ότι το MgO συμβάλει περισσότερο στην αντίσταση της διεργασίας ενυδάτωσης, κάτι που ενισχύεται ενώ είναι σε κατάσταση σκλήρυνσης (Chen et al. 2006). Παράλληλα το MgO ενυδατώνεται σχετικά αργά, ενώ περιορίζεται αρκετά η ενυδάτωσή του (<30%) όταν ψηθεί.

Συγκρίνοντας τις τιμές του χρόνου t_M , τα ασβεστιτικά δείγματα (Q2 και Q8) είναι περισσότερο δραστικά σε σχέση με τα αντίστοιχα δολομιτικά (Q1 και Q7). Αυτό έχει αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται οι μέγιστες θερμοκρασίες σε μικρότερο χρόνο.



Σχήμα 13.8. Μεταβολή της (α) δραστηκότητας T_M , (β) δραστηκότητας t_M , (γ) διαθέσιμο CaO και (δ) ειδικής επιφάνειας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης

Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα Q8₉₀₀ που είναι λιγότερο δραστικό τόσο σε σχέση με τη θερμοκρασία (T_M) όσο και το χρόνο (t_M) κι αυτό γιατί το δείγμα διατηρεί υψηλό ποσοστό διοξείδιο του άνθρακα (8.72 % κ.β. CO₂).

Ένας από τους παράγοντες που επιδρά θετικά στη διαδικασία του σβησίματος είναι η ειδική επιφάνεια του ασβέστη. Όσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη είναι επιφάνεια για αντίδραση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αποτελεσματικότητα και ταυτόχρονα να μειώνεται ο χρόνος της αντίδρασης. Αυτό δείχνει ότι ο χρόνος t_M συσχετίζεται θετικά με την ειδική επιφάνεια. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν επιβεβαιώθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσης μελέτης. Στα πειράματα της συγκεκριμένης μελέτης, τα μάρμαρα Q1₁₀₅₀ και Q2₁₀₅₀ φθάνουν σε υψηλότερη θερμοκρασία τη μέγιστη τιμή σε σχέση με τους ασβεστόλιθους Q7₁₀₅₀ και Q8₁₀₅₀ (Σχ. 13.8). Παράλληλα, το δείγμα Q8₁₀₅₀ φθάνει σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το Q7₁₀₅₀. Ο χρόνος επίτευξης της μέγιστης θερμοκρασίας για το Q1₁₀₅₀ είναι περίπου 34 min ενώ το Q2₁₀₅₀ σε περισσότερο από 7.5 min (Σχ. 13.8). Επιπρόσθετα, για το Q7₁₀₅₀ σε περισσότερο από 40 min ενώ για το Q8₁₀₅₀ επιτυγχάνεται σε μόλις 3 min. Μολονότι το Q1₁₀₅₀ έχει τρεις φορές μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας (12.3 m²/g) σε σχέση με το Q2₁₀₅₀ (4.7m²/g) και το Q7₁₀₅₀ έχει δέκα φορές μεγαλύτερη τιμή (11.4 m²/g) σε σχέση με το Q8₁₀₅₀ (1.8m²/g).

Το τελικό συμπέρασμα είναι ότι ο καθορισμός της δραστικότητας ελέγχεται σε μεγαλύτερο βαθμό από παράγοντες κινητικής και σε μικρότερο από την ειδική επιφάνεια και τη σύσταση (Irabien et al. 1989).

13.2.2 Μηχανισμός Ενυδάτωσης

Στο κεφάλαιο 12 (Σχ. 12.6-12.9) και στο παράρτημα Ε παρουσιάζονται οι καμπύλες ενυδάτωσης. Αντιπροσωπευτικά δείγματα δύο ακραίων τύπων καμπυλών, αποτελούν τα Q7 και Q8, που είναι πλούσια σε μαγνήσιο και ασβέστιο αντίστοιχα.

Η απεικόνιση της καμπύλης ενυδάτωσης σε λογαριθμική κλίμακα εκφράζει καλύτερα τα επί μέρους στάδια της διεργασίας ενυδάτωσης (Σχ. 13.9 και 13.10). Σύμφωνα με τον Wolter (2006) η διαδικασία της ενυδάτωσης περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- I. Διαλυτοποίηση και ενυδάτωση,
- II. Ενυδάτωση-κορεσμός του δείγματος και ανάπτυξη ενυδατωμένου στρώματος

III. Επιβράδυνση του ενυδατωμένου στρώματος εξαιτίας περιορισμών στη μεταφορά μάζας

IV. Επιτάχυση

V. Ολοκλήρωση

Το στάδιο I, λαμβάνει χώρα στα πρώτα 30-40s, και είναι κοινό για όλα τα δείγματα ανεξάρτητα από τις συνθήκες έψησης. Ακολούθως, στο στάδιο II, λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός ενός επιφανειακού ενυδατωμένου στρώματος. Αυτό το στάδιο είναι το μόνο που παρατηρήθηκε για ελαφρώς ψημένα υλικά Q7₉₀₀, Q8₉₀₀ και Q8₁₀₅₀.

Στο στάδιο III η πορεία της ενυδάτωσης αναστέλλεται λόγω περιορισμών στη μεταφορά μάζας. Οι περιορισμοί αυτοί δύναται να απομακρυνθούν με αποτέλεσμα ένα νέο στάδιο (στάδιο IV), να επιταχύνει τη διαδικασία ενυδάτωσης και ολοκλήρωσής της (Στάδιο V). Τα στάδια III και IV κυρίως παρατηρήθηκαν στα δείγματα Q7₁₀₅₀ και Q7₁₂₀₀, ενώ στο δείγμα Q8₁₂₀₀ παρατηρήθηκε μία υβριδική κατάσταση (Σχ. 13.9 και 13.10).

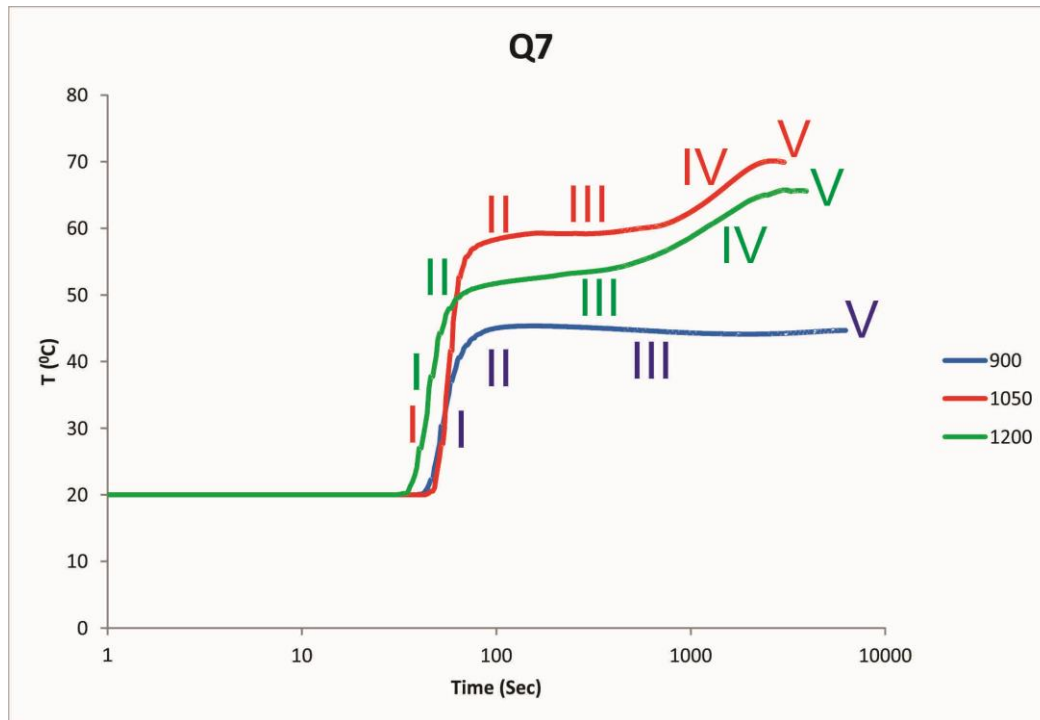
Η θερμοκρασία και ο χρόνος με τη σειρά τους επιδρούν στην ποιότητα του παραγόμενου ασβέστη και στο πρόβλημα του ασβέστη που έχει υποστεί σκλήρυνση. Όταν υποστεί σκλήρυνση ο ασβέστης, τότε ένα αδιαπέρατο στρώμα σχηματίζεται στο εξωτερικό του CaO. Αυτό καθιστά αδύνατη την είσοδο του νερού ώστε να εκκινήσει τη διαδικασία σβησίματος. Στην πράξη, το σβήσιμο του ασβέστη που έχει υποστεί σκλήρυνση επιτυγχάνεται μέσω εφαρμογής ισχυρής ανατάραξης ώστε να ανοίξουν οι πόροι στο «σκληρό» στρώμα και να διεισδύσει το νερό στο εσωτερικό του υλικού. Με αυτό το τρόπο ερμηνεύεται και η απουσία του βήματος III, στις καμπύλες των Q7₉₀₀, Q8₉₀₀ και Q8₁₀₅₀.

Μία σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων Q7 και Q8 έγκειται στο στάδιο IV (επιτάχυνση). Το στάδιο αυτό είναι ξεκάθαρο στα δείγματα που είναι πλούσια σε μαγνήσιο (Q7₁₀₅₀ και Q7₁₂₀₀) και πιθανώς σχετίζεται με την ενυδάτωση του MgO.

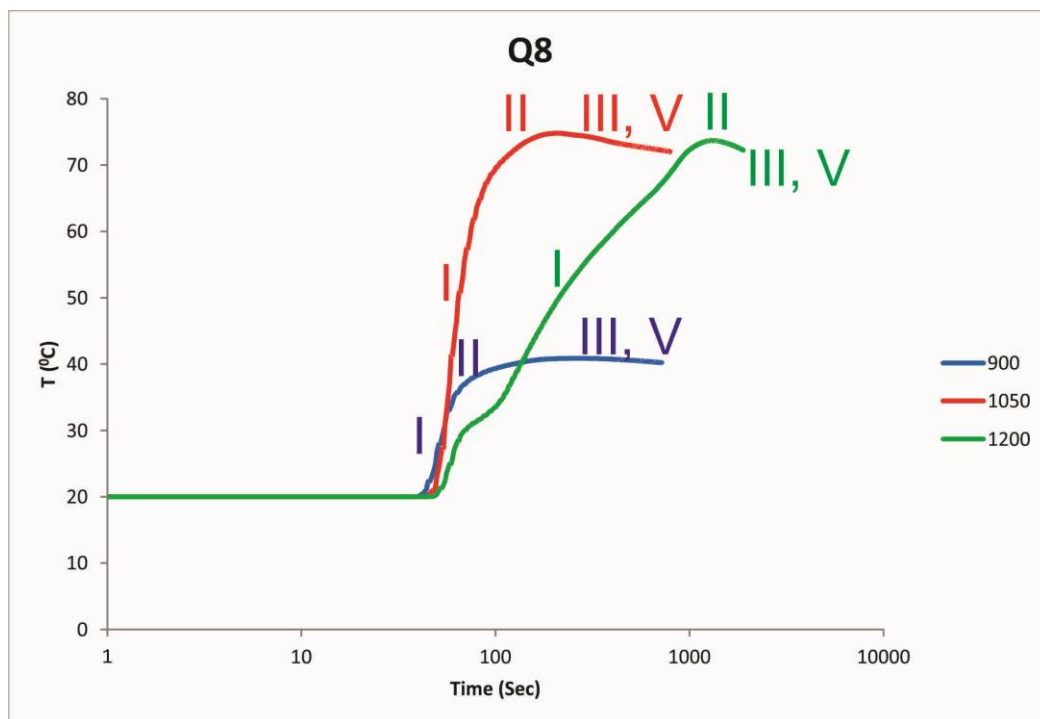
Έχει προταθεί από διάφορους συγγραφείς, ότι η αντίδραση ενυδάτωσης της ισχυρά ψημένης μαγνησίας (heavily-burned magnesia) είναι μία διαδικασία διάλυσης-απόθεσης που ελέγχεται από τη διάλυση των σωματιδίων μαγνησίας (Filippou et al., 1999).

Οι Rocha et al (2004) παρατήρησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην ενυδάτωση του MgO με την ύπαρξη δύο διακριτών διεργασιών ενυδάτωσης. Σε

υψηλές θερμοκρασίες η ενυδάτωση της μαγνησίας ελέγχεται αρχικά από τη διάλυση του οξειδίου (χημικός έλεγχος) όπως φαίνεται από την ενέργεια ενεργοποίησης που



Σχήμα 13.9. Στάδια μηχανισμού ενυδάτωσης για το δείγμα Q7 (πλούσιο σε μαγνήσιο).



Σχήμα 13.10. Στάδια μηχανισμού ενυδάτωσης για το δείγμα Q8 (πλούσιο σε ασβέστιο).

είναι ίση με 62.3kJ/mol. Καθώς εξελίσσεται η αντίδραση, η επιφάνεια και οι πόροι των σωματιδίων της μαγνησίας καλύπτονται από την παραγόμενη υδράσβεστο μεταβάλλοντας το πορώδες του στερεού. Ως αποτέλεσμα, είναι να εμποδίζεται η διάχυση του νερού στο εσωτερικό των σωματιδίων, μειώνοντας το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης (έλεγχος λόγω διάχυσης). Αυτό είναι σε συμφωνία με την πρόταση για τη διαδικασία σβησίματος σε 5 στάδια. Στη μελέτη των Rocha et al (2004), παρατηρείται ότι η μετατροπή από χημικό σε έλεγχο λόγω διάχυσης επιτυγχάνεται όταν έχει φθάσει το 60%. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<50 °C) η ενυδάτωση είναι χημικά ελεγχόμενη καθώς ο βαθμός μετατροπής είναι αρκετά χαμηλός. Όμοια λοιπόν, το δείγμα Q7₉₀₀ ενυδατώνεται κατά το τεστ δραστηριότητας μέχρι θερμοκρασίας $T_M = 41.9$ °C, κάτω από εκείνη των 50 °C. Από την άλλη, στα δείγματα Q7₁₀₅₀ και Q7₁₂₀₀, η θερμοκρασία ξεπέρασε εκείνη των 50 °C κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ενυδάτωσης παρέοντας τις κατάλληλες συνθήκες ώστε να μετατραπεί από χημικά ελεγχόμενο στο στάδιο που ελέγχεται από τη διάχυση. Τελικώς πραγματοποιείται σε κάποιο βαθμό αντίδραση ενυδάτωσης του MgO.

13.3 Ποιότητα και κριτήρια καταλληλότητας

Η έννοια της καταλληλότητας του ανθρακικού πετρώματος ως υλικού για την παραγωγή ασβέστη δεν είναι πάντα εύκολο να ορισθεί με μονοσήμαντο τρόπο. Ένα κριτήριο της καταλληλότητας του παραγόμενου ασβέστη, αποτελεί η δραστηριότητά του, δηλαδή η ικανότητα του υλικού να αντιδρά με το νερό προς παραγωγή ένυδρης μορφής ασβέστη.

Το ερώτημα που τίθεται στο κεφάλαιο αυτό, και αποτελεί το θεμελιώδες ερώτημα της παρούσης διδακτορικής διατριβής, διαχωρίστηκε σε δύο υπο-ερωτήματα: στην έννοια της καταλληλότητας (1) του ασβεστολίθου και (2) του μαρμάρου.

Τα χαρακτηριστικά εκείνα που είναι ικανά να προσδιορίσουν επαρκώς ένα ασβεστολιθικό πέτρωμα είναι η δομή του, η ορυκτολογική και χημική του σύσταση. Με γνώμονα τα παραπάνω, τα χαρακτηριστικά αυτά συσχετίζονται με ανεξάρτητους από τον αρχικό ασβεστόλιθο, παράγοντες, διαμορφώνοντας το πλαίσιο το οποίο θα δίνει απάντηση στην καταλληλότητα του υλικού προς παραγωγή καλής ποιότητας ασβέστη ή όχι. Τα χαρακτηριστικά που συσχετίζονται με εκείνα του αρχικού ασβεστόλιθου, είναι η θερμοκρασία έψησης του υλικού (θ), ο χρόνος αποθήκευσής του (t) και η ποιότητα του προστιθέμενου νερού προς ενυδάτωση του άσβυστου

ασβέστη. Τα κριτήρια αυτά, δεν επηρεάζονται από τις ιδιότητες του αρχικού πετρώματος, με αποτέλεσμα να αποτελούν ανεξάρτητες, αλλά ουσιώδεις, μεταβλητές του υπό μελέτη συστήματος.

Στο σχήμα 13.11, προβάλλουμε τους παράγοντες που χαρακτηρίζουν επαρκώς έναν ασβεστόλιθο (δομή, ορυκτολογική και χημική σύστασης) και τις ανεξάρτητες μεταβλητές που δύναται να επηρεάσουν την ποιότητα του τελικώς παραγόμενου ασβέστη και υδρασβέστου. Επιπρόσθετα, παρατίθενται το εύρος τιμών των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που προσδιορίζουν τις συνθήκες ποιότητας ενός ασβέστη, όπως αυτές μετρήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης μελέτης.

Αρχικά προβάλεται το μέσο μέγεθος κόκκων του πετρώματος και το οποίο κυμαίνεται από 5 έως 225 μm . Ακολούθως η ορυκτολογική σύσταση, ως λόγος του περιεχόμενου ασβεστίτη/δολομίτη στο αρχικό ακατέργαστο πέτρωμα, και κυμαίνεται μεταξύ 10.8-100%. Η χημική σύσταση εκφράζεται από το ποσοστό του περιεχόμενου MgO στο αρχικό πέτρωμα και κυμαίνεται από 0-19.24%. Συγκρίνοντας τις τιμές δραστηκότητας με τις αντίστοιχες τιμές των προαναφερθέντων παραγόντων, προκύπτει ότι η αύξηση της δραστηκότητας προκαλεί: (1) η μείωση στην τιμή του περιεχομένου σε MgO , (2) μείωση του μέσου μεγέθους κόκκων και (3) αύξηση στο λόγο ασβεστίτη/δολομίτη.

Παράλληλα, στο σχήμα αυτό, έχοντας προβάλει τις ανεξάρτητες μεταβλητές (θ , t , ποιότητα νερού), προσδιορίσαμε τις ελάχιστες και μέγιστες τιμές, που απαιτούνται στο εύρος των οποίων οι παραγόμενοι ασβέστες να μεταπίπτουν από την ακατάλληλη, στην μερικώς κατάλληλη και τελικά στην κατάλληλη περιοχή ποιότητας. Η βέλτιστη θερμοκρασία στην οποία παρατηρήθηκε μεγιστοποίηση της τιμής δραστηκότητας του παραγόμενου ασβέστη αποτελεί αυτή των 1050 $^{\circ}\text{C}$. Ελάττωση της θερμοκρασίας, στα επίπεδα των 900 $^{\circ}\text{C}$, ελαττώνει τις τιμές της δραστηκότητας κατά 50-60%. Μικρότερη είναι η ελάττωση των τιμών δραστηκότητας με αύξηση της θερμοκρασίας. Πράγματι, αύξηση της θερμοκρασίας στην τιμή των 1200 $^{\circ}\text{C}$ ελαττώνει τις τιμές της δραστηκότητας κατά 11-21%.

Η μεταβολή του χρόνου αποθήκευσης του παραγόμενου άσβυστου ασβέστη συσχετίζεται αρνητικά με τις αντίστοιχες βέλτιστες τιμές δραστηκότητας (τιμές στη θερμοκρασία των 1050 $^{\circ}\text{C}$). Ειδικότερα, αύξηση του χρονικού διαστήματος αποθήκευσης, συνεπάγεται ελάττωση των αντίστοιχων βέλτιστων τιμών

δραστηκότητας. Η μεταβολή των τιμών δραστηκότητας, για δείγματα ασβέστη που έχουν αποθηκευθεί 3 μήνες, κυμαίνεται από 0.95-18.2 %, με μέση τιμή 6.95 %. Το τελευταίο σημαίνει ότι, για μέγιστο χρονικό διάστημα 3 μηνών, η διακύμανση της δραστηκότητας, εμπίπτει στα αποδεκτά όρια ποιότητας του τελικώς παραγόμενου υλικού.

Η ποιότητα του νερού που προστίθεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του άσβηστου ασβέστη, επηρεάζει μερικώς τις τιμές της δραστηκότητας. Η ποιότητα του νερού, όπως αυτή ορίζεται από την παρουσία των χλωριόντων, θεικών και αγωγιμότητας, δεν είναι ικανή να επηρεάσει αποφασιστικά τις τιμές δραστηκότητας. Ειδικότερα, όπως δείξαμε σε προηγούμενη ενότητα, για αγωγιμότητα <2600μS/cm, και τιμές Cl⁻ και SO₄⁻² <1000 ppm), τα νερά χαμηλής αγωγιμότητας δεν συμβάλουν κατ'ανάγκη στην παραγωγή περισσότερο δραστηκού ασβέστη. Επομένως, στο σχήμα 13.11, η ποιότητα του νερού εκφραζόμενη μοναδιαία από την τιμή της αγωγιμότητας, θέτει ως ανώτερο αποδεκτό όριο ποιότητας υλικού την τιμή 2600 μS/cm.

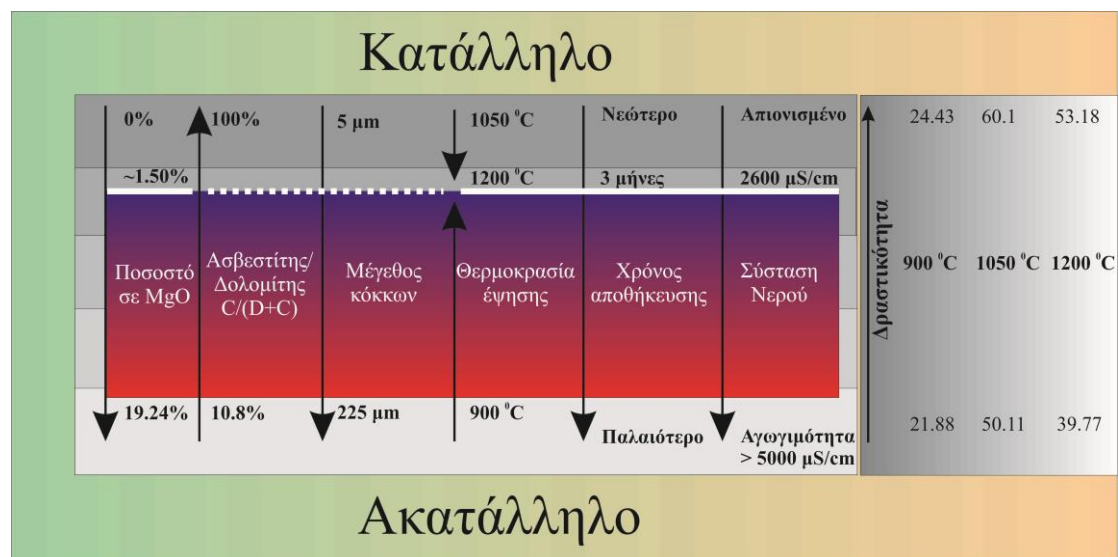
Για την τελική τοποθέτηση των ορίων καταλληλότητας των ασβεστολίθων, απομένει ο καθορισμός των τιμών της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης και της δομής.

Η χημική σύσταση του ακατέργαστου ανθρακικού πετρώματος, έθεσε διακριτά όρια στο χαρακτηρισμό και τη διάκρισή του σε «κατάλληλο» ή «ακατάλληλο». Στο σχήμα 13.11, η χημική σύσταση του πετρώματος εκφράζεται με το περιεχόμενο σε MgO. Οι ασβεστόλιθοι που παρουσιάζουν χαμηλό ποσοστό MgO <1.5 % κ.β. μέγιστες τιμές δραστηκότητας και χαρακτηρίζονται ως κατάλληλοι. Όμοια, τα μάρμαρα που παρουσιάζουν χαμηλό ποσοστό σε MgO <0.82 % κ.β. μέγιστες τιμές δραστηκότητας και χαρακτηρίζονται ως κατάλληλα.

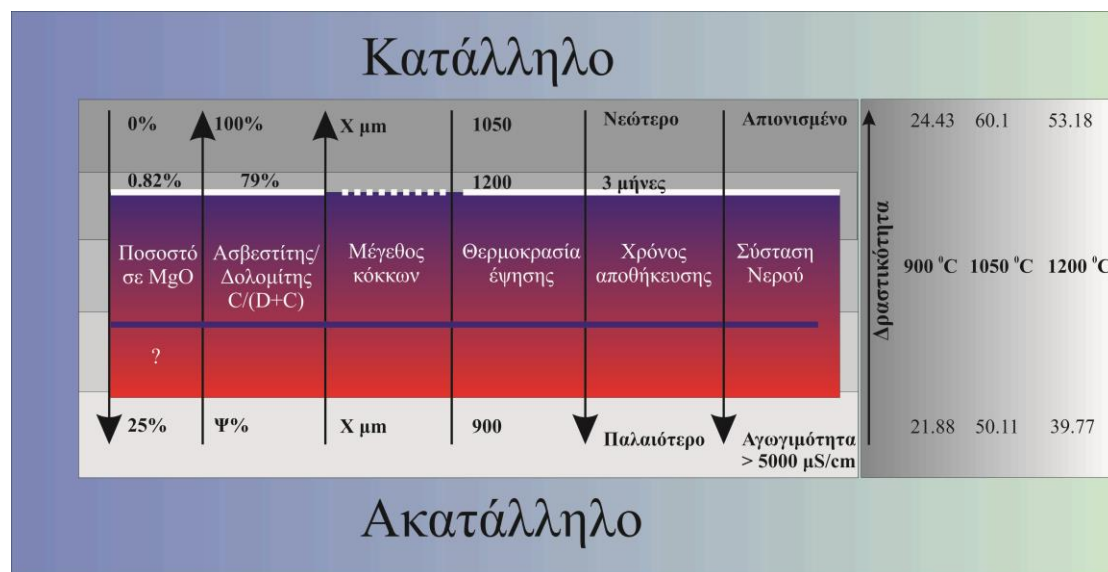
Τα ορυκτολογικά συστατικά που αποτελούν το ακατέργαστο ανθρακικό πέτρωμα, επηρεάζουν το χαρακτηρισμό και τη διάκρισή του σε «κατάλληλο» ή «ακατάλληλο». Στο σχήμα 13.11, η ορυκτολογία του πετρώματος εκφράζεται με τη διακύμανση του περιεχόμενου λόγου C/(D+C) [ασβεστίτη/(δολομίτη+ασβεστίτη)]. Η λεπτομερής πετρογραφική μελέτη και αξιολόγηση των διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, προβάλλει τα μελετηθέντα πετρώματα με βάση το περιεχόμενο σε λόγο C/(D+C). Οι ασβεστόλιθοι που παρουσιάζουν υψηλό λόγο C/(D+C)(υψηλότερος από ~ 80%) παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές δραστηκότητας

και χαρακτηρίζονται ως κατάλληλοι. Οι ασβεστόλιθοι που παρουσιάζουν χαμηλό λόγο C/(D+C) που κυμαίνεται από 10-16% παρουσιάζουν τις ελάχιστες τιμές δραστηριότητας και χαρακτηρίζονται ως ακατάλληλοι. Τα μάρμαρα, χαρακτηρίζονται ως κατάλληλα για τιμές του λόγου C/(D+C) που ξεπερνούν το 79%.

Η δομή του πετρώματος, δεν επηρεάζεται άμεσα από τον προσανατολισμό των κόκκων, αλλά αντίθετα μπορεί να χαρακτηριστεί επαρκώς μονοσήμαντα με το μέσο μέγεθος των κόκκων. Έτσι λοιπόν, στο σχήμα 13.11, η δομή του πετρώματος εκφράζεται με τη διακύμανση των τιμών του μέσου μεγέθους των κόκκων. Πράγματι, από τη πετρογραφική μελέτη των 7 ασβεστολίθων προέκυψε το μέσο μέγεθος κόκκων να είναι ίσο με 55 μm, ενώ η διακύμανση κείται μεταξύ 5 και 225 μm. Οι ασβεστόλιθοι που παρουσιάζουν μέσο μέγεθος κόκκων μικρότερο από ~10 μm παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές δραστηριότητας. Όμοια για μέγεθος κόκκων που είναι μεγαλύτερο από ~12.5 μm οι τιμές δραστηριότητας ελατώνονται κατά 10-12%. Για την περίπτωση των μαρμάρων, λόγω της ομοιογένειας της κοκκομετρίας, δεν στάθηκε δυνατό να διαχωριστούν οι ομάδες «καταλληλότητας» / «ακαταλληλότητας» με βάση το μέγεθος των κόκκων (Σχ. 13.12).



Σχήμα 13.11: Διαγραμματική απεικόνιση ασβεστολίθων σε πεδία «καταλληλότητας» και «ακαταλληλότητας».



Σχήμα 13.12: Διαγραμματική απεικόνιση μαρμάρων σε πεδία «καταλληλότητας» και «ακαταλληλότητας».

13.4 Στατιστικό Μοντέλο καταλληλότητας ανθρακικών πετρωμάτων

Στη συνέχεια αναλύεται το μοντέλο που θα παρέχει τη δυνατότητα τοποθέτησης ενός ανθρακικού πετρώματος στην κατηγορία κατάλληλο/ακατάλληλο υπό την έννοια της ποιότητας του παραγόμενου ασβέστη. Η διερεύνηση έγινε τη μέθοδο της διακριτικής ανάλυσης (discrimination analysis). Πριν όμως δοθεί αναλυτικά η έννοια και η διαδικασία της μεθόδου της διακριτικής ανάλυσης με σκοπό την ταξινόμηση των πετρωμάτων στις κατηγορίες ποιότητας, είναι σημαντικό να ορίσουμε την έννοια της ταξινόμησης.

Η έννοια της ταξινόμησης των πετρωμάτων σε διαφορετικές κατηγορίες, ως συνάρτηση της έννοιας της ποιότητας, δεν είναι πάντα εύκολη υπόθεση. Ένας από τους δείκτες που κατεξοχήν χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η ποιοτική κατάσταση ενός ασβέστη, όπως έχουμε ήδη αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια, είναι η δραστηρότητα. Άξιο αναφοράς αποτελεί ο γενικός ορισμός της ταξινόμησης όπως προτάθηκε από τον Mirkin (1998) και είναι ο εξής:

«Ταξινόμηση είναι η ρεαλιστική ή ιδεατή τοποθέτηση μαζί παρόμοιων αντικειμένων και ο διαχωρισμός των αντικειμένων τα οποία διαφέρουν, με απώτερο σκοπό: (α) τη διαμόρφωση, οργάνωση και διατήρηση της γνώσης, (β) την ανάλυση της δομής του φαινομένου που εξετάζεται, (γ) τη συσχέτιση των διαφόρων πλευρών του υπό εξέταση φαινομένου».

13.4.1 Διακριτική ανάλυση (Discriminant Analysis)

Στα κεφάλαια 9 και 11, δίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ασβεστολίθων, των μαρμάρων και των παραγόμενων εξ'αυτών ασβεστών υπό διαφορετικές συνθήκες. Η συσχέτιση διαφορετικών παραμέτρων με τη μεταβολή της δραστηριότητας, αλλά και η αποδοχή από το πρότυπο EN459 ως τη δραστηριότητα τον κατεξοχήν παράγοντα εκτίμησης της ποιότητας, μας ώθησε ώστε να διαχωρίσουμε τα δείγματά μας, με τελικό κριτήριο τη δημιουργία ενός μοντέλου που θα προβλέπει το πιθανότερο εύρος δραστηριότητας (ποιότητας) για διαφορετικές αρχικές παραμετρικές τιμές του ακατέργαστου πετρώματος.

Στόχος της έρευνας ήταν η κατάταξη των δεδομένων των ανθρακικών πετρωμάτων, με τη βοήθεια της διακριτικής ανάλυσης, είτε στην ομάδα «καταλληλότητας», είτε στην ομάδα «ακαταλληλότητας» είτε σε μία ενδιάμεση ομάδα.

Όπως προαναφέραμε, το στατιστικό μοντέλο που εφαρμόσαμε για την προσέγγιση του ζητήματος της καταλληλότητας ή μη, των ανθρακικών πετρωμάτων στη στηρίζεται στη διακριτική ανάλυση (discrimination analysis). Η διακριτική ανάλυση αποτελεί μια πολυμεταβλητή αναλυτική μέθοδος, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά συχνά και σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών, σχετικών με την ανάπτυξη μοντέλων, με σκοπό την πρόβλεψη της μελλοντικής κατάστασης ενός συστήματος. Η διακριτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του υπολογιστικού φύλλου excel με το πρόσθετο StatistiXL (ver. 1.9, 2013). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας με τη μέθοδο της διακριτικής ανάλυσης εμφανίζονται στους πίνακες 13.1 έως 13.6 και απεικονίζονται στα διαγράμματα 13.13 και 13.14.

Σημαντικό ρόλο (Πίνακας 13.1 και 13.4) παίζουν οι ανεξάρτητες μεταβλητές αλλά και η τιμή Wilks's lambda. Για τη διευκόλυνση του αναγνώστη παρατίθεται η ορολογία που χρησιμοποιείται στο παρόν κεφάλαιο.

Αριθμός Συναρτήσεων: Ο αριθμός των συναρτήσεων ισούται με τον αριθμό των ομάδων μείον ένα ή με τον αριθμό των διακριτικών μεταβλητών, ανάλογα με το ποιος είναι μικρότερος.

Wilks's Lambda: Η παράμετρος Wilks' lambda είναι ένας στατιστικός όρος που αποτελεί μέτρο του διαχωρισμού των κέντρων των κλάσεων. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του παράγοντα Wilks's lambda τόσο μεγαλύτερη η επιρροή της μεταβλητής.

Chi Sq (χ^2): Αποτελεί τεστ της μηδενικής υπόθεσης ότι μία παρατηρούμενη διασπορά έχει την ίδια με την αναμενόμενη. Υπολογίζεται ως το άθροισμα της διαφοράς των τετραγώνων μεταξύ της παρατηρούμενης και αναμενόμενης συχνότητας, διαιρεμένο με την αναμενόμενη συχνότητας: $\chi^2 = \sum (f_i - \underline{f}_i)^2 / \underline{f}_i$ όπου f_i η παρατηρούμενη συχνότητα και \underline{f}_i η αναμενόμενη. Η τιμή χ^2 είναι αντιστρόφως ανάλογη με την αρτιότητα της ταύτισης. Για παράδειγμα, σε τέλεια ταύτιση το χ^2 ισούται με 0 ενώ σε πτωχή το χ^2 είναι πολύ μεγάλο.

DF: Βαθμοί ελευθερίας του συστήματος

Ταξινόμηση με κανονικοποιημένους συντελεστές: Οι κανονικοποιημένοι συντελεστές δείχνουν ένα γραμμικό συνδυασμό ή μεταβλητές που μπορούν να διαχωρίσουν καλύτερα τις διαφορετικές ομάδες. Τα δεδομένα στην περίπτωση αυτή είναι διορθωμένα (κανονικοποιημένα) την κλίμακα των διαφορετικών μεταβλητών. Το μέγεθος των συντελεστών κανονικοποίησης εκφράζει τη σχετική σημαντικότητα των διαφορετικών μεταβλητών για κάθε διακριτική συνάρτηση.

Ταξινόμηση Κεντροειδών: Ως κεντροειδές ορίζεται η μέση τιμή της κανονικοποιημένης διακριτικής συνάρτησης για κάθε ομάδα. Για παράδειγμα, η διακριτική ανάλυση δύο ομάδων, έχει δύο κεντροειδή, ένα για κάθε ομάδα.

Η μέθοδος αρχικά θεωρεί ότι κάθε σύστημα χαρακτηρίζεται από ένα διάνυσμα Ψ , του οποίου τα στοιχεία είναι μετρήσεις n ανεξάρτητων μεταβλητών (Z_1, Z_2, \dots, Z_n). Και για τις δύο ομάδες δεδομένων (ασβεστόλιθοι-μάρμαρα) οι ανεξάρτητες μεταβλητές κατανέμονται σύμφωνα με μια πολυμεταβλητή κανονικής κατανομής, με διαφορετικούς μέσους, αλλά με ίσους πίνακες διακύμανσης-συνδιακύμανσης. Αντικειμενικός σκοπός της μεθόδου είναι η ανάπτυξη ενός γραμμικού συνδυασμού των ανεξάρτητων μεταβλητών, ο οποίος θα μπορεί να μεγιστοποιεί τη διακύμανση μεταξύ των δύο πληθυσμών (ομάδων), σε σχέση με τη διακύμανση μεταξύ των στοιχείων της κάθε ομάδας. Αποτέλεσμα της μεθόδου είναι η ανάπτυξη μιας διακριτικής συνάρτησης (discriminant function), η οποία αποτελείται από το γραμμικό συνδυασμό ενός διανύσματος-τελεστή A (a_1, a_2, \dots, a_n), ένα σταθερό

όρο a_0 και το διάνυσμα των μεταβλητών (χαρακτηριστικών). Έτσι, υπολογίζεται ένα σκορ Ψ_i για κάθε πέτρωμαί, το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$Y_i = a_0 + a_1 \cdot Z_{i1} + a_2 \cdot Z_{i2} + \dots + A_n \cdot Z_{in}$$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται μια τιμή αναφοράς (τιμή-όριο), λαμβάνοντας υπόψη τις *a priori* πιθανότητες, ένα πέτρωμα να βρίσκεται στη μια ή την άλλη ομάδα, καθώς και το κόστος μιας ενδεχόμενης εσφαλμένης ταξινόμησης. Η σύγκριση του σκορ Y_i κάθε πετρώματος i με την τιμή αναφοράς δίνει τελικά και την πληροφορία σε ποια ομάδα κατατάσσεται το πέτρωμα.

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζουμε ένα μοντέλο με 7 μεταβλητές βασιζόμενοι σε 11 διαφορετικά δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων, 7 ασβεστολίθων και 4 μαρμάρων. Περαιτέρω διακρίναμε τους 7 ασβεστόλιθους σε 2 ομάδες, μία λεπτόκοκκων (4 δείγματα) και μία αδρόκοκκων (3 δείγματα) ασβεστολίθων. Έπειτα από τη διάκριση στις 3 ομάδες ανθρακικών πετρωμάτων, ακολουθήσαμε την ίδια μεθοδολογία για την ταξινόμηση στις ακόλουθες ομάδες ποιότητας: κατάλληλο, μερικώς κατάλληλο, μερικώς ακατάλληλο και ακατάλληλο. Οι τέσσερις αυτές ομάδες ποιότητας διακρίθηκαν χρησιμοποιώντας τις υπολογισθείσες τιμές δραστηκότητας των δειγμάτων μας. Οι τιμές δραστηκότητας εμπεριέχουν επίσης τη σταθερή μεταβλητή της θερμοκρασίας, καθώς όπως έχουμε δείξει σε προηγούμενο κεφάλαιο (Βλ. Κεφάλαιο 12), είναι άρρηκτα συνδεδεμένες μεταξύ τους. Εφαρμόσαμε το μοντέλο γραμμικής διακριτικής ανάλυσης για όλες τις ταξινομήσεις μέχρι την τελική δημιουργία του μοντέλου ποιότητας των πετρωμάτων της παρούσης μελέτης,

Οι μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του μοντέλου είναι η χημική σύσταση του αρχικού πετρώματος, ο λόγος ασβεστίτης/δολομίτης, το μέγεθος των κόκκων, οι τρεις δραστηκότητες για τις θερμοκρασίες των 900, 1050 και 1200 °C, όπως επίσης και η δραστηκότητα των δειγμάτων 3 μηνών για τους 1050 °C.

13.4.2 Ταξινόμηση ακατέργαστου πετρώματος:

Τα δεδομένα της επεξεργασίας δίνονται με τη μορφή πινάκων (Πίν. 13.1 έως 13.3). Όπως φαίνεται στον πίνακα 13.1, η συνάρτηση 1-2 είναι σημαντικότερη καθώς εκφράζεται από τη χαμηλότερη τιμή Wilks` Lambda. Η ταύτιση για τη συνάρτηση 2-2 είναι καλύτερη αφού η τιμή χ^2 είναι η μικρότερη,

Πίνακας 13.1: Πίνακας Wilks' Lambda

	Συνάρτηση 1- 2	Συνάρτηση 2- 2
Wilks' Lambda	0.008	0.225
Chi Sq (χ^2)	24.164	7.461
DF	14	6
P	0.044	0.280

13.4.2.1 Ταξινόμηση με κανονικοποιημένους συντελεστές

Ένας δεύτερος τρόπος ταξινόμησης αναφέρεται στην εξίσωση διάκρισης $Z = y_1 - y_2$, της οποίας οι μη τυποποιημένοι συντελεστές προκύπτουν από την επιλογή εμφάνισης της κανονικοποιημένης διακριτικής ανάλυσης και εμφανίζονται στον πίνακα 13.2. Οι μεταβλητές του συστήματος είναι: MgO, Cal/Dol (λόγος ασβεστίτη/δολομίτη), Grain size (μέγεθος κόκκων), οι τιμές δραστηριότητας για τις θερμοκρασίες έψησης 900, 1050 και 1200 °C και οι τιμές δραστηριότητας για τα δείγματα 3 μηνών για τη θερμοκρασία 1050 °C.

Για την περίπτωση συνάρτησης 1 έχουμε:

$$F(1) = 2,094 \cdot \text{MgO} + 6.528 \cdot \text{Cal/Dol} + 6.870 \cdot \text{Grain size} - 4.367 \cdot \mathbf{R}_{900} + 0.178 \cdot \mathbf{R}_{1050} - 9.463 \cdot \mathbf{R}_{1200} + 11.403 \cdot \mathbf{R}_{1050}^{\text{III}}$$

ενώ για τη συνάρτηση 2 έχουμε:

$$F(2) = -1,107 \cdot \text{MgO} + 0.517 \cdot \text{Cal/Dol} + 1.416 \cdot \text{Grain size} + 1.815 \cdot \mathbf{R}_{900} - 6.929 \cdot \mathbf{R}_{1050} - 1.402 \cdot \mathbf{R}_{1200} + 4.774 \cdot \mathbf{R}_{1050}^{\text{III}}$$

Πίνακας 13.2: Κανονικοποιημένοι συντελεστές συναρτήσεων διακριτικής ανάλυσης

Μεταβλητή	Συνάρτηση F(1)	Συνάρτηση F(2)
MgO	2.094	-1.107
Cal/Dol	6.528	0.517
Grain size	6.870	1.416
\mathbf{R}_{900}	-4.367	1.815
\mathbf{R}_{1050}	0.178	-6.929
\mathbf{R}_{1200}	-9.463	1.402
$\mathbf{R}_{1050}^{\text{III}}$	11.403	4.774

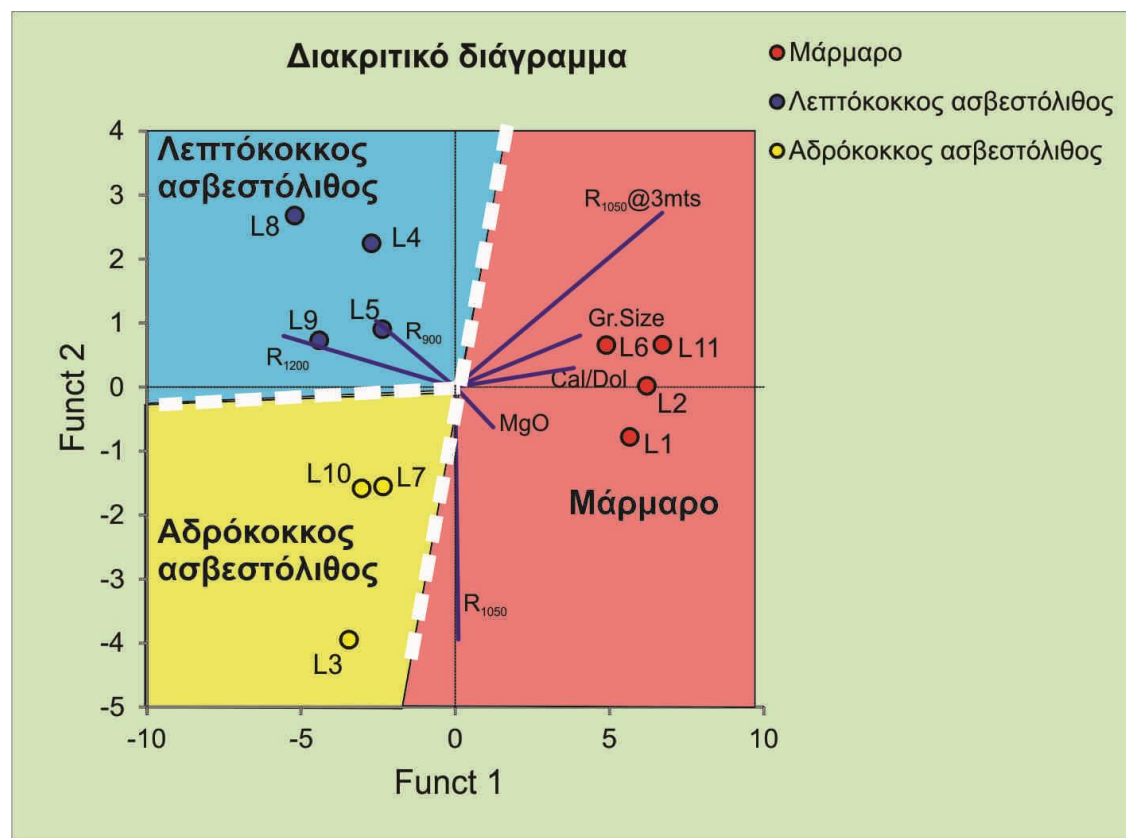
13.4.2.2 Ταξινόμηση κεντροειδών

Ένας από τους τρόπους ταξινόμησης είναι με βάση τις τιμές των κεντροειδών. Ως κεντροειδές ορίζεται η μέση τιμή της κανονικοποιημένης διακριτικής συνάρτησης για κάθε ομάδα. Οι παρατηρήσεις των οποίων οι τιμές Z, οι οποίες υπολογίστηκαν με

τους συντελεστές του πίνακα 13.2, είναι μεγαλύτερες από την τιμή 5.876 ανήκουν στην ομάδα εμφάνισης μαρμάρων (Πιν. 13.3). Παρατηρήσεις με τιμή Z μικρότερη από -3.673 κατατάσσονται στην ομάδα λεπτόκοκκων ασβεστολίθων. Παρατηρήσεις με τιμή Z μεγαλύτερη από -3.673 και μικρότερη από -2.937 κατατάσσονται στην ομάδα αδρόκοκκων ασβεστολίθων. Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ των κεντροειδών των δύο ομάδων τόσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός των δεδομένων (Καρλής, 2003).

Πίνακας 13.3: Συντελεστές συναρτήσεων διακριτικής ανάλυσης για την ταξινόμηση με κεντροειδή

Ομάδα	Συνάρτηση F(1)	Συνάρτηση F(2)
Μάρμαρα	5.876	0.137
Λεπτόκοκκοι ασβεστόλιθοι	-3.673	1.637
Αδρόκοκκοι ασβεστόλιθοι	-2.937	-2.365



Σχήμα 13.13 Διακριτική ανάλυση των χρησιμοποιηθέντων ακατέργαστων πετρωμάτων στις τρεις κατηγορίες διάκρισης, μάρμαρα, λεπτόκοκκοι και αδρόκοκκοι ασβεστόλιθοι.

13.4.3 Ταξινόμηση ομάδων ποιότητας

Τα δεδομένα της επεξεργασίας δίνονται με τη μορφή πινάκων (Πίν. 13.4 έως 13.6). Η τιμή του συντελεστή Wilks's Lambda, εκφράζει την επιρροή της μεταβλητής και δίνεται στον παρακάτω πίνακα 13.4. Όπως φαίνεται στον πίνακα 13-4, η συνάρτηση 1-3 είναι σημαντικότερη καθώς εκφράζεται από τη χαμηλότερη τιμή Wilks' Lambda. Η ταύτιση για τη συνάρτηση 3-3 είναι καλύτερη αφού η τιμή χ^2 είναι η μικρότερη,

Πίνακας 13.4: Πίνακας Wilks' Lambda

	Συνάρτηση 1- 3	Συνάρτηση 2- 3	Συνάρτηση 3- 3
Wilks'			
Lambda	0.000	0.014	0.370
Chi Sq (χ^2)	39.399	19.095	4.468
DF	21	12	5
P	0.009	0.086	0.484

13.4.3.1 Ταξινόμηση με κανονικοποιημένους συντελεστές

Οι μεταβλητές του συστήματος είναι παραμένουν οι MgO, Cal/Dol (λόγος ασβεστίτη/δολομίτη), Grain size (μέγεθος κόκκων), οι τιμές δραστηκότητας για τις θερμοκρασίες έψησης 900, 1050 και 1200 °C και οι τιμές δραστηκότητας για τα δείγματα 3 μηνών για τη θερμοκρασία 1050 °C. Όμοια με την περίπτωση ταξινόμησης των ακατέργαστων πετρωμάτων για την περίπτωση συνάρτησης 1 έχουμε:

$$F(1)=0.738 \cdot \text{MgO} + 2.607 \cdot \text{Cal/Dol} + 1.543 \cdot \text{Grain size} - 2.810 \cdot \mathbf{R}_{900} + 2.332 \cdot \mathbf{R}_{1050} - 2.002 \cdot \mathbf{R}_{1200} + 1.217 \cdot \mathbf{R}_{1050}^{\text{III}}, \text{ για τη συνάρτηση 2 έχουμε:}$$

$$F(2)=-2,409 \cdot \text{MgO} + 1.741 \cdot \text{Cal/Dol} + 2.027 \cdot \text{Grain size} + 1.724 \cdot \mathbf{R}_{900} - 2.990 \cdot \mathbf{R}_{1050} - 0.241 \cdot \mathbf{R}_{1200} + 5.747 \cdot \mathbf{R}_{1050}^{\text{III}} \text{ και για τη συνάρτηση 3 έχουμε:}$$

$$F(3)=-0.281 \cdot \text{MgO} - 0.215 \cdot \text{Cal/Dol} + 0.961 \cdot \text{Grain size} + 0.706 \cdot \mathbf{R}_{900} - 0.989 \cdot \mathbf{R}_{1050} + 1.399 \cdot \mathbf{R}_{1200} + 0.796 \cdot \mathbf{R}_{1050}^{\text{III}}$$

Πίνακας 13.5: Κανονικοποιημένοι συντελεστές συναρτήσεων διακριτικής ανάλυσης

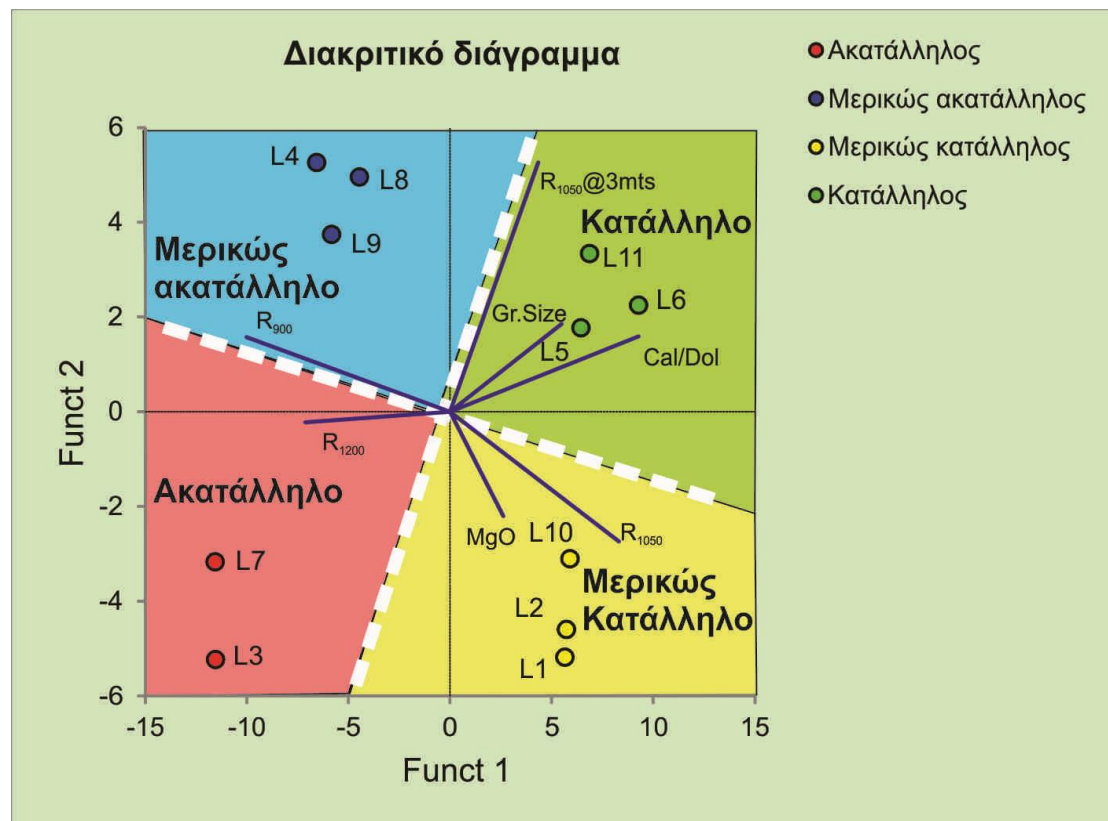
Μεταβλητή	Συνάρτηση	Συνάρτηση	Συνάρτηση
	1	2	3
MgO	0.738	-2.409	-0.281
Cal/Dol	2.607	1.741	-0.215
Grain size	1.543	2.027	0.961
R ₉₀₀	-2.810	1.724	0.706
R ₁₀₅₀	2.332	-2.990	-0.989
R ₁₂₀₀	-2.002	-0.241	1.399
R ₁₀₅₀ ^{III}	1.217	5.747	0.796

13.4.3.2 Ταξινόμηση κεντροειδών

Οι παρατηρήσεις των οποίων οι τιμές Z , οι οποίες υπολογίστηκαν με τους συντελεστές του πίνακα 13.5, είναι μικρότερες από την τιμή -11.540 ανήκουν στην ομάδα εμφάνισης ακατάλληλων πετρωμάτων (Πιν. 13.6). Παρατηρήσεις με τιμή Z μικρότερη από -11.540 και μεγαλύτερη από -5.608 κατατάσσονται στην ομάδα μερικών ακατάλληλων πετρωμάτων. Παρατηρήσεις με τιμή Z μεγαλύτερη από -5.608 και μικρότερη από -5.763 κατατάσσονται στην ομάδα μερικώς κατάλληλων πετρωμάτων. Παρατηρήσεις με τιμή Z μεγαλύτερη από 7.537 κατατάσσονται στην ομάδα κατάλληλων πετρωμάτων.

Πίνακας 13.6: Συντελεστές συναρτήσεων διακριτικής ανάλυσης για την ταξινόμηση με κεντροειδή

Ομάδα	Συνάρτηση 1	Συνάρτηση 2	Συνάρτηση 3
Ακατάλληλο	-11.540	-4.205	-1.069
Μερικώς ακατάλληλο	-5.608	4.649	0.900
Μερικώς κατάλληλο	5.763	-4.296	0.996
Κατάλληλο	7.537	2.451	-1.183



Σχήμα 13.14. Διακριτική ανάλυση των χρησιμοποιηθέντων ακατέργαστων πετρωμάτων στις τέσσερις ομάδες ποιότητας ασβέστη: (1) κατάλληλη, (2) μερικώς κατάλληλη, (3) μερικώς ακατάλληλη και (4) ακατάλληλη.

Η παρούσα μέθοδος είναι μία προσέγγιση η οποία χρίζει περαιτέρω διερεύνησης στα πλαίσια επακόλουθης ερευνητικής δουλειάς. Θα απαιτηθούν περισσότερα δείγματα προερχόμενα από τις διάφορες κατηγορίες ακατέργαστου πετρώματος (μάρμαρο, λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος, αδρόκοκκος ασβεστόλιθος) ώστε να σχεδιαστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα όρια των πεδίων. Παρόλαυτά, η παρούσα προσέγγιση είναι ικανή να κατευθύνει το εργοστάσιο παραγωγής ασβέστη, σε μεθόδους που θα του εξοικονομήσουν χρήματα από ανώφελη κατανάλωση ενέργειας (π.χ. ψήσιμο για περισσότερη ώρα ή και σε υψηλότερη θερμοκρασία). Επιπλέον, συμβάλει στη βελτίωση των τοπικών κλιματικών παραγόντων ως αποτέλεσμα της βέλτιστης διαχείρισης του ακατέργαστου υλικού σε σχέση με τις συνθήκες έψησης και παραγωγής ασβέστη.

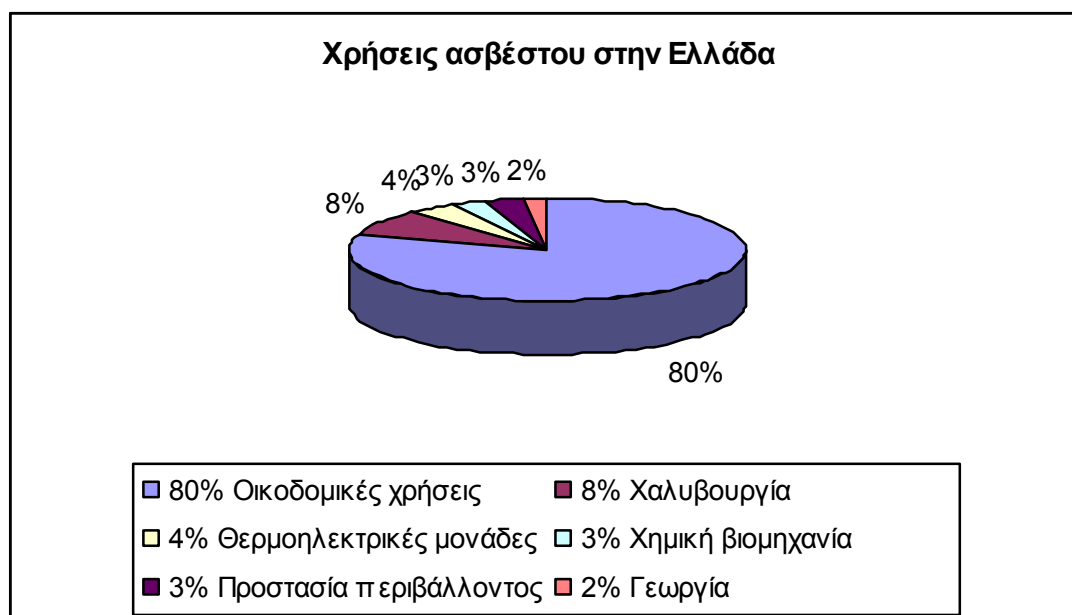
13.5 Χρήσεις στην Ελλάδα

Στην παρούσα ενότητα αναπτύσσεται το δυναμικό του ασβέστη ως προσθετικό υλικό για τη δομική χρήση. Ειδικότερα, αποτελεί ένα υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, βιομηχανικής και μη, κλίμακας, όπως: στη

γεωργία, στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, στη χημική βιομηχανία και στην προστασία του περιβάλλοντος. Ωστόσο, η δομική χρήση είναι σχετικά περιορισμένη, μόλις το 10% της παγκόσμιας εφαρμογής του, ενώ στην Ελλάδα χρησιμοποιείται σε ποσοστό που ξεπερνά το 80%. Γίνεται αντιληπτό ότι ο ασβέστης ως προσθετικό για τη δομική χρήση στην Ελλάδα είναι το πλέον σημαντικό υλικό γι' αυτό και αναπτύσσεται ξεχωριστά στην επόμενη παράγραφο.

Η εφαρμογή του ασβέστη στον Ελληνικό χώρο κατανέμεται ανομοιόμορφα στις διάφορες χρήσεις του (Σχ. 13.15). Το μεγαλύτερο ποσοστό κατέχει η δομική χρήση και οι συν' αυτώ εφαρμογές που φθάνει το 80%. Το υπόλοιπο 20% κατανέμεται στις ακόλουθες χρήσεις: χαλυβουργία (8%), θερμοηλεκτρικές μονάδες (4%), προστασία περιβάλλοντος (3%), χημική βιομηχανία και φαρμακοβιομηχανία (3%) και γεωργία-κτηνοτροφία (2%). Επιπρόσθετα, ο ασβέστης χρησιμοποιείται σε μικρότερο ποσοστό στη βιομηχανία κατεργασίας νερού, βιομηχανία τροφίμων, βιομηχανία χάρτου και κεραμικών προϊόντων (Tsimas et al. 1990, Tsimas, 1995, Schwarzkopf 1994, Al-Shawabkeh 1997, Καντηράνης κ.α. 2000β, Li et al. 2000, Kantiranis 2003, Kantiranis et al. 1998, 2000b, Tzouvalas et al. 2004, Antiohos and Tsimas 2006, Siagi et al. 2007).

Καθόσον στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρήχθη ασβέστης σε εργαστηριακή κλίμακα, εξετάζονται στην επόμενη παράγραφο τα κριτήρια ποιότητας και καταλληλότητας του υλικού για τη δομική χρήση.



Σχήμα 13.15. Επισκόπηση των χρήσεων του ασβέστη στον Ελληνικό χώρο.

13.6 Καταλληλότητα δείγματος

Όπως αναλυτικά περιγράφεται στα κεφάλαια 13.4 και 13.5, τα πεδία που προέκυψαν για την διασαφήνιση της έννοιας της καταλληλότητας των μελετηθέντων δειγμάτων είναι τέσσερα. Εξ' αυτών, τρία δείγματα προβάλλονται στο πεδίο «κατάλληλο» και είναι το L5, L6 και L11. Το L5 είναι ασβεστόλιθος πολύ φτωχός σε μαγνήσιο και τα δείγματα L6 και L11 είναι μάρμαρα επίσης πολύ πτωχά σε μαγνήσιο. Τα τρία προαναφερθέντα δείγματα κατέχουν τις υψηλότερες τιμές δραστηριότητας σε σχέση με όλα τα μελετηθέντα της παρούσης μελέτης. Από την άλλη, στο πεδίο «ακατάλληλο» αντιστοιχούν δύο δείγματα ασβεστολίθων, το L3 και L7, όντας εξαιρετικά πλούσια σε μαγνήσιο. Τα δύο αυτά δείγματα κατέχουν τις χαμηλότερες τιμές δραστηριότητας. Τα υπόλοιπα δείγματα ασβεστολίθων (L4, L8, L9 και L10) και μαρμάρων (L1 και L2) προβάλλονται στα «ενδιάμεσα» πεδία καταλληλότητας.

Συνολικά, στην παρούσα μελέτη εκφράστηκε η ποιότητα του παραγόμενου ασβέστη με βάση τα συνολικά χαρακτηριστικά του αρχικού πετρώματος, και καταλήξαμε στο ότι για την αποτίμηση της καταλληλότητας ενός υλικού για δομική χρήση, απαιτείται ένα πολυπαραγοντικό μοντέλο που θα συνδυάζει ιστολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα οι μεταβλητές του πολυπαραγοντικού μοντέλου που απαιτούνται είναι το ποσοστό σε MgO του αρχικού πετρώματος, ο λόγος ασβεστίτη/δολομίτη και το μέγεθος των κόκκων. Με τη βοήθεια του μοντέλου, μπορεί να διακριθεί ένας ασβεστόλιθος ως προς το αν είναι κατάλληλος για παραγωγή καλής ποιότητας ασβέστη ή όχι στη δομική.

Κεφ. 14

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή προέκυψαν και παρατίθενται δεδομένα τα οποία αφορούν τα φυσικά, ιστολογικά και χημικά χαρακτηριστικά του ασβέστη και των αρχικών υλών από τις οποίες προήλθε. Μελετήθηκαν 11 δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων, 7 ασβεστολίθων και 4 μαρμάρων. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από λατομεία του Ελληνικού χώρου που καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επικράτειας. Εφαρμόστηκαν πολλαπλές μεθοδολογίες για τη μελέτη του υλικού. Όπως παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 13, πραγματοποιήθηκαν διεξοδικές συσχετίσεις των παραμέτρων που τελικώς καθορίζουν την καταλληλότητα της πρώτης ύλης για παραγωγή ασβέστη. Ακολουθούν επιγραμματικά τα συμπεράσματα :

1. Η καταλληλότητα των ανθρακικών πετρωμάτων για παραγωγή ασβέστη καθορίζεται από τη δραστικότητα του παραγόμενου ασβέστη.
2. Τα δείγματα που είναι πλούσια σε ασβέστιο έχουν υψηλότερη δραστικότητα σε σχέση με τα δείγματα που είναι πλούσια σε μαγνήσιο, για την ίδια θερμοκρασία έψησης.
3. Τα Mg δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε μαγνήσιο σκληρύνονται λόγω υπερέψησης.. Αυτό οφείλεται στη διάσπαση του $MgCO_3$ σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το $CaCO_3$.
4. Η αδρανοποίηση λόγω υπερέψησης του MgO ξεκινά από τους $900\text{ }^{\circ}C$ και ολοκληρώνεται, όντας ανενεργό, στους $1200\text{ }^{\circ}C$.
5. Διαπιστώθηκε η παρουσία άψητου υλικού στην εσωτερική περιοχή του ασβέστη με χρήση της φασματοσκοπίας Raman, στους 900 και $1050\text{ }^{\circ}C$.
6. Η δραστικότητα ελέγχεται σε μεγαλύτερο βαθμό από παράγοντες κινητικής και μηχανικής και σε μικρότερο από την ειδική επιφάνεια και τη σύσταση.
7. Η απεικόνιση της καμπύλης ενυδάτωσης σε λογαριθμική κλίμακα εκφράζει με καλύτερο τρόπο τα στάδια ενυδάτωσης (διαδικασία σε 5 στάδια). Το στάδιο IV, αυτό της επιτάχυνσης, κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης είναι ξεκάθαρο στα δείγματα που είναι πλούσια σε μαγνήσιο. Αυτό οφείλεται στην ενυδάτωση του MgO .

Επίσης μελετήθηκε ο ρόλος του νερού κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης του ασβέστη. Από τη μελέτη μιγμάτων νερών διαφορετικής χημικής σύστασης ότι δεν υπάρχει σχέση μεταξύ της δραστικότητας ή του ρυθμού ενυδάτωσης του ασβέστη, και των ανιόντων που περιέχει το προστιθέμενο νερό. Επιβεβαιώθηκαν τα

βιβλιογραφικά δεδομένα σύμφωνα με τα οποία η επίδραση των χλωριώντων στο ρυθμό δραστηριότητας είναι πάντα θετική, ανεξάρτητα από τη χημική σύσταση του ασβέστη. Μία σχετικώς αρνητική συσχέτιση των θεικών με το ρυθμό δραστηριότητας έδειξε ότι αυτά επιβραδύνουν τη διαδικασία ενυδάτωσης. Συνολικά, συνίσταται η διαδικασία ενυδάτωσης του ασβέστη με νερό ποιότητας εκείνης που κυμαίνεται στα όρια αλατότητας 2600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με το μοντέλο καταλληλότητας ανθρακικών πετρωμάτων για παραγωγή καλής ποιότητας δομικού ασβέστη. Από την ανάλυση των δεδομένων προέκυψαν τέσσερα πεδία που οριοθετούν την έννοια της καταλληλότητας των μελετηθέντων υλικών. Τα πεδία αυτά ονομάστηκαν ως «κατάλληλο», «ακατάλληλο», «μερικώς κατάλληλο» και «μερικώς ακατάλληλο».

Επιπλέον, τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα διατριβή προβλήθηκαν στα αντίστοιχα πεδία του μοντέλου καταλληλότητας και προέκυψαν τα ακόλουθα:

1. Το πεδίο «κατάλληλο» αντιπροσωπεύεται από τα δείγματα που συνδυάζουν τις χαμηλότερες τιμές μαγνησίου και υψηλότερες τιμές δραστηριότητας.
2. Το πεδίο «ακατάλληλο» αντιπροσωπεύεται από τα δείγματα που συνδυάζουν τις υψηλότερες τιμές μαγνησίου και τις χαμηλότερες τιμές δραστηριότητας.

Συνολικά, στην παρούσα μελέτη εκφράστηκε η ποιότητα του παραγόμενου ασβέστη με βάση τα συνολικά χαρακτηριστικά του αρχικού πετρώματος. Για την αποτίμηση της καταλληλότητας ενός υλικού για δομική χρήση, προτείνεται ένα πολυπαραγοντικό μοντέλο που συνδυάζει ιστολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.

Η ανάπτυξη ενός μοντέλου καταλληλότητας ανθρακικών πετρωμάτων αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο στα χέρια του μηχανικού παραγωγής μία ασβεστοβιομηχανίας. Με χρήση του μοντέλου, ένα άγνωστο ανθρακικό πέτρωμα, μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατάλληλο ή ακατάλληλο για παραγωγή καλής ποιότητας ασβέστη, χρησιμοποιώντας ελάχιστες μεθόδους επεξεργασίας, όπως το πετρογραφικό μικροσκόπιο, η χημική και ορυκτολογική ανάλυση.

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η παρούσα διατριβή χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο φάσμα αναλυτικών μεθόδων, κάλυψε τη μελέτη 11 δειγμάτων ανθρακικών πετρωμάτων. Η ερευνητική δραστηριότητα μπορεί να επεκταθεί σε περισσότερα δείγματα, με σκοπό την κάλυψη

όλων των ενδιάμεσων λιθολογιών που διαχωρίζονται με βάση τη δομή και τη χημική σύσταση της πρώτης ύλης. Τα αποτελέσματα αυτά θα βελτιώσουν περαιτέρω το στατιστικό μοντέλο που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 13, αυξάνοντας τη στατιστική σημαντικότητά του.

Ξενογλώσση Βιβλιογραφία

- Allen, T. 1996. Particle size measurement. Surface area and pore size determination. Fifth edition, Chapman & Hall, pp. 256.
- Al-Shawabkeh, Matsuda, H. & Hasatani, M. 1997. Dry, high-temperature de-SO₂ and de-H₂S via treated calcium-based materials. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38(10) pp.1389.
- Antiohos, S. & Tsimas S. 2006. Activation of Fly Ash cementitious systems in the presence of quicklime Part II. Compressive strength and pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*, 36 (12), 2123-2131.
- Antiohos, S., Papageorgiou, A., Papadakis, V.G. & Tsimas, S. 2008. Influence of quicklime addition on the mechanical properties and hydration degree of blended cements containing different fly ashes. *Construction and Building Materials*, 22 (6), 1191-1200.
- ASTM C110 1995. Standard test methods for physical testing of quicklime, hydrated lime, and limestone. Annual book of ASTM standards, vol. 04.01, 74-91.
- Baziotis I., Leontakianakos G. , Proyer, A., Lee, H.S. & Tsimas, S. 2001. Physico-chemical properties of different carbonate rocks: are they highly enough to control lime reactivity? *International Journal of Chemistry*, 3 (2), 187-197..
- Becker H. 1987. Hochreaktive kalkhydrat-suspensionen fur industrielle chemische prozesse-Herstellung und eigenschaften. *Chem. Ing. Tech.* 59, 228-235.
- Beruto, D.T., Barberis, F. & Botter, R. 2005. Calcium carbonate binding mechanisms in the setting of calcium and calcium–magnesium putty-limes. *Journal of Cultural Heritage*. 6, 3, 253-260.
- Bhattacharya, T.K., Ghosh, A. & Das, S.K. 2001. Densification of reactive lime from limestone. *Ceramics International*, 27, 455-459.
- Bischoff, W.D., Sharma, S.K. & Mackenzie, F.T. 1985. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *American Mineralogist*, 70, 581–589.
- Botha, A. & Strydom, C.A. 2001. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 62, 175.

- Botha, A. & Strydom, C.A. 2003. DTA and FT-IR analysis of the rehydration of basic magnesium carbonate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71 987.
- Boynton, R.S. 1966. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, (John Wiley & Sons, New York)
- Boynton, W.V. 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. (2nd ed.). Wiley, New York, 5 – 33, 132 -164
- Boynton R.S., 1984. Lime and limestone. In *Encyclopaedia of Chemical Technology*, (3 rd edn, Wiley, Newyork), 43-382. British Lime Association, 2012, <http://www.britishlime.org.uk/>. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), 309-319.
- Campbell J. A., Job R. A. & 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.
- Carrington, D., & Swallow, P. 1996. ‘Limes and lime mortars - Part two. *Journal of Architectural Conservation*, 1, 7-22.
- Cazalla, O., Navarro, C. R., Sebastian, E. & Cultrone, G. 2000. Aging of Lime Putty: Effects on Traditional Lime Mortar Carbonation. *Journal of American Ceramic Society*, 83, 1070-1076.
- Chabas & Jeannette 2001. Weathering of marbles and granites in marine environment: petrophysical properties and special role of atmospheric salts, *ENVIR GEOL*, 40(3), 359-368.
- Chen, M., Jin, A-J., Wang, N. & Yu, J-K. 2006. Synthesis of Hydration-resistant CaO Refractory by Addition of MgO, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 14(3/4), 409.
- Commandré, J.-M., Salvador, S. & Nzihou, A. 2007. Reactivity of laboratory and industrial limes. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 85(A4), 473–480. Conner, W.C., Cevallos-Candau, J.F., Weist, E.L., Pajares, J., Mendioroz, S. and Cortés, A., 1986. Characterization of pore structure: Porosimetry and sorption. *Langmuir*, 2, 151 - 154.

- Cowan, H. J. 1977. Structure in the Ancient World. In *The Master Builders – A History of Structural and Environmental Design from Ancient Egypt to the Nineteenth Century*, (John Wiley & Sons, New York), pp. 25-74.
- Cowper, A. D. 2000. *Lime and Lime Mortars*, (Donhead Publishing Ltd, Dorset), (First published in 1927 for the Building Research Station by HM Stationary Office, London).
- Davey, N. 1961. *A History of Buildings Materials*, (Phoenix House, London), 97-127.
- Dees, P.J. & Polderman, J. 1981. Mercury porosimetry in pharmaceutical technology. *Powder Technology*, 29 (1), 187-197.
- Dheilly, R.-M., Tudo, J. & Queneudec, M. 1998. Influence of climatic conditions on the carbonation of quicklime. *J. Materials Engineering and Performance* 7(6), 789-795.
- Dornap G.F. 1977. Einfluß der Lösbedingungen auf die Qualität des gebildeten Calcium hydroxids beim NaBlöschen von Kalk. *Zement-Kalk-Gips.*, 30, 34-39
- Dunham, R.J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In Ham, W.E. *Classification of carbonate rocks*. American Association of Petroleum Geologists Memoir. 1. pp. 108-121.
- Eades, J.L. & Sandberg P.A., 1970. Characterization of the properties of commercial lime by surface area measurements and scanning electron microscopy. In *American Society for Testing and Materials*, (ASTM Special Technical Publication 472, Philadelphia), 3-23.
- Eckel, E.C., 1928. *Cements, Limes and Plasters – Their Materials, Manufacture and Properties*, (John Wiley & Sons, New York), 91-583. Emmett, P.H. & Dewitt, T.W. 1943. The Low Temperature Adsorption of Nitrogen, Oxygen, Argon, Hydrogen, n-Butane and Carbon Dioxide on Porous Glass and on Partially Dehydrated Chabazite. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65 (7), 1253–1262.
- European Norm En 12485 1996. Chemicals used for the treatment of water intended for human consumption-Calcium carbonate, high-calcium lime and half-burnt dolomite. Test Methods
- European Committee for Standardization, (2010), EN 459 – 2, Building lime, Test methods.

- European Committee for Standardization, (2010), EN 459 – 3, Building lime, Conformity evaluation.
- Filippou, D., Katiforis, N., Papassiopi, N. & Adam, K. 1999. On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74, 322.
- Folk, R.L., 1959. Practical petrographic classification of limestones: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 43, p. 1-38.
- Ghosh, A. & Tripathi, H.S. 2012. Sintering behaviour and hydration resistance of reactive dolomite, *Ceramics International*, 38, 1315.
- Gillot, J.E. 1967. Carbonation of Ca(OH)_2 investigated by thermal and x-ray diffraction methods of analysis. *Journal of Applied Chemistry*, 17, 185-189.
- Hansen, E.F., Tagle, A., Erder, E., Baron, S., Connell, S., Rodriguez-Navarro, C. & Van Balen, K., 2000. Effects of ageing on lime putty. In: P. Bartos, C. Groot, & J.J. Hughes, eds. *International RILEM Workshop on Historic Mortars: Characteristics and Tests*, Cachan, France: RILEM Publications s.a.r.l., 197-206.
- Hansen, E., Van Balen, K. & Rodriguez-Navarro, C. 2005. Variations in high-calcium lime putty and mortar properties resulting from the use of freshly slaked quicklime and commercial dry hydrated lime. *Proceedings of the 2005 International Building Lime Symposium*, 9-11 March 2005 Florida. Washington DC: National Lime Association.
- Hassibi, M. 1999. An Overview of Lime Slaking and Factors That Affect The Process. Presented to 3rd International Sorbalit Symposium, New Orleans, LA USA , (3 November -5 November 1999).
- Hatakeyama, T. & Zhenhai, L. 1998. *Handbook of thermal analysis*, 1998, John Wiley & Sons, New York.
- Hedin, R. 1963. ‘‘Plasticity of Lime Mortars’’, National Lime Association. Vol.3.
- Holmes S. & Wingate M. 1997. *Building with Lime*, (Intermediate Technology Publications, London).

- Houst, Y.F., 1996. The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, 2, 49-66.
- Irabien, A., Toquero, A. & Ortiz, M.I. 1989. Kinetic Behaviour of Non-isothermal Lime Hydration, *Chemical Engineering Journal*, 40, 93.
- Johannesson, B. & Utgenannt, P. 2001. Micro structural changes caused by carbonation of cement mortar, *Cement and Concrete Research*, 31, 925.
- Kantiranis, N., Filippidis, A., Tsirambides, A., Christaras, V. & Kassoli-Fournaraki, A. 1998. Volatilization of arsenic during calcination of crystalline limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. 4th International Conference on Environmental Pollution-Toxic Metals, Thessaloniki, Proceedings, 73-78.
- Kantiranis, N., Tsirambides, A., Filippidis, A. & Christaras, B. 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32, 546-551.
- Kantiranis, N., Christaras, B., Filippidis, A. & Tsirambides, A. 2000a. The usage of ultrasonic techniques at calcination studies. European Commission, Directorate General X, Compatible materials recommendations for the preservation of European cultural heritage, PACT, 59, 231-237.
- Kantiranis, N., Filippidis, A., Tsirambides, A., Kassoli-Fournaraki, A. & Christaras, B. 2000b. Environmental uses of lime from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. 5th International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Proceedings, 192-198.
- Kantiranis, N., Filippidis, A., Christaras, B., Tsirambides, A. & Kassoli-Fournaraki, A. 2003. The role of organic matter of carbonate rocks in the reactivity of the produced quicklime. *Materials and Structures*, 36, 135-138.
- Kantiranis, N., Filippidis, A., Tsirambides, A., & Christaras, B. 2005. Thermal decomposition study of crystalline limestone using P-wave velocity. *Construction and Building Materials*, 19, 359-365.
- Kantiranis, N. 2003. Hydration of high-calcium quicklime with methanol-water mixtures. *Construction and Building Materials*, 17, 91-96.

- Lanas, J. & Alvarez, J.I. 2004. Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions. *Thermochimica Acta*, 423 pp.1.
- Lea F.M. 1940. Investigations on Pozzolanas. *Building Research*.27, 1-63.
- Leontakianakos, G. Baziotis, I. Kiouisis, G. Giavis, D. & Tsimas, S. 2010a. An integrated study of limestone behavior during calcination and hydration processes” EGU General Assembly 2010, May, Vienna, Austria, p.13164.
- Leontakianakos, G., Baziotis, I., Ekonomou, G., Delagrammatikas, G., Galbenis, C.T., & Tsimas, S. 2010b A case study of different limestones during quick lime and slaked – lime production, *Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 12th International Congress, Patras, May, XLIII, No 5, p. 2485 - 2491.*
- Li G. G., Keener C. T., Stein W. A. & Khang J. S. 2000. CO₂ reaction with Ca(OH)₂ during SO₂ removal with convective pass sorbent injection and high temperature filtration. *Environ. Eng. and Policy* 2, 47-56.
- Lynch G. 1998. Lime Mortars for Brickwork: Traditional Practice and Modern Misconceptions-Part One. *Journal of Architectural Conservation*. 4, 7-20.
- Maerz 2006. A company of ThyssenKrupp Polysius AG.
- Matabola, K.P. 2006. The effects of hydration agents on the hydration of industrial magnesium oxide. Master Thesis: University of South Africa, South Africa.
- McCauley, R.A. & Johnson, L.A. 1991. Decrepitation and thermal decomposition of dolomite, *Thermochimica Acta*, 185, 271.
- McClellan, G.H., & Eades, J.L., 1970. The Textural Evolution of Limestone Calcines. In American Society for Testing and Materials, (ASTM Special Technical Publication 472, Philadelphia), 209-227. Mikijelj, B., Varela, J.A. & Whittemore, O.J. 1991. Equivalence of surface areas determined by nitrogen adsorption and by mercury porosimetry. *Ceram Bull.* 70, 829 - 831.
- Milburn, D.R., Adkins, B.D. & Davis, B.H. 1991. Porosity of silicas: Comparison of nitrogen adsorption and mercury penetration. In *Characterisation of porous solids II*, F. Rodriguez-Reinoso et al. (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp. 543 - 551.

- Milburn, D.R. & Davis, B.H. 1993. Comparison of surface areas calculated from nitrogen adsorption and mercury porosimetry. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 14, 130 - 134.
- Mira, P., Papadakis, V.G. & Tsimas, S. 2002. Effect of Lime Putty Addition on Structural and Durability Properties of Concrete. *Cement and Concrete Research*, 32 (5), 5 , 683-689.
- Moffat, W. & Walmsley, M.R.W. 2004. Improving Energy Efficiency of a Lime Kiln. *Proceedings of Joint SCENZ/FEANZ/SMNZI Conference*, Hamilton, 17-24
- Moffat, W. & Walmsley, M.R.W. 2006. Understanding Lime Calcination Kinetics for Energy Cost Reduction. in 59th Appita Conference. Auckland, New Zealand.
- Moropoulou, A., Bakolas, A. & Aggelakopoulou, E. 2001. The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. *Cement and Concrete Research*, 31, 633-639
- Mysen, B.O., Finger L.W., Virgo, D. & Siefert, F.A. 1982. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist*, 67, 686-695.
- Oates, J.A.H. 1998. Lime and Limestone. *Chemistry and Technology, Production and Uses*. Wiley – VCH, Weinheim, 9 – 62, 117 – 250
- Potgieter, J.H., Potgieter, S.S., Moja, S.J. & Mulaba-Bafubiandi, A. 2002a. An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions, *Minerals Engineering*, 15, 201.
- Potgieter, S.S. Potgieter, S.J. Moja & Mulaba- Bafubiandi, A. 2002b. The standard reactivity test as a measure of limes quality. *The journal of the south African institute of mining and metallurgy*, 67-70.
- Potgieter, J.H. Potgieter, S.S. & DeWaal, D. 2003. An empirical study of factors influencing lime slaking Part II: lime constituents and water composition. *Water SA*, 29 (2), 157–160.
- Radonjic, M., Hallam, K.R., Allen, G.C. & Hayward, R. 2001. Mechanism of carbonation in lime-based materials. *Journal of the Building Limes Forum*, 8, 50-64.
- Ritter, H.L. & Drake, L.C. 1945. Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 17 (12), 782-786.

- Rootare, H.M. & Prenzlow, C.F. 1967. Surface areas from mercury porosimeter measurements. *J. Phys. Chem.*, 71 (8), 2733–2736.
- Riveros, G., Marin, T. & Puga, C. 2004. Lime – concentrate roasting studies – effect of activated limestone. *Minerals Engineering* 17, 469 – 471.
- Rocha, S.D.F., Mansur, M.B. & Ciminelli, V.S.T. 2004. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (8) pp.816.
- Rodriguez-Navarro C., Hansen E. & Ginell W.S. 1998. Calcium hydroxide crystal evolution upon aging of lime putty. *Journal of the American Ceramic Society*. 81, 3032-3034.
- Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Luque, A., Rodriguez-Navarro, A.B. & Ortega-Huertas, M. 2009. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*, 94, 578–593.
- Rodriguez-Navarro, C., Kudlacz, K. & Ruiz-Agudo, E., 2012. The mechanism of thermal decomposition of dolomite: New insight from 2D-XRD and TEM analyses. *American Mineralogist*, 97, 38–51.
- Sawada, Y., Uematsu, K., Mizutani, N. & Kato, M. 1978. Thermal decomposition of hydroniagnesite $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ under different partial pressures of carbon dioxide. *Thermochimica Acta*, 27, 45.
- Schlecht, R.G. & Böckelmann, H.K. 1973. Raman scattering from microcrystals of MgO. *Phys.Rev.Lett.*, 31, 930-932.
- Schlitt, W.J. & Healy, G.W. 1970. Characterisation of Lime: A Comparison and Scaling Down of the Coarse Grain Titration Test and ASTM Slaking Rate Test. In *American Society for Testing and Materials, (ASTM Special Technical Publication 472, Philadelphia)*, 143-160.
- Schwarzkopf, F. 1994. *Lime Burning Technology – a manual for lime plant operators.* (3rd ed.). Svedala Industries Kennedy, Van Saun
- Sharma, S.K., Misra, A.K. & Singh, U.N. 2008. Remote Raman Spectroscopy of minerals at elevated temperature relevant to Venus exploration. *Proc. Of SPIE*, 7153, 715307

- Shi, H., Zhao, Y. & Li, W. 2002. Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32, 789.
- Shin, H.G., Kim, H., Kim, Y.N. & Lee, H.S. 2009. Effect of reactivity of quick lime on the properties of hydrated lime sorbent for SO₂ removal. *Journal of Materials Science Technology*, 25, 329-332
- Siagi, Z.O., Mbarawa, M., Mohamed, A.R., Lee, K.T. & Dahlan, I. 2007. The effects of limestone type on the sulphur capture of slaked lime. *Fuel*, 86, 2660.
- Siegesmund, S., Ullemeyer, K., Weiss, T. & Tschegg, E.K. 2000. Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion. *International Journal of Earth Sciences*, 89, 170-182.
- Spiropoulos, J., 1985. Small Scale Production of Lime for Building. GTZ – GmbH, Germany, pg. 6 – 9, 30 – 32 and 57 – 62. Stanley-Wood, N. G. & Johansson, M. E. 1978. Measurement of Interparticle Voidage and Particle Contact Area in Compacts by Nitrogen Adsorption. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 4 (1), 69-94.
- Stathopoulos, V.N., Ladavos, A.K., Kolonia, K.M., Skaribas, S.P., Petrakis, D.E. & Pomonis, P.J. 1999. Preparation, characterization and surface acid catalytic activity of microporous clays pillared with Al_{1-x}Fe_xO_y (x=0.00 to 1.00) oxidic species, *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(1-2), 111.
- Swallow, P. & Carrington, D. 1995. Limes and Lime Mortars–Part 1. *Journal of Architectural Conservation*. 1, 7-25.
- Swenson, E.G. & Sereda, P.J. 1968. Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement. *Journal of Applied Chemistry*, 18, 111-117.
- Tsimas, S., Tsivilis, S. & Moutsatsou, A. 1990. Upgrading of limestones for cement and lime industries. *Z.K.G.*, 12, 601-604.
- Tsimas S. 1995. Lime, an irreplaceable mortat constituent. *Z.K.G.*, 6, 350-356.
- Tsirambides, A. 1991. Greek Marbles: Origin, composition, physicommechanical properties and reserves. Proc. 2nd Int. Symp. C.M.M.B., Geneva, Switzerland, 89-98.

- Tzouvalas, G., Efstratiou, K., Chaniotakis, M. & Tsimas, S. 2004. Effect of Calcium Bearing Materials on Concrete Properties and Durability, Proceedings of the 11th International Conference Ashes from Power Plants, Zakopane, Poland, pp401-414.
- Urmos, J., Sharma, S.K. & Mackenzie, F.T. 1991. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 76, 641-646.
- Van Balen, K. & Van Gemert, D. 1994. Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures*, 27, 393-398
- Van Spenger, W.M. 2012. The accuracy of parameter estimation by curve fitting in the presence of noise. *Journal of applied physics*, 111, 054908. [dx.doi.org/10.1063/1.3688298](https://doi.org/10.1063/1.3688298) National Lime Association January 2007.
- Vicat, L. J., 2003. *Mortars and Cements*, (Donhead Publishing Ltd, Dorset), (First published in 1837, London).
- Walzak, M.J., Davidson, R.D. & McIntyre, N.S. 2001. Interfacial reactions between SF₆ and molten magnesium. In *Magnesium Technology*, Hryn J. (ed.). The minerals, Metals & Materials Society, 37-41.
- Wang, Q., Allred, D.D. & Knight, L.V. 1995. Deconvolution of the Raman spectrum of amorphous carbon. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26, 1039-1043.
- Webb, P.A. & Orr, C. 1997. *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA, p. 301.
- Wenderhorst, R., 1981. Δομικά υλικά, Μ. Γκιούρδας, Αθήνα, σελ. 720.
- Wheeler, B.D., 1999. Analysis of limestones and dolomites by X – ray fluorescence, *Rigaku Journal* 16, USA, pg. 16 – 24.
- Wingate, M. 1985. *Small-Scale Lime Burning*. Intermediate Technology Publications, London, UK, 185 pp.
- Wolter, A., 2006. Hydration kinetics of quicklime, Oral presentation, 11th International Lime Association Congress May 18th, Prague.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βουγιούκας Δ. 1998. Εκμετάλλευση μαρμάρων – αξιοποίηση του λευκού δολομιτικού μαρμάρου της Ν. Θάσου. Πρακτ. 1ου Συν. Αναπτύξ. Προοπτ. Θάσου, Πρίνος, 173-180.
- Γαλανάκης Δ., Μαστρογιάννης Π., Πλουμής Π. & Κελεσιδής Π. 2000. Μελέτη εμπορικών τύπων μαρμάρου στη λατομική ζώνη Τρανοβάλτου Κοζάνης. Πρακτ. 1ου Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε.), Κοζάνη, 73-82.
- Δούτσος, Θ. 2000. Γεωλογία: Αρχές και Εφαρμογές, Leader Books, Αθήνα, σελ. 90 – 104.
- Θεοδωρίκας, Σ.Σ. 1996. Ορυκτολογία – Πετρολογία, ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, σελ. 387 – 396.
- Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Χρηστάρας Β., Τσιραμπιδής Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α. 1999. Ο ρόλος της οργανικής ύλης των ανθρακικών πετρωμάτων στη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 33, 105-111.
- Καντηράνης Ν., Τσιραμπιδής Α., Φιλιππίδης Α., Χρηστάρας Β., Κασώλη-Φουρναράκη Α. 2000α. Μελέτη του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Πρακτ. 1^{ου} Συνεδρίου Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε), Κοζάνη, 184-195.
- Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Τσιραμπιδής Α., Χρηστάρας Β., Κασώλη-Φουρναράκη Α. 2000β. Υψηλού-ασβεστίου άσβεστος και υδράσβεστος του ασβεστόλιθου Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας για χρήση στην κατεργασία νερού. Πρακτ. 1^{ου} Συνεδρίου Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε), Κοζάνη, 177-183.
- Καντηράνης Ν. 2001. Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας, ΑΠΘ, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Κατερινόπουλος, Α. και Σταματάκης, 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.

- Κούκης, Γ.Χ. και Σαμπατακάκης, Ν.Σ. 2002. Τεχνική γεωλογία, Παπασωτηρίου, Αθήνα, σελ. 265 – 267.
- Λασκαρίδης, Κ. & Πατρώνης, Μ. 2005. Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων και η χρήση τους κατά την απόδοση σήμανσης CE. 2^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας, 179-187.
- Λεοντακιανάκος Γ. 2006. Διερεύνηση κριτηρίων καταλληλότητας ασβεστόλιθων για παραγωγή βιομηχανικού ασβέστη, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Ξειδάκης, Γ., Σαμαράς, Η. 1994. Μάρμαρα Ροδόπης. Μελέτη των κυριότερων φυσικών και τεχνικών ιδιοτήτων τους. *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, 30(1). 559-566.
- Όξενκιουν – Πετροπούλου, Μ., 1997. Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Οπτικές μέθοδοι, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 77 – 97.
- 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.
- Παππά, Α., 2000. Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης (Χρωματογραφικές – Θερμικές – Ηλεκτρομετρικές – Φασματομετρία μάζας), ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, σελ. 116 – 141.
- 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.
- Τσίμας, Σ. & Λεοντακιανάκος, Γ. 2013. Επιστήμη και τεχνολογία ασβέστη, ΕΜΠ - Τμήμα Χημικών Μηχανικών – Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα. Υπό έκδοση.
- Τσιραμπίδης, Α. 1996. Τα ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα. Ορυκτός Πλούτος, 101.

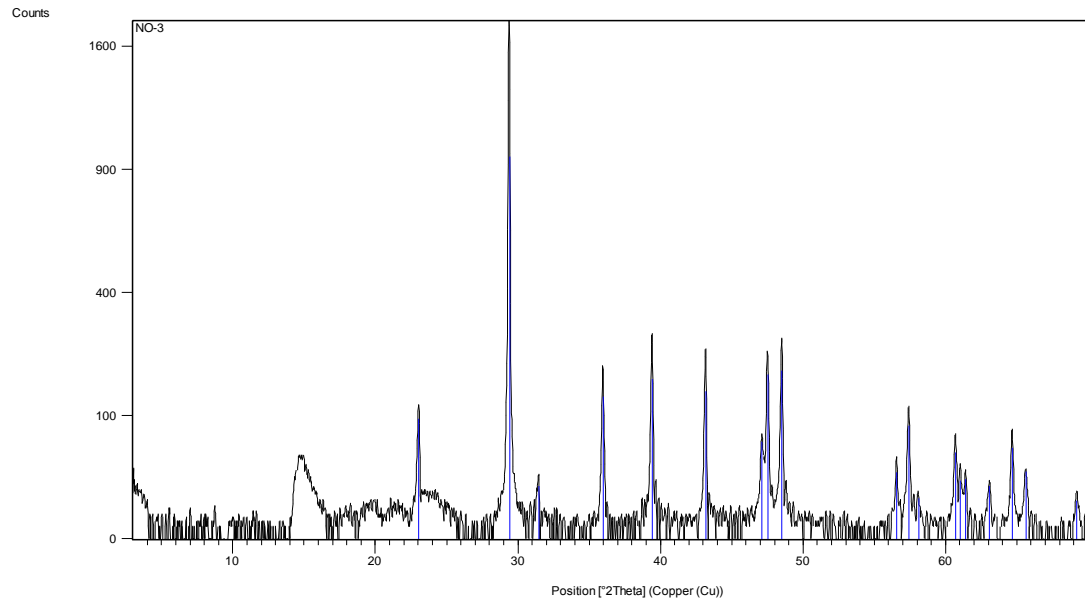
- Τσιραμπίδης Α. 2001. Σύσταση, ποιότητα και επιλογή μαρμάρων και άλλων διακοσμητικών πετρωμάτων. Πρακτ. Ημερίδας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.&Τ.Ε.Ε. Ωραιοκάστρου, Θεσσαλονίκη, 51-70.
- Τσιραμπίδης, Α.Ε., 2002. Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων, ΑΠΘ – Τμήμα Γεωλογίας – Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας, Θεσσαλονίκη, σελ. 121 – 157 και 253 – 261.
- Τσιραμπίδης, Α.Ε., 2005. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, σελ. 70 - 96.
- Χατζηπαναγής, Ι. & Βουγιούκας Δ., 2005. «Τα μάρμαρα της Αν. Μακεδονίας. Βασικοί παράγοντες που χαρακτηρίζουν την εμπορικότητα τους σαν διακοσμητικά πετρώματα. Ποιότητες-παράγωγή-τιμές-αποθέματα», 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας, Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Θεσσαλονίκη, 7-9 Οκτωβρίου 2005, pp. 387-396.
- Χρηστάρας, Β. 1988. Συμπεριφορά των μαρμάρων Νικίσιανης Καβάλας και Παναγίας Θάσου σε μηχανικές καταπονήσεις και φυσικές και χημικές επιδράσεις. Ορυκτός Πλούτος, 55, 57-62.

Παράρτημα Α

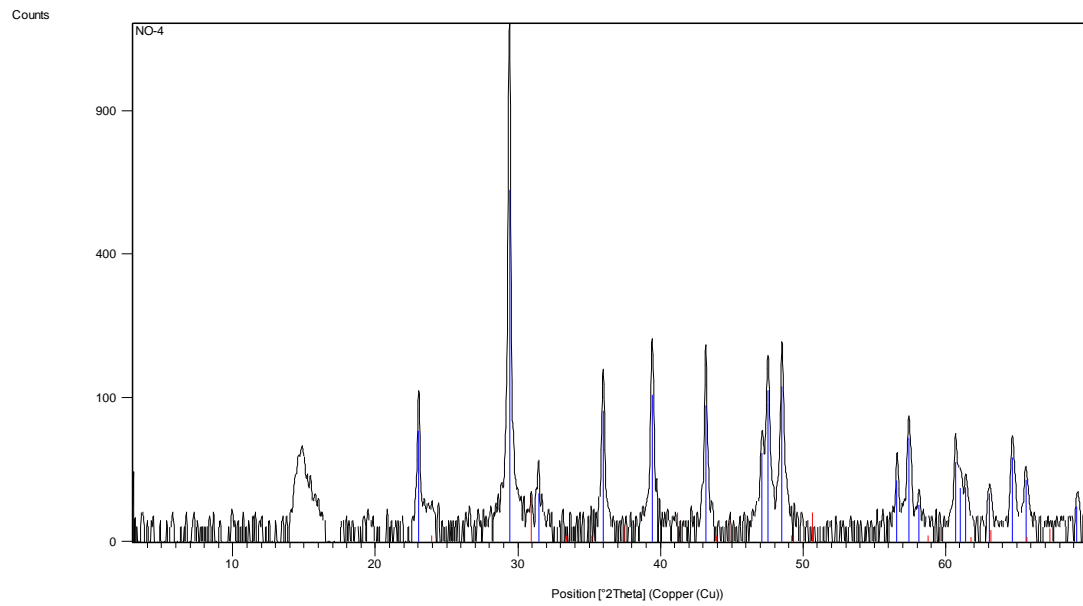
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων-Χ. Τα διαγράμματα 1-11 ανταποκρίνονται στα ορυκτολογικά συστατικά που συνθέτουν τα ακατέργαστα ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι, μάρμαρα). Τα διαγράμματα ακτίνων-Χ 12-22 αντιστοιχούν στα ορυκτολογικά συστατικά που βρίσκονται στο αδιάλυτο υπόλειμμα. Τα 11 δείγματα των ανθρακικών πετρωμάτων ακολουθούν της εξής διάρθρωση: (1) δείγματα ασβεστολίθων (L3, L4, L5, L7, L8, L9 και L10) και (2) μαρμάρων (L1, L2, L6, και L11). Επίσης τα διαγράμματα 23-55 αντιστοιχούν σε εκείνα τα συστατικά που περιέχονται στον παραγόμενο ασβέστη.

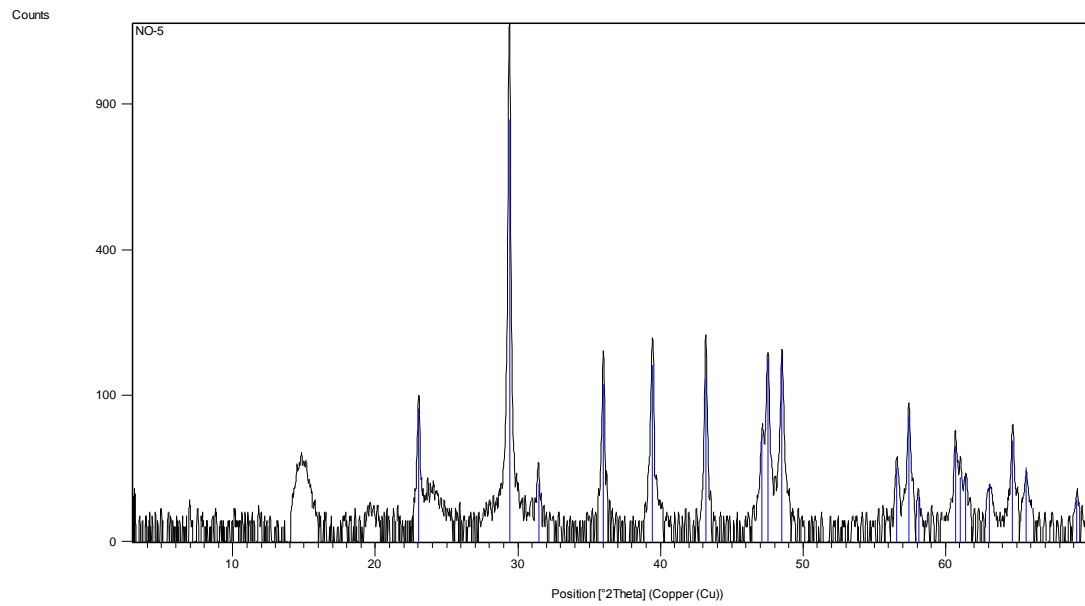
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ



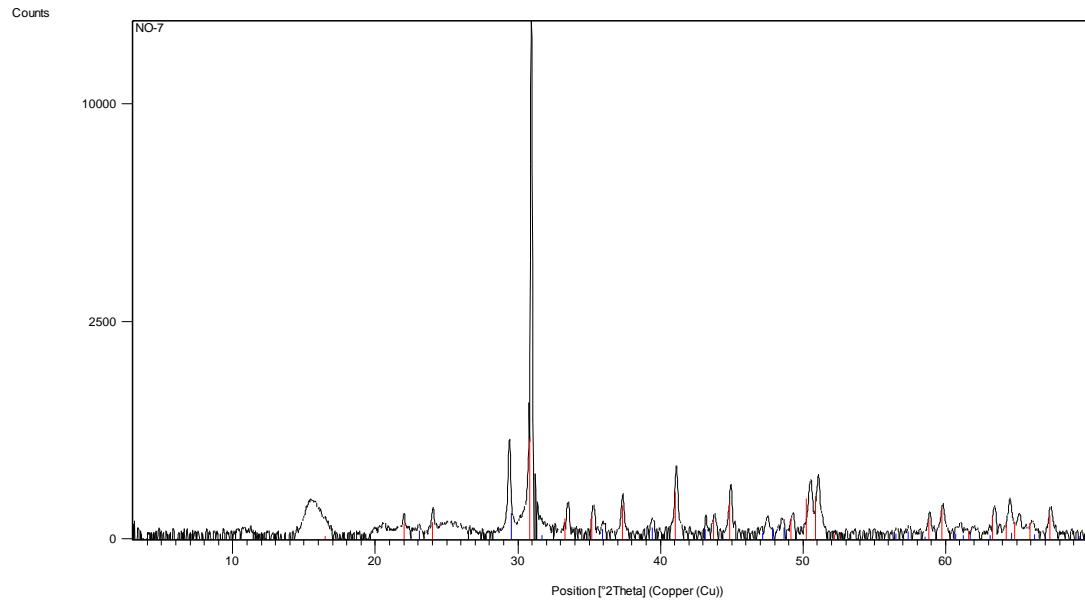
Σχήμα Α.1: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L3. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 100%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης.



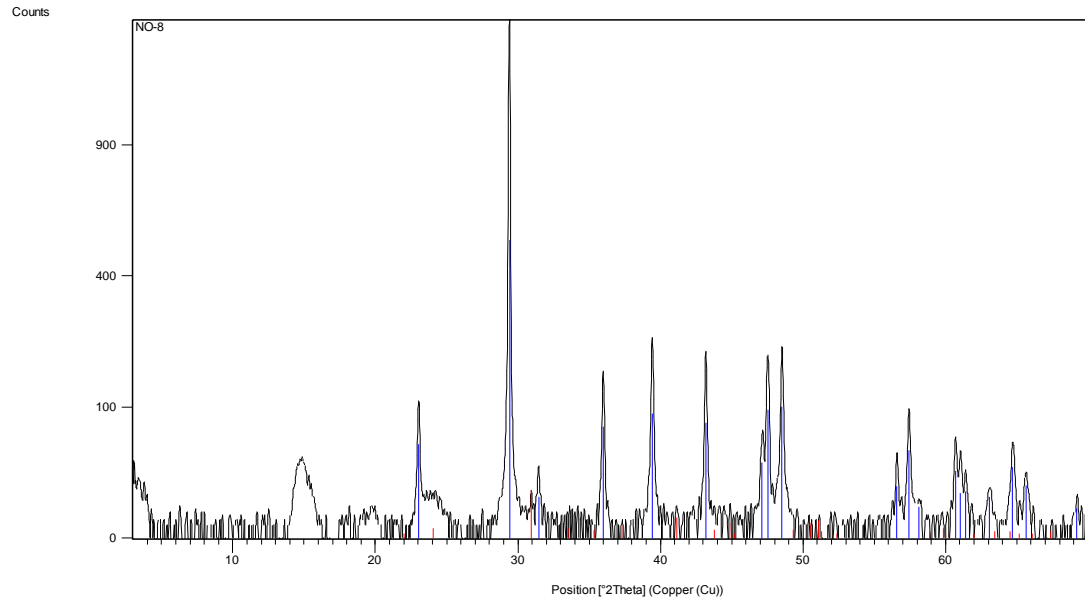
Σχήμα Α.2: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L4. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 99% και δολομίτη 1%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.



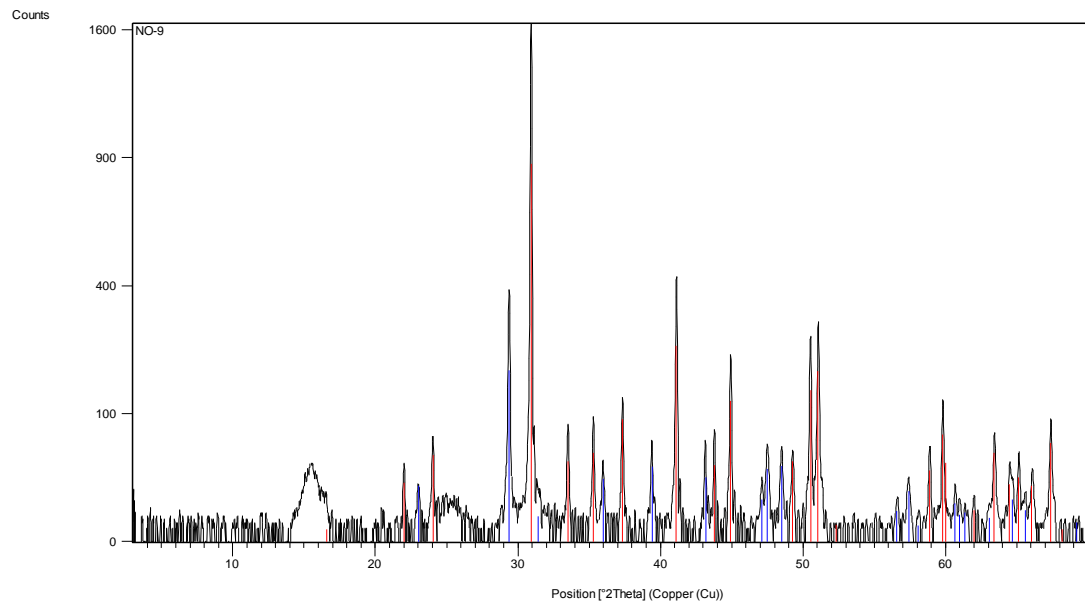
Σχήμα Α.3: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L5. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 100%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης.



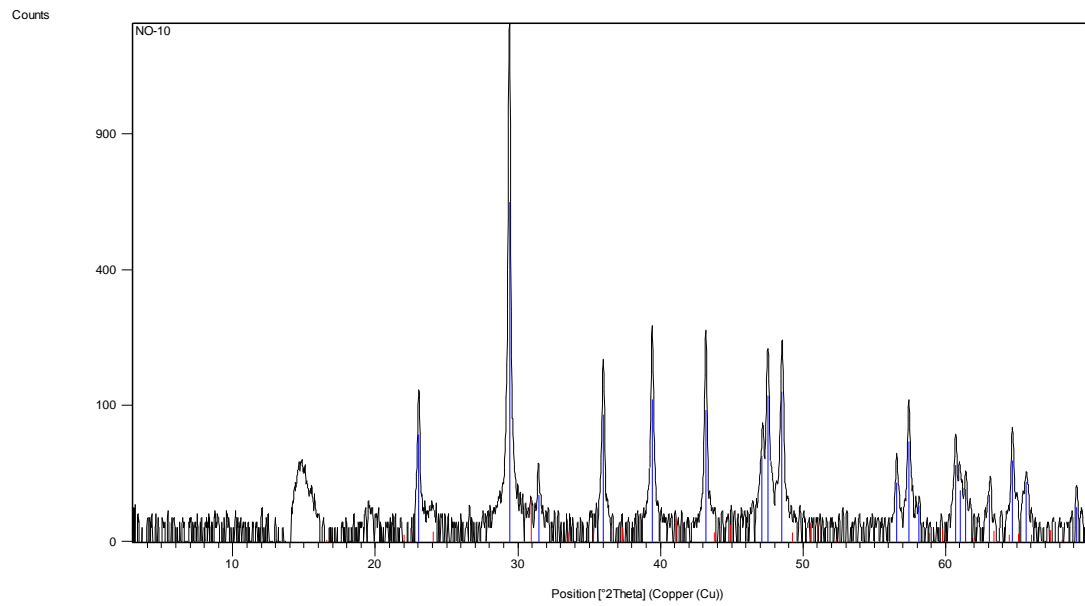
Σχήμα Α.4: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L7. Αποτελείται από δολομίτη σε ποσοστό 80% και ασβεστίτη 20%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.



Σχήμα Α.5: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L8. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 99% και δολομίτη 1%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.

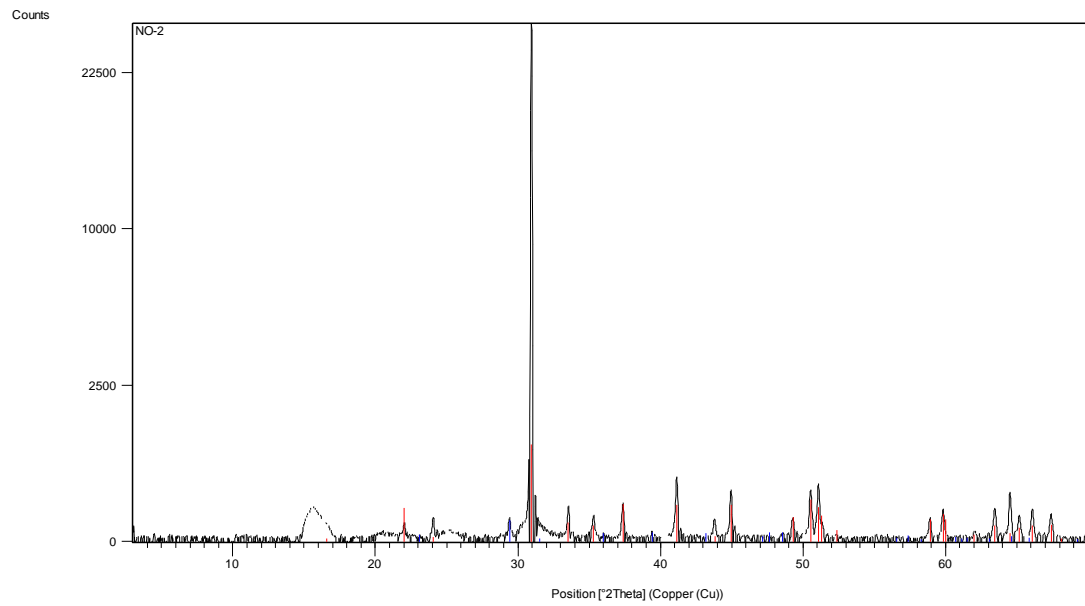


Σχήμα Α.6: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L9. Αποτελείται από δολομίτη σε ποσοστό 84% και ασβεστίτη 16%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.

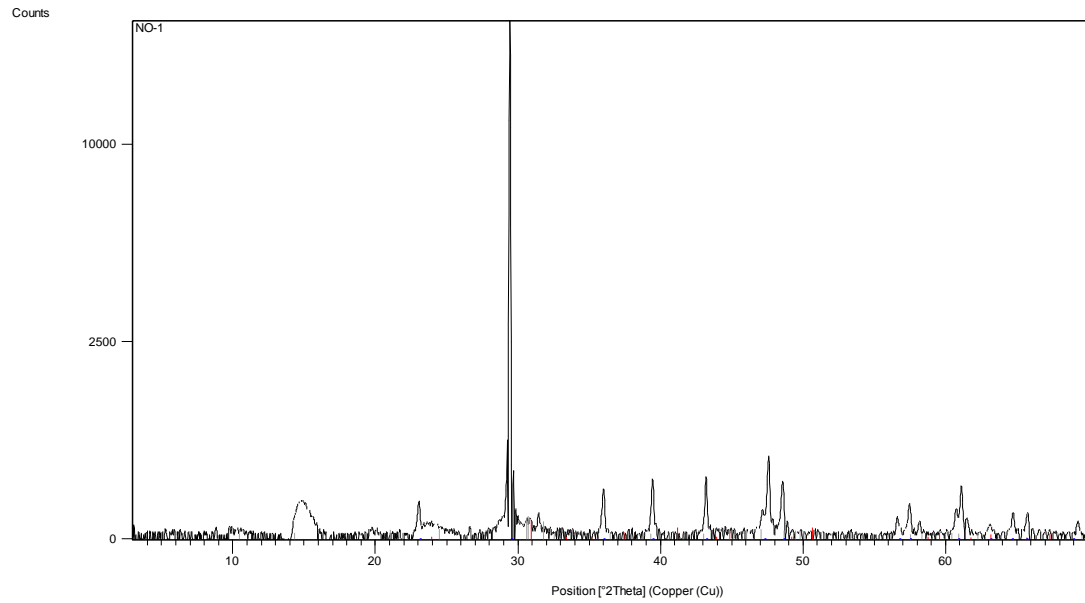


Σχήμα Α.7: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστόλιθου L10. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 99% και δολομίτη 1%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.

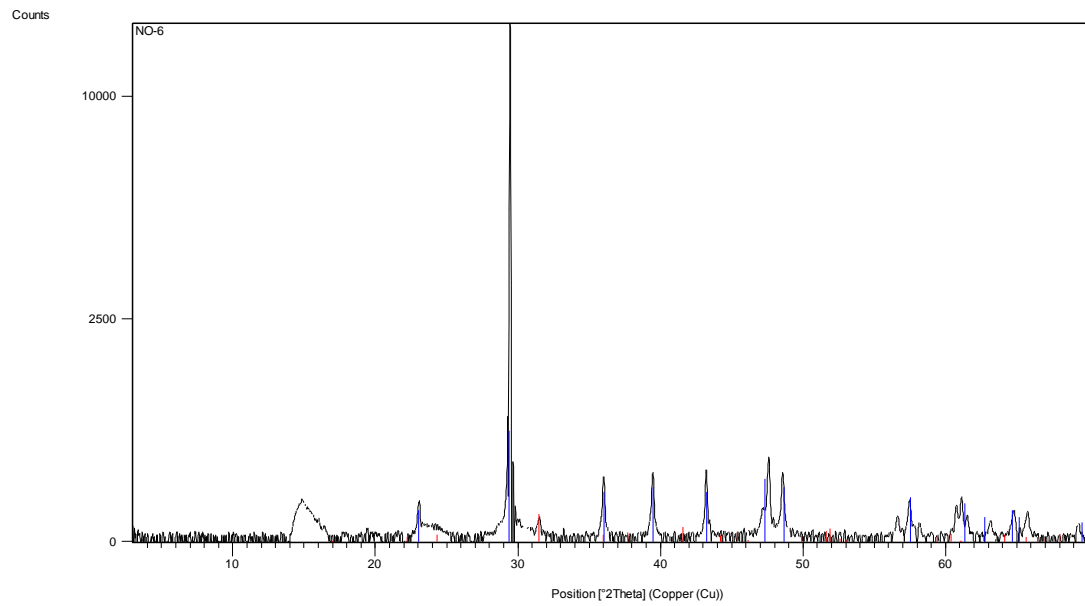
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΜΑΡΜΑΡΩΝ



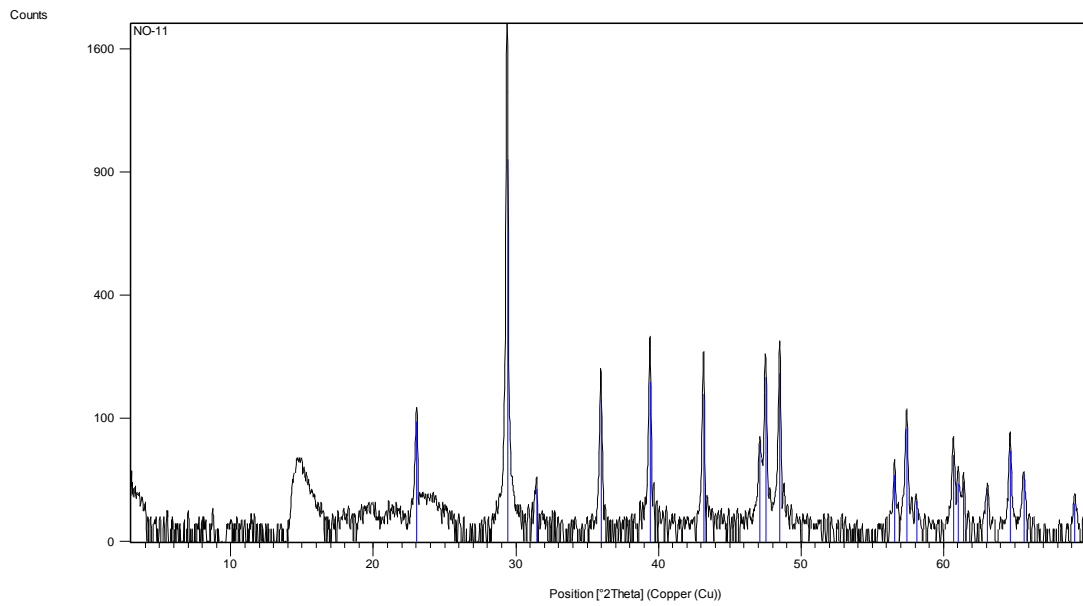
Σχήμα Α.8: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L1. Αποτελείται από δολομίτη σε ποσοστό 99% και ασβεστίτη 1%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.



Σχήμα Α.9: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L2. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 80% και δολομίτη 20%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.

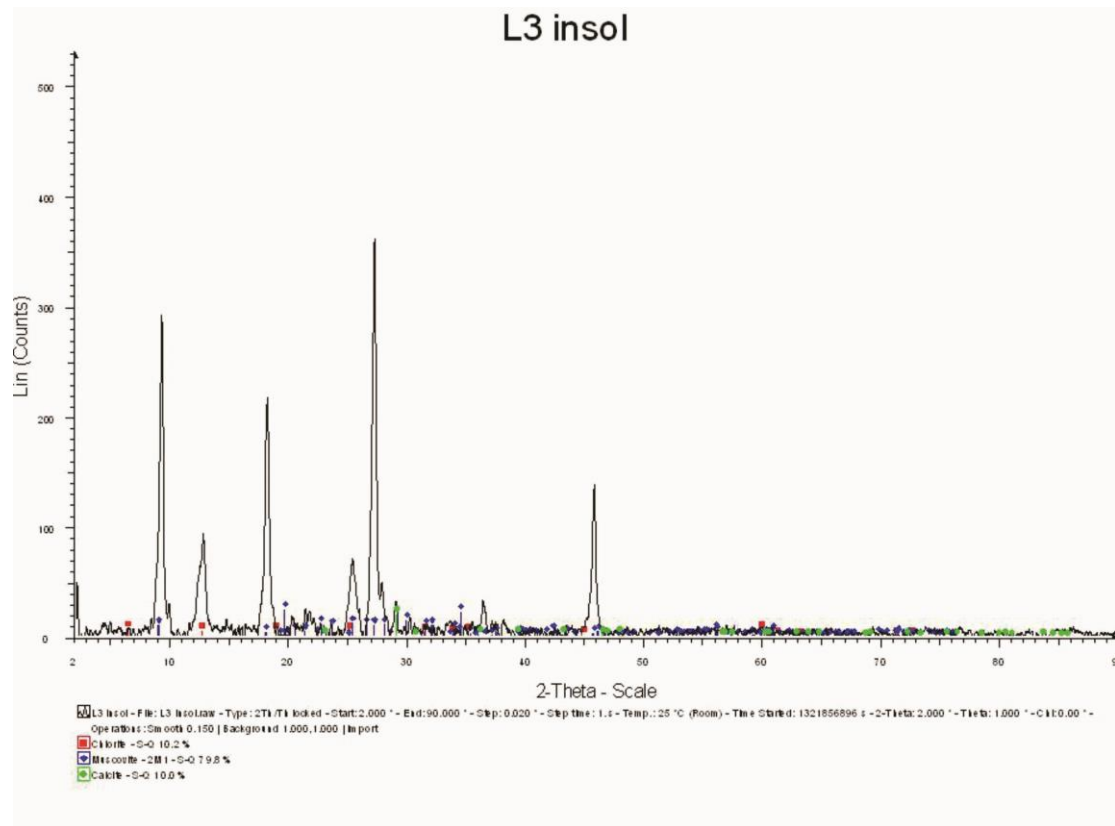


Σχήμα Α.8: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L6. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 96% και δολομίτη 4%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης και η κόκκινη τον δολομίτη.

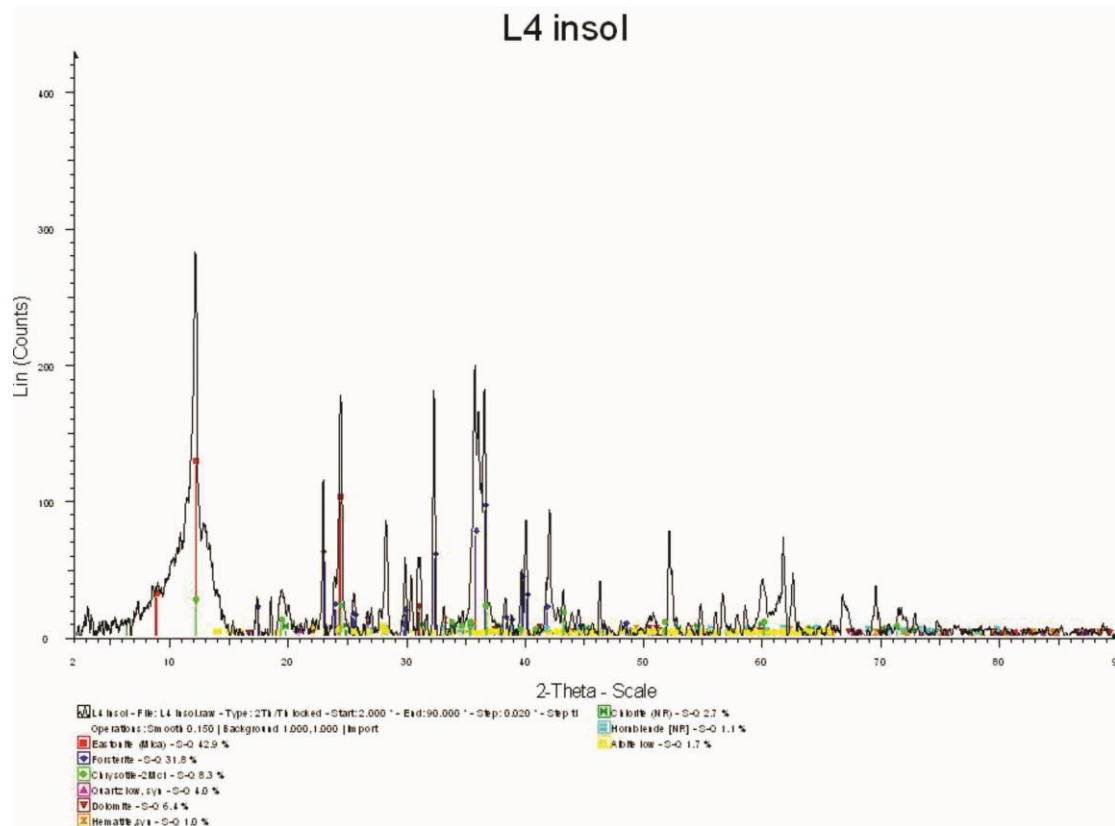


Σχήμα Α.9: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L11. Αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό 100%. Μπλε γραμμή απεικονίζει το ορυκτό ασβεστίτης.

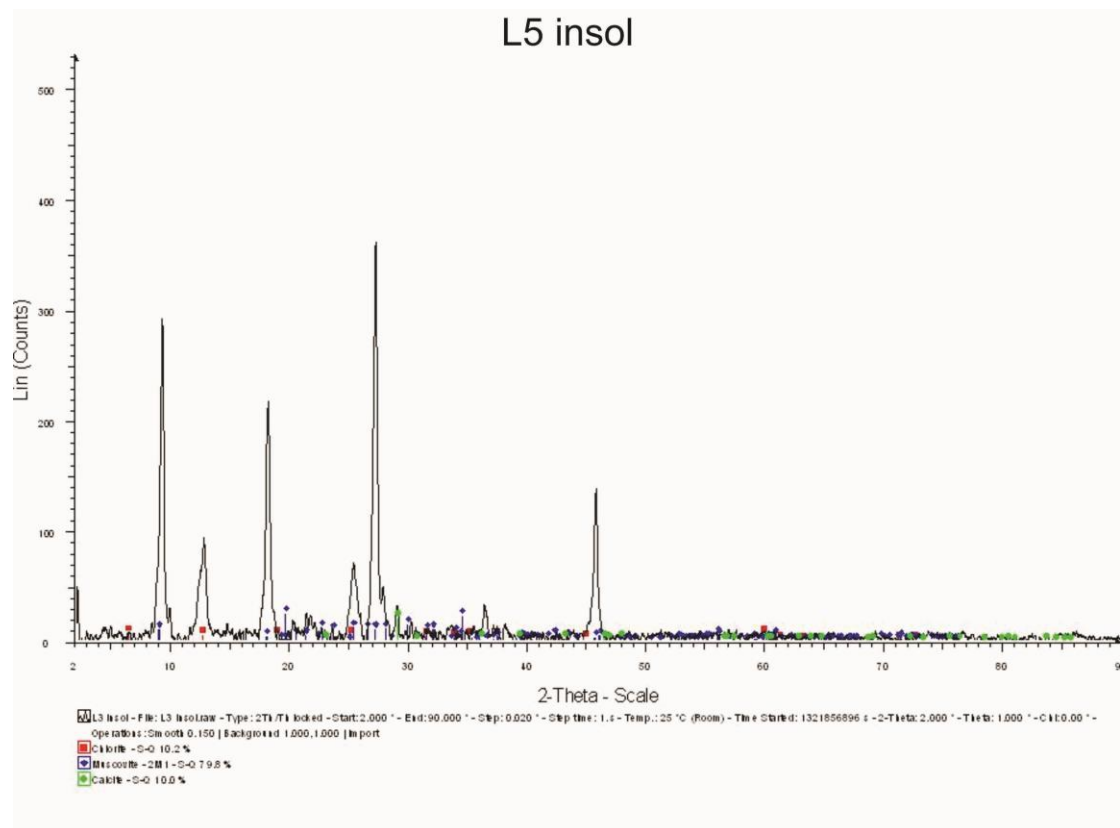
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ



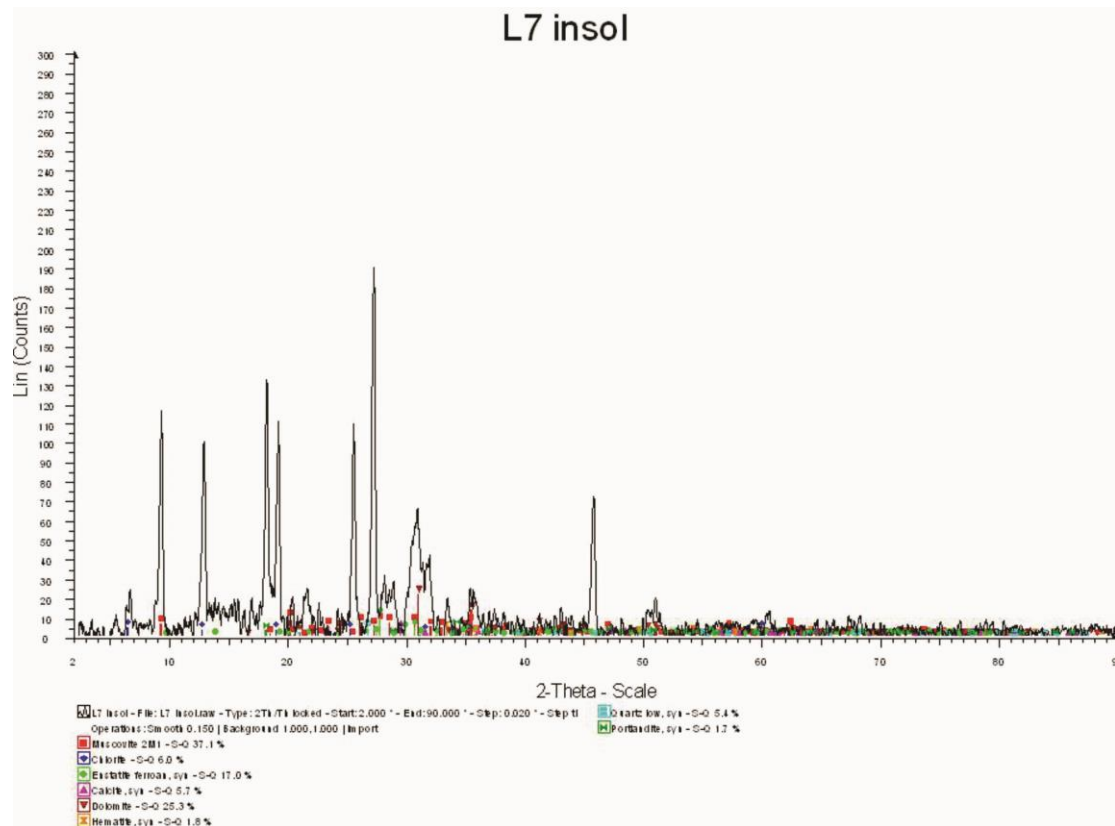
Σχήμα Α.12: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L3. Αποτελείται από μοσχοβίτη σε ποσοστό 80%, γλωρίτη 11% και ασβεστίτη 9%.



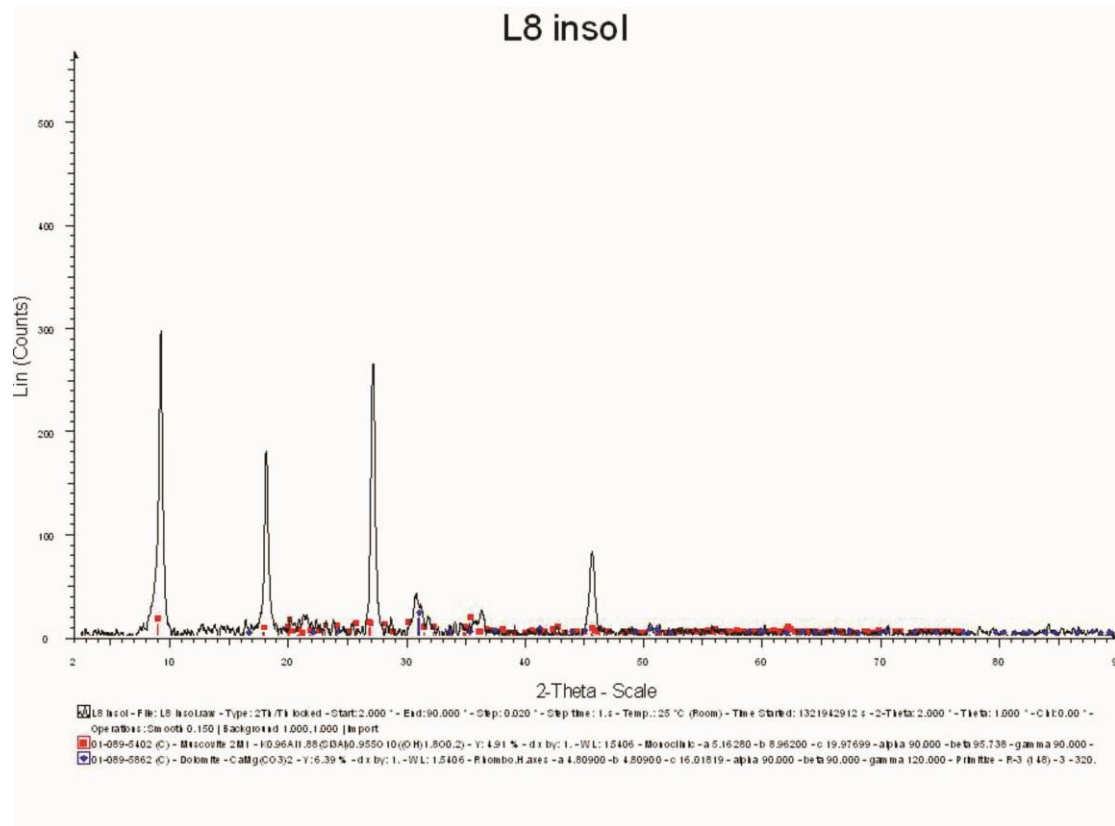
Σχήμα Α.13: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L4. Αποτελείται από χλωρίτη σε ποσοστό 46%, ολιβίνης 32%, χρυσοτίλης 8%, δολομίτης 6% και χαλαζίας 4%.



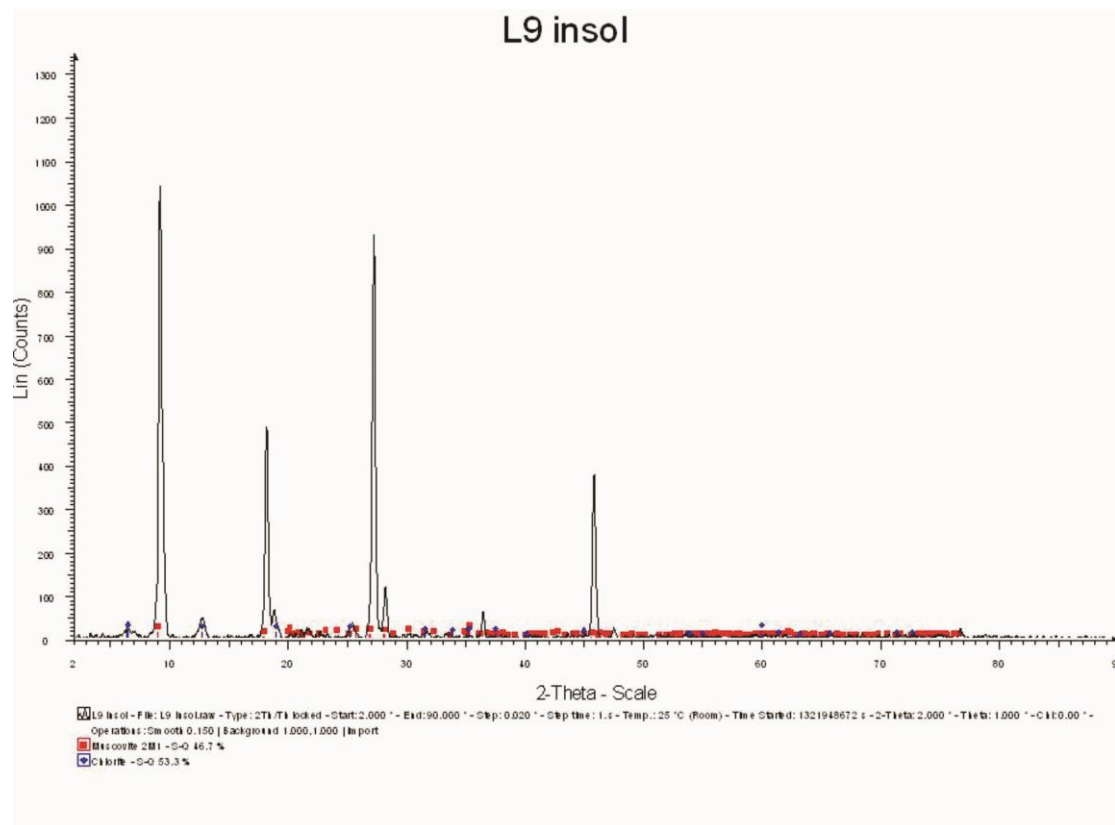
Σχήμα Α.14: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L3. Αποτελείται από μοσχοβίτη σε ποσοστό 80%, γλωρίτη 10% και ασβεστίτη 10%.



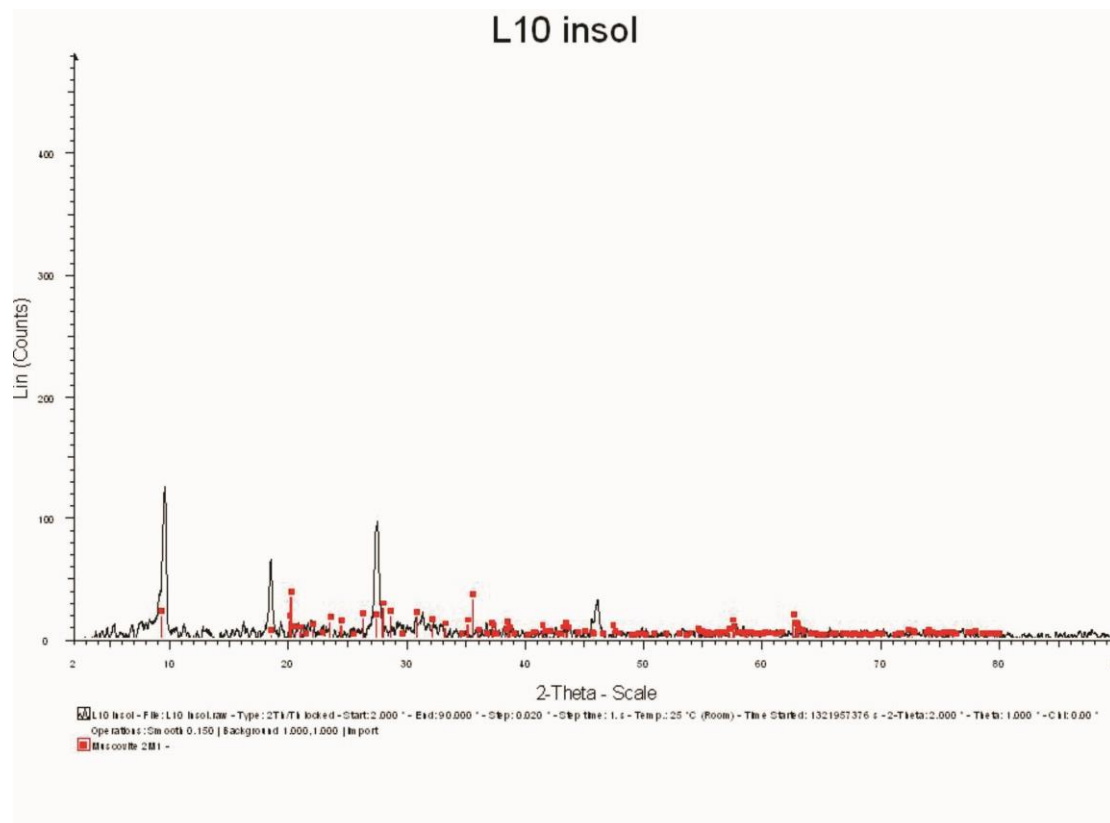
Σχήμα Α.15: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L7. Αποτελείται από μοσχοβίτη σε ποσοστό 37%, δολομίτη 25%, ασβεστίτη 6%, χλωρίτη 6%, ενστατίτη 17%, χαλαζία 5% και άλλα ορυκτά <4% .



Σχήμα Α.16: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L8. Αποτελείται κυρίως από μοσχοβίτη που ανέρχεται σε ποσοστό 90% και δολομίτη 10%.

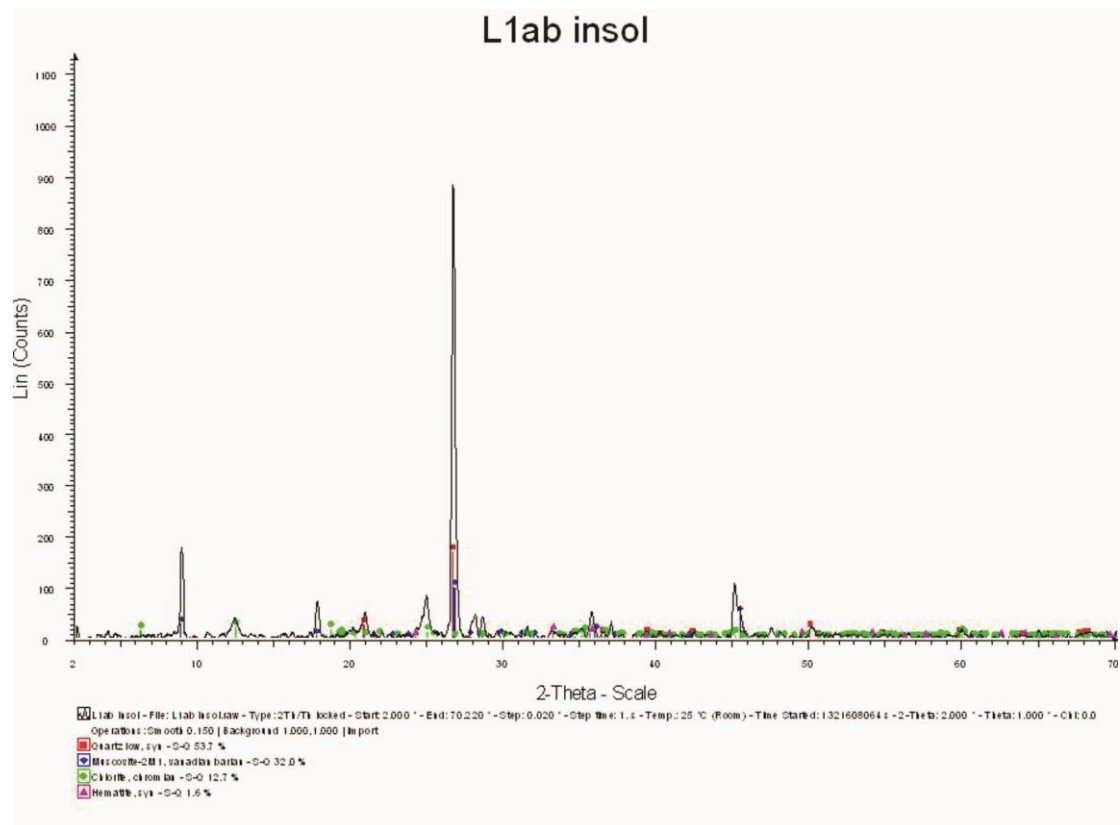


Σχήμα Α.17: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L9. Αποτελείται από χλωρίτη σε ποσοστό 53% και μοσχοβίτη 47%.

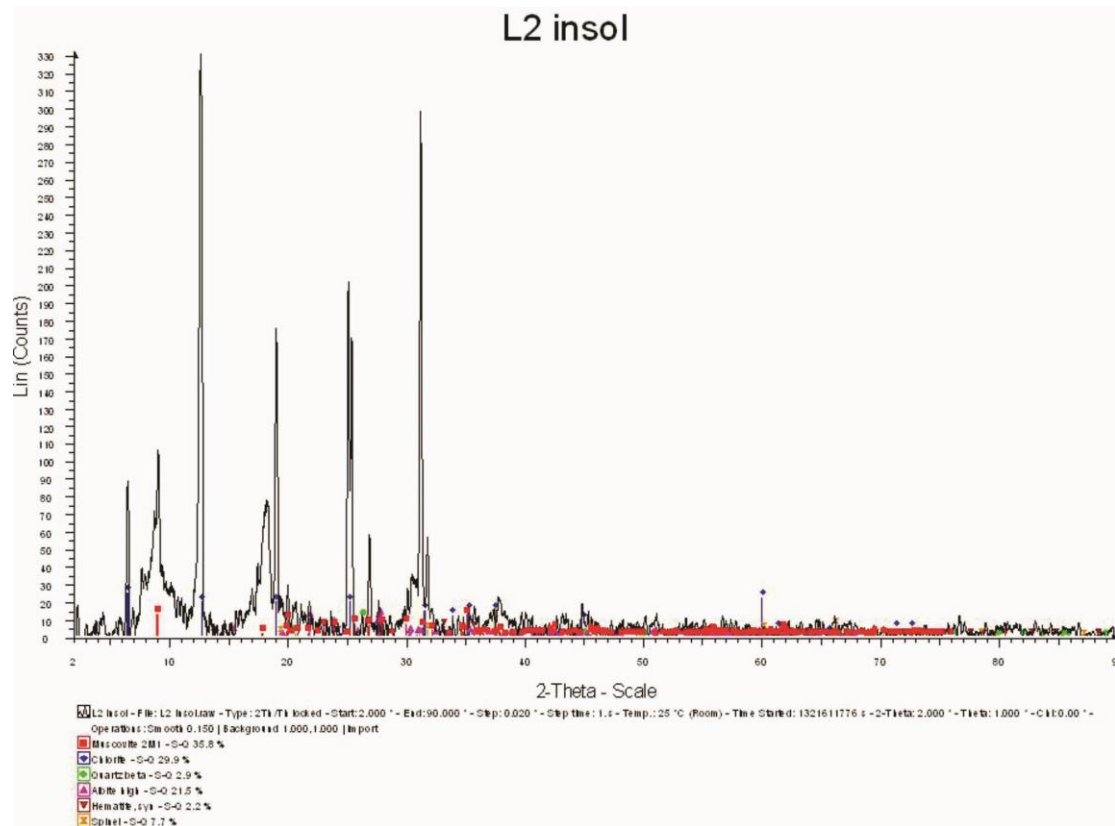


Σχήμα Α.18: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβεστολίθου L10. Αποτελείται κατεξοχήν από μοσχοβίτη σε ποσοστό 95%.

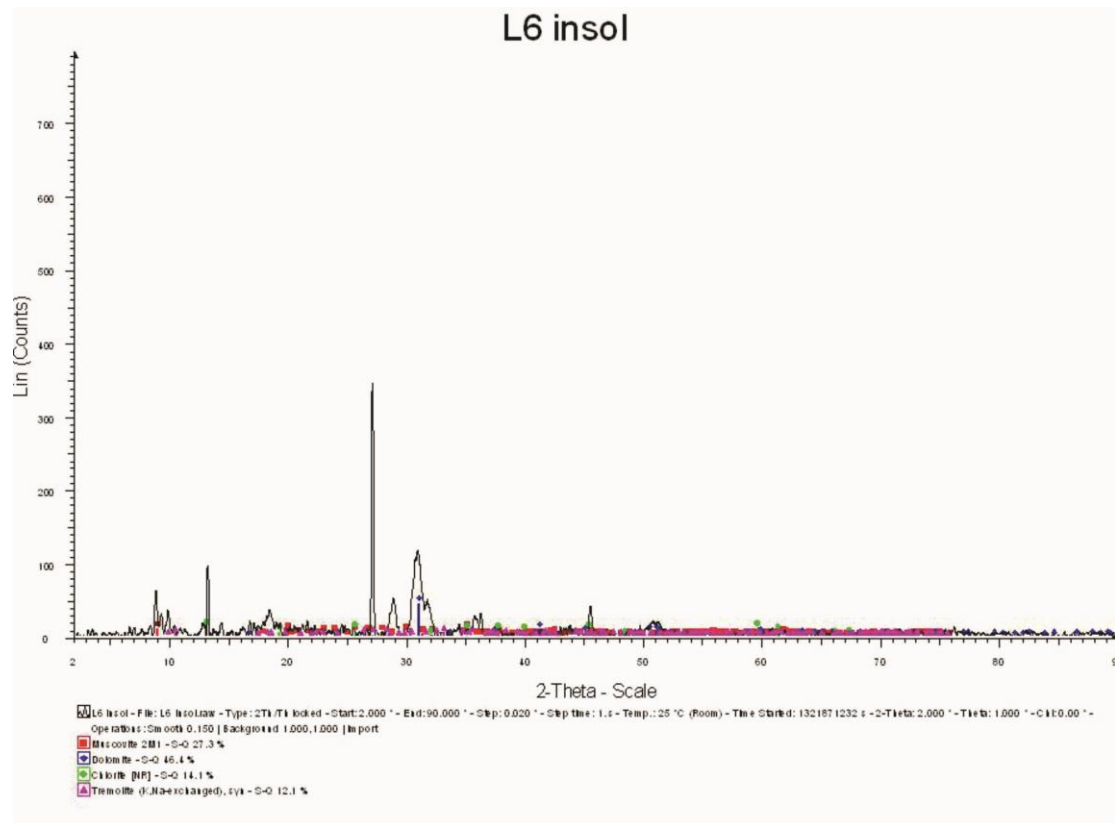
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ
ΜΑΡΜΑΡΩΝ



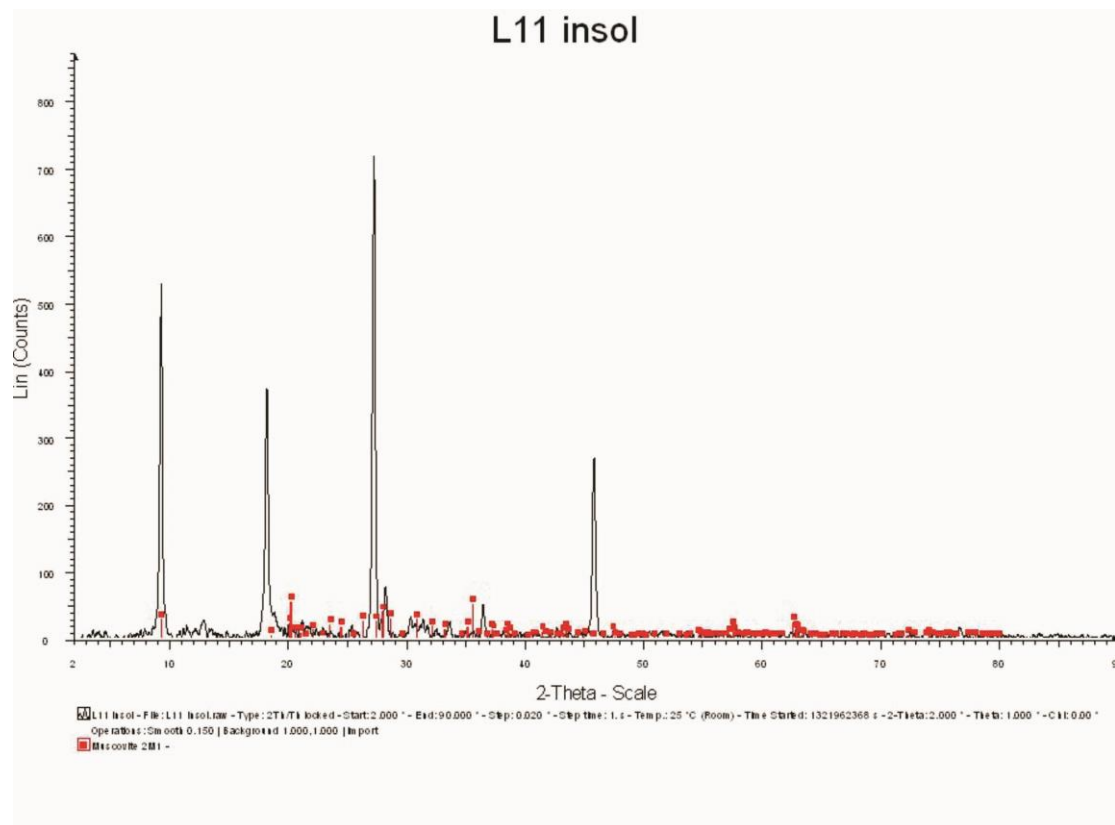
Σχήμα Α.19: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L1. Αποτελείται κυρίως από χαλαζία σε ποσοστό 54%, μοσχοβίτη 32%, χλωρίτη 13% και αιματίτη 1%.



Σχήμα Α.20: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L2. Αποτελείται σε ίδια περίπου ποσοστά μοσχοβίτη και ασβεσίτη σε ποσοστό 36 και 30% αντίστοιχα. Επίσης υπάρχει αλβίτης που ανέρχεται σε ποσοστό 22%.

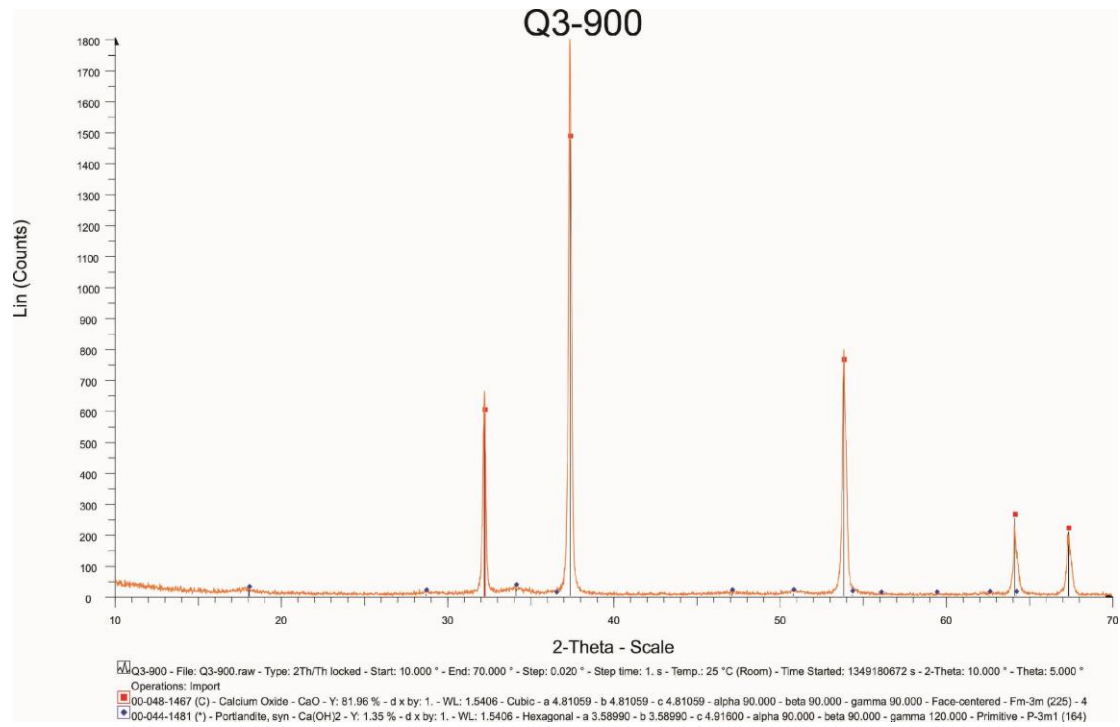


Σχήμα Α.21: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L6. Αποτελείται από δολομίτη σε ποσοστό 46%, μοσχοβίτη 27%, χλωρίτη 14% και αμφίβολο 12%.

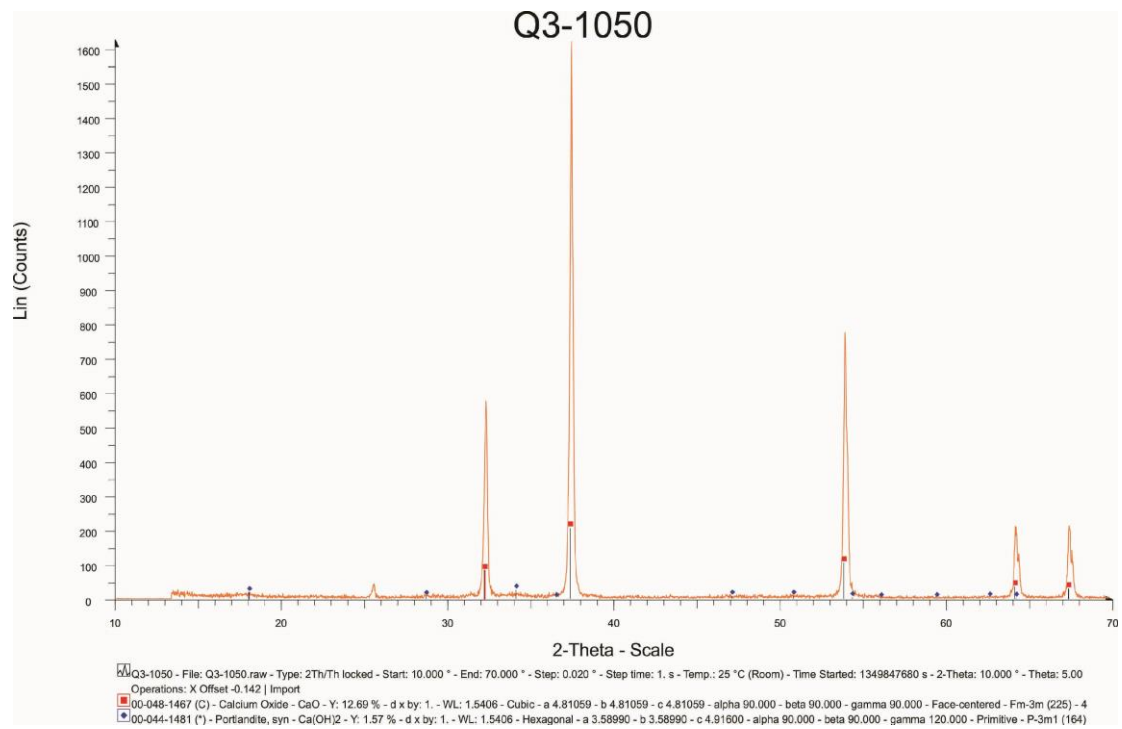


Σχήμα Α.22: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του μαρμάρου L11. Αποτελείται κατάζοχήν από μοσχοβίτη που ανέρχεται σε ποσοστό 95%.

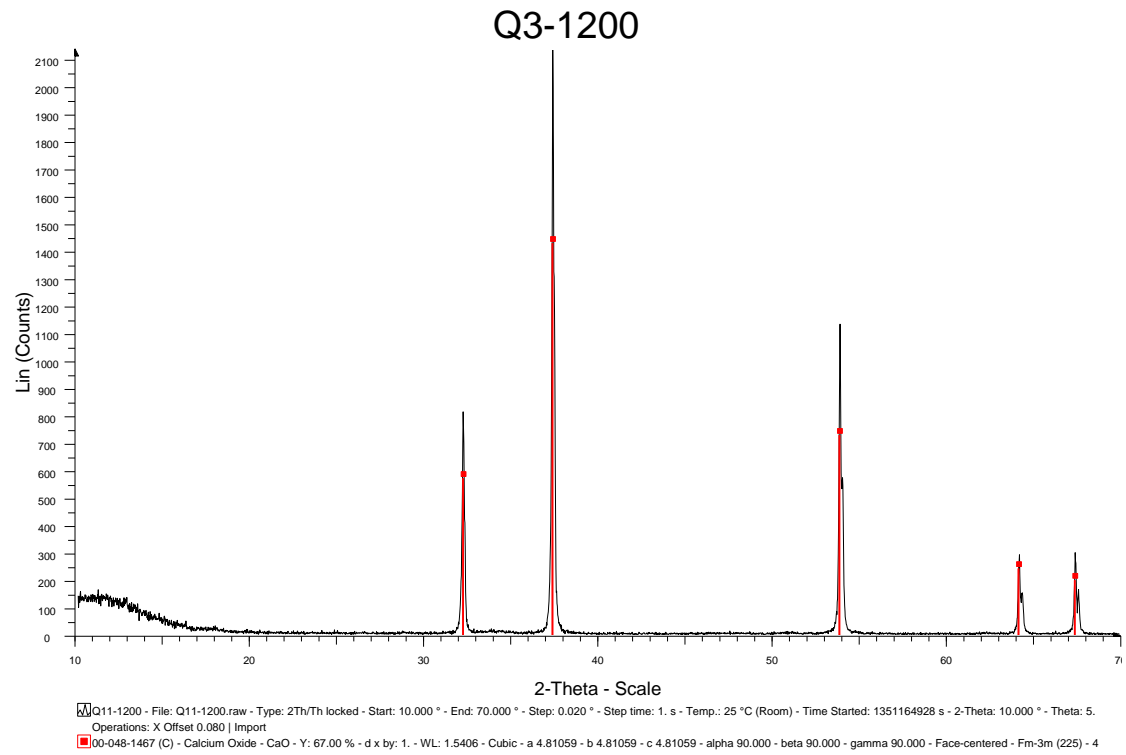
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΑΣΒΕΣΤΗ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟ



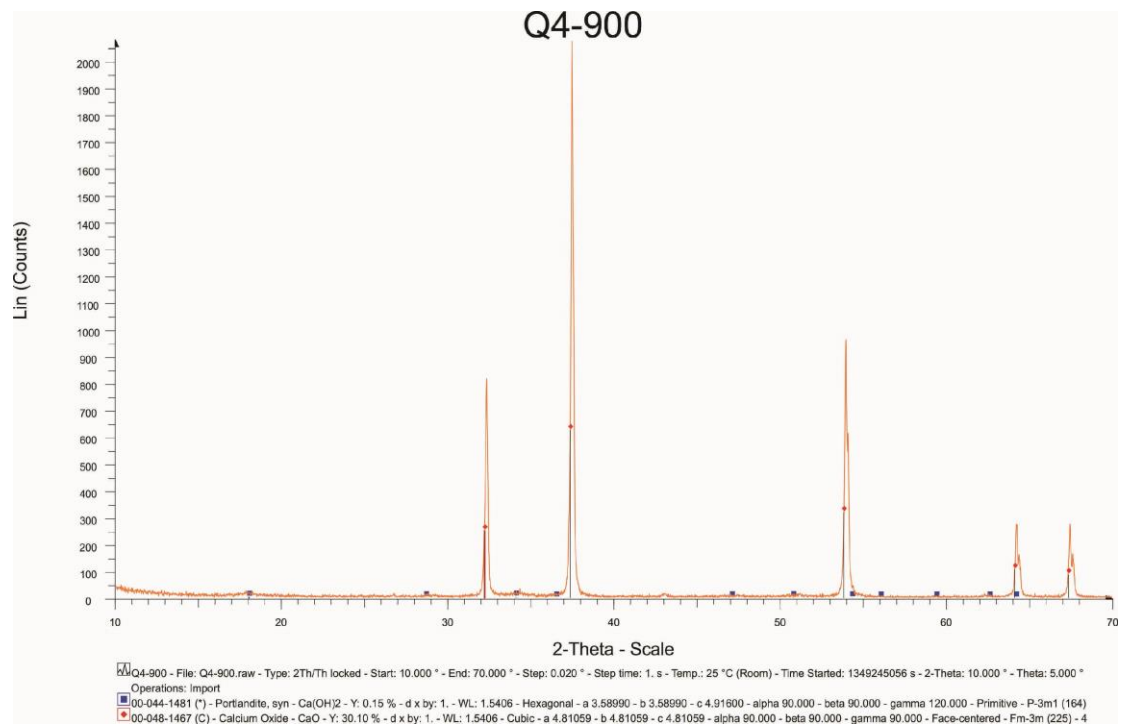
Σχήμα Α.23: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q3 στους 900^oC.



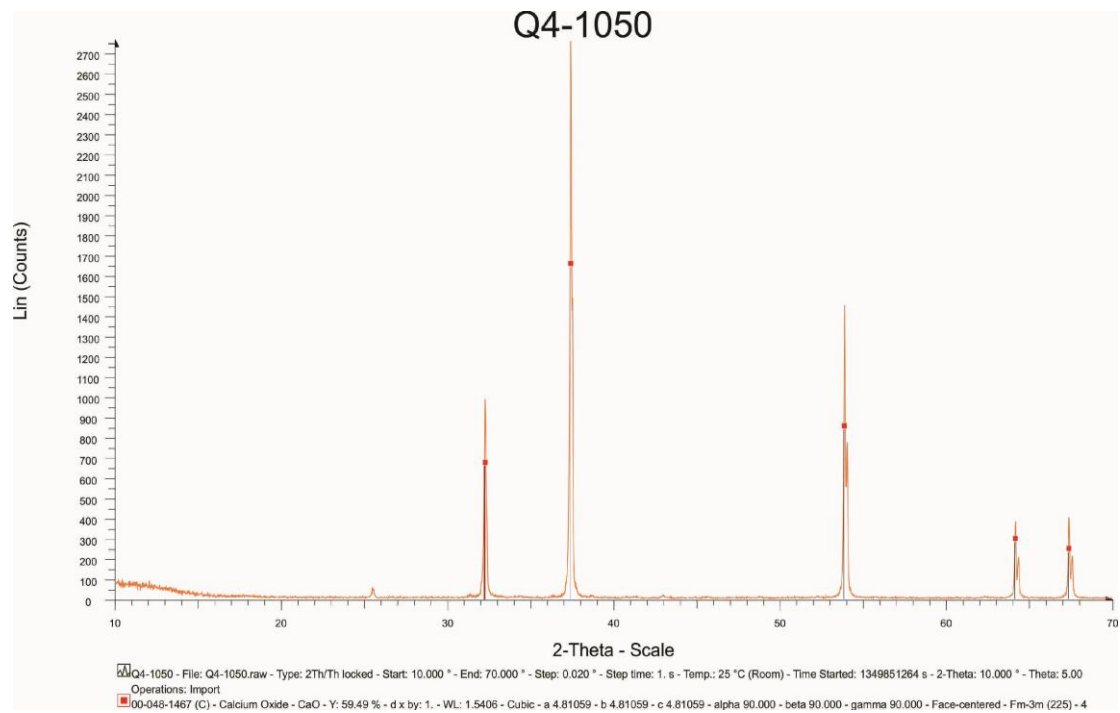
Σχήμα Α.24: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q3 στους 1050⁰C.



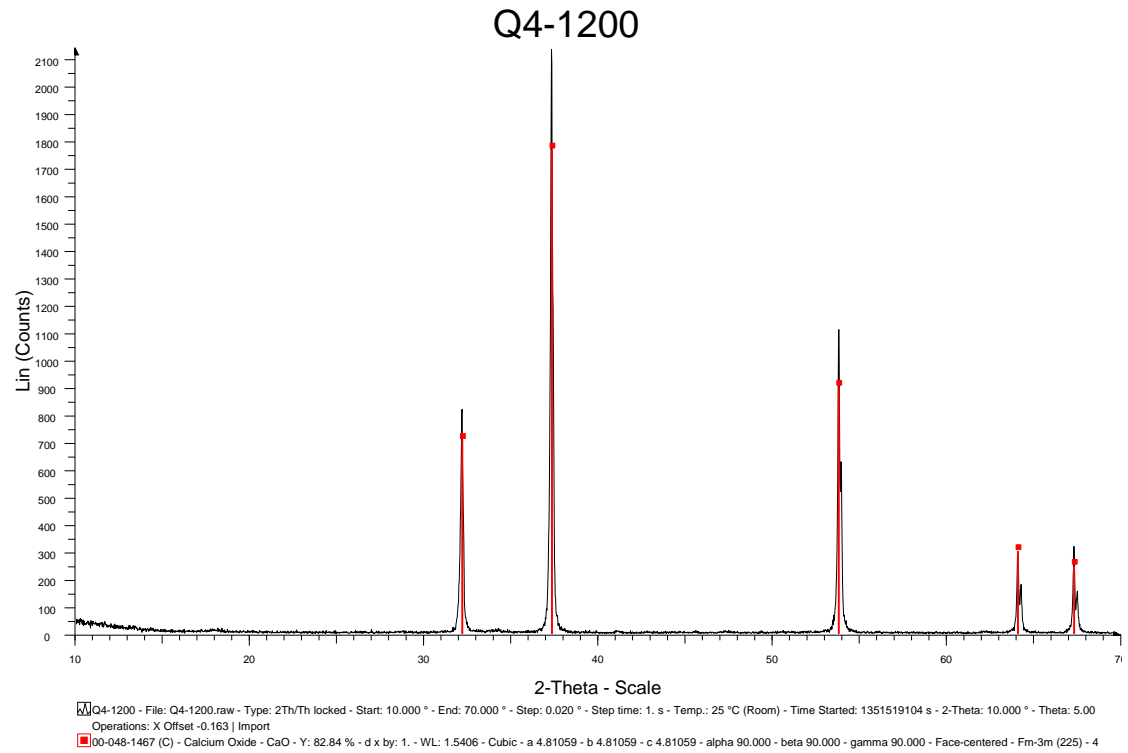
Σχήμα Α.25: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q3 στους 1200^oC.



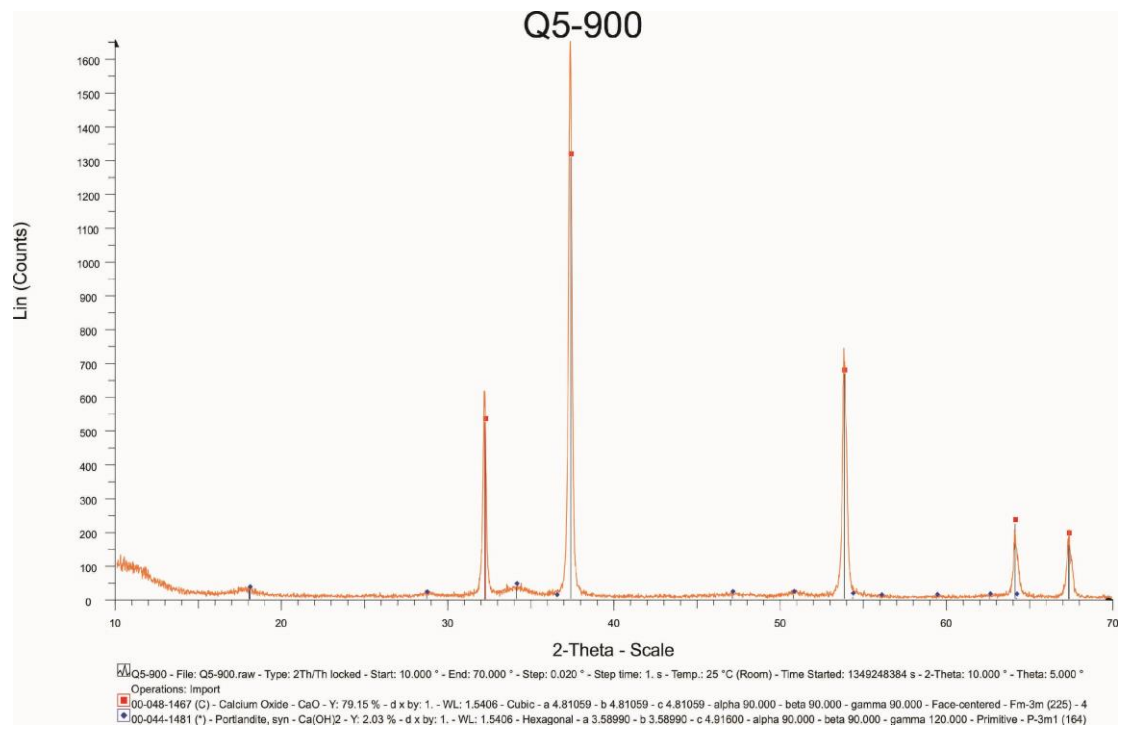
Σχήμα Α.26: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q4 στους 900^oC.



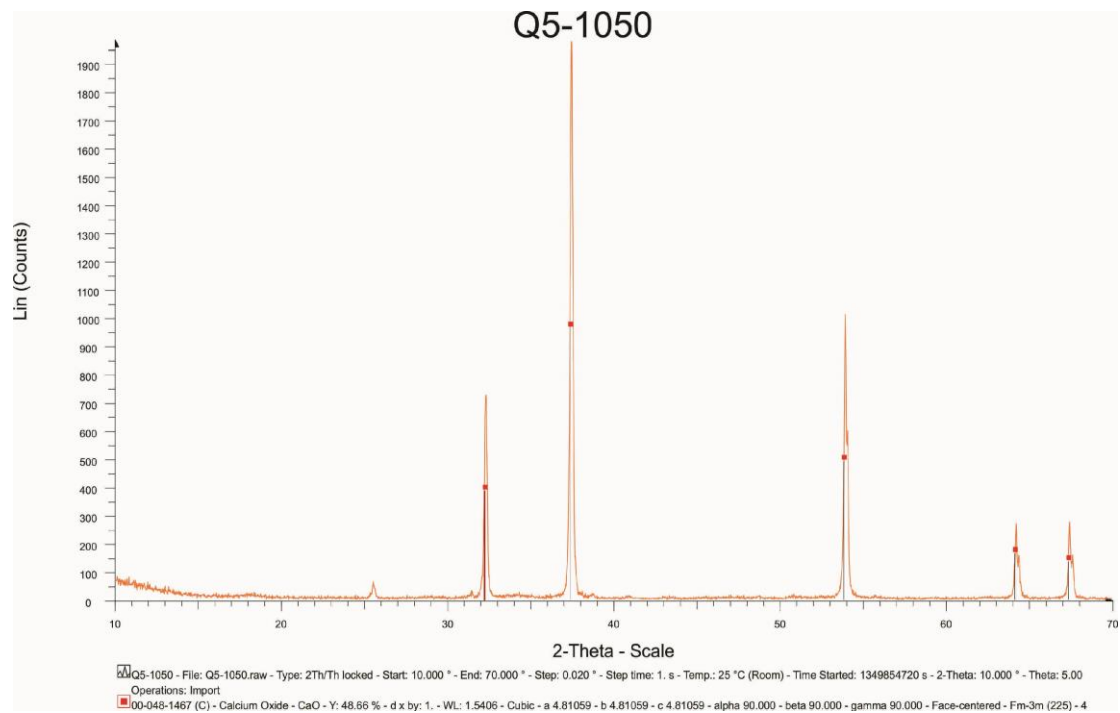
Σχήμα Α.27: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q4 στους 1050⁰C.



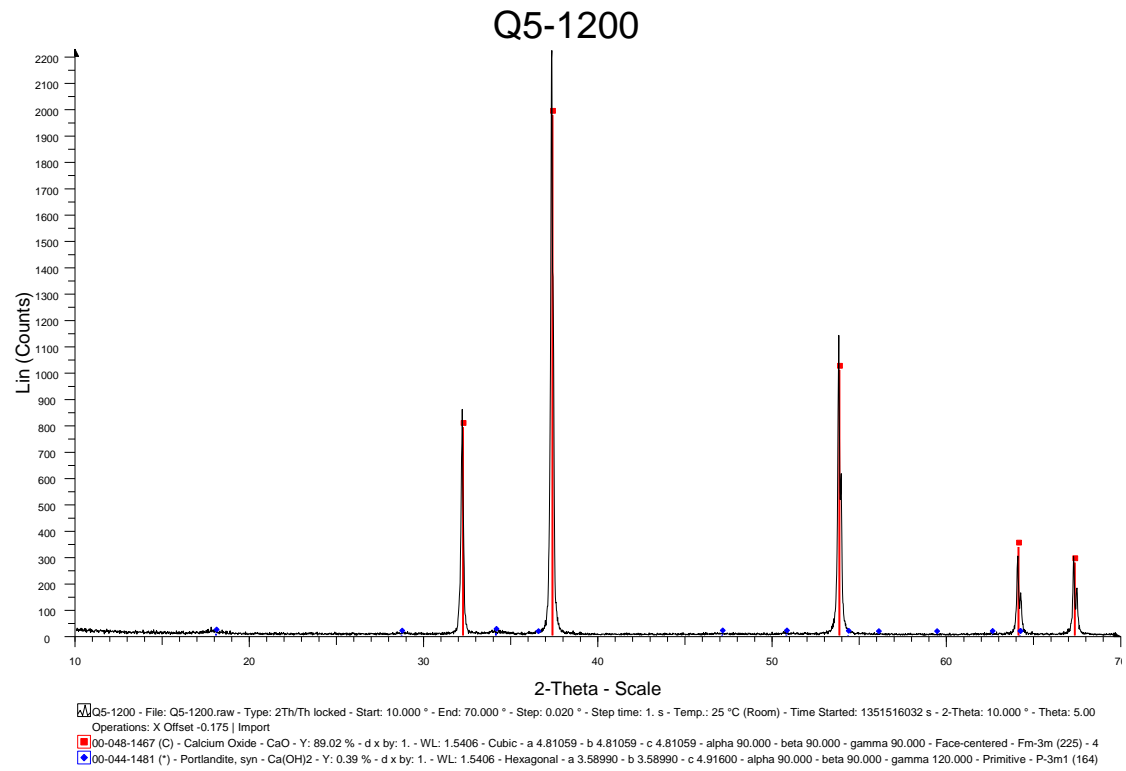
Σχήμα Α.28: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q4 στους 1200⁰C.



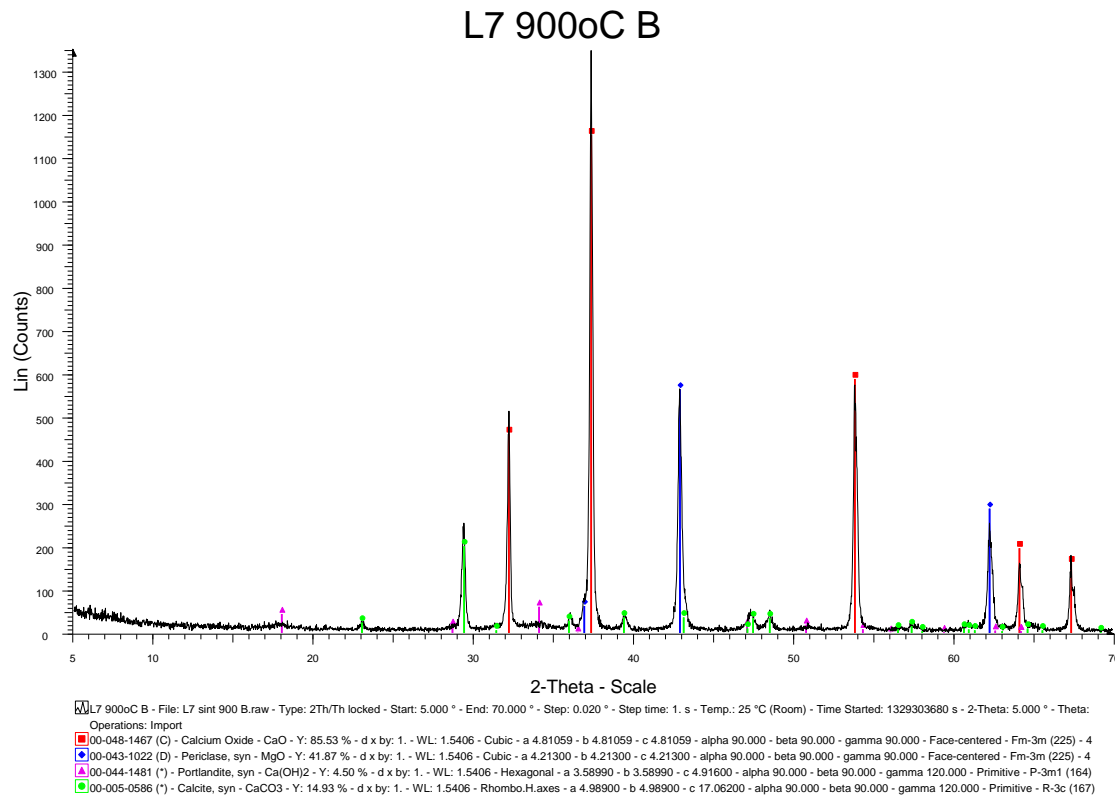
Σχήμα Α.29: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q5 στους 900^oC.



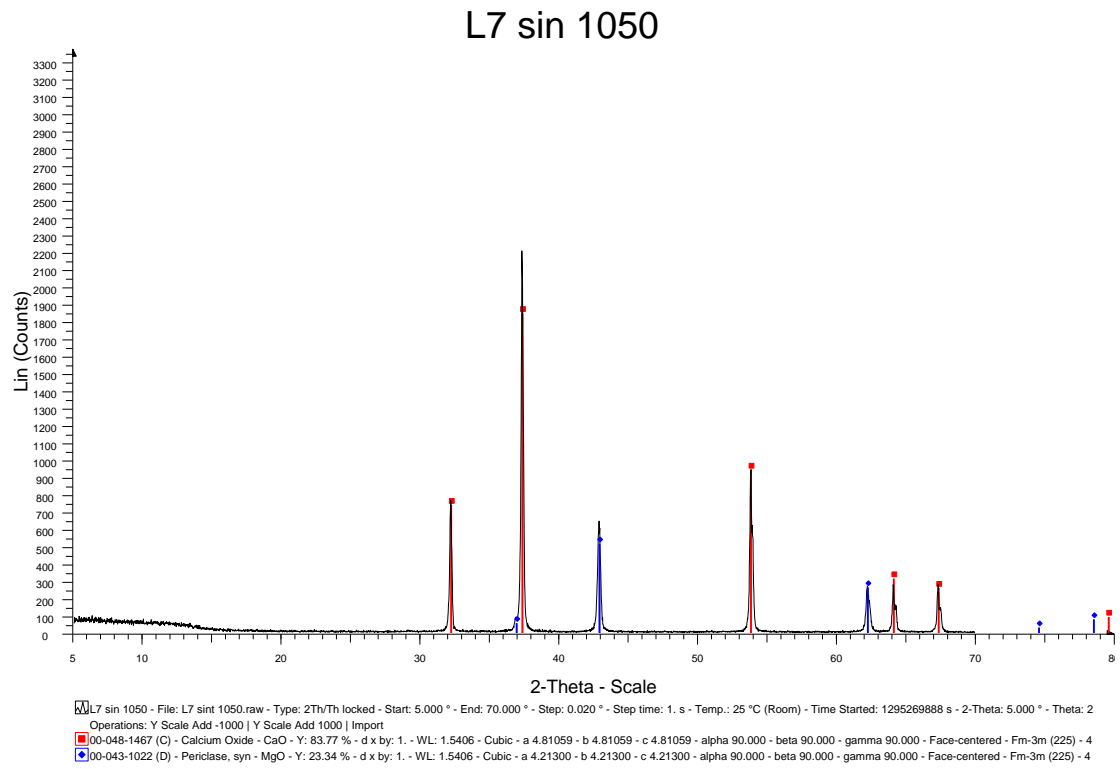
Σχήμα Α.30: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q5 στους 1050⁰C.



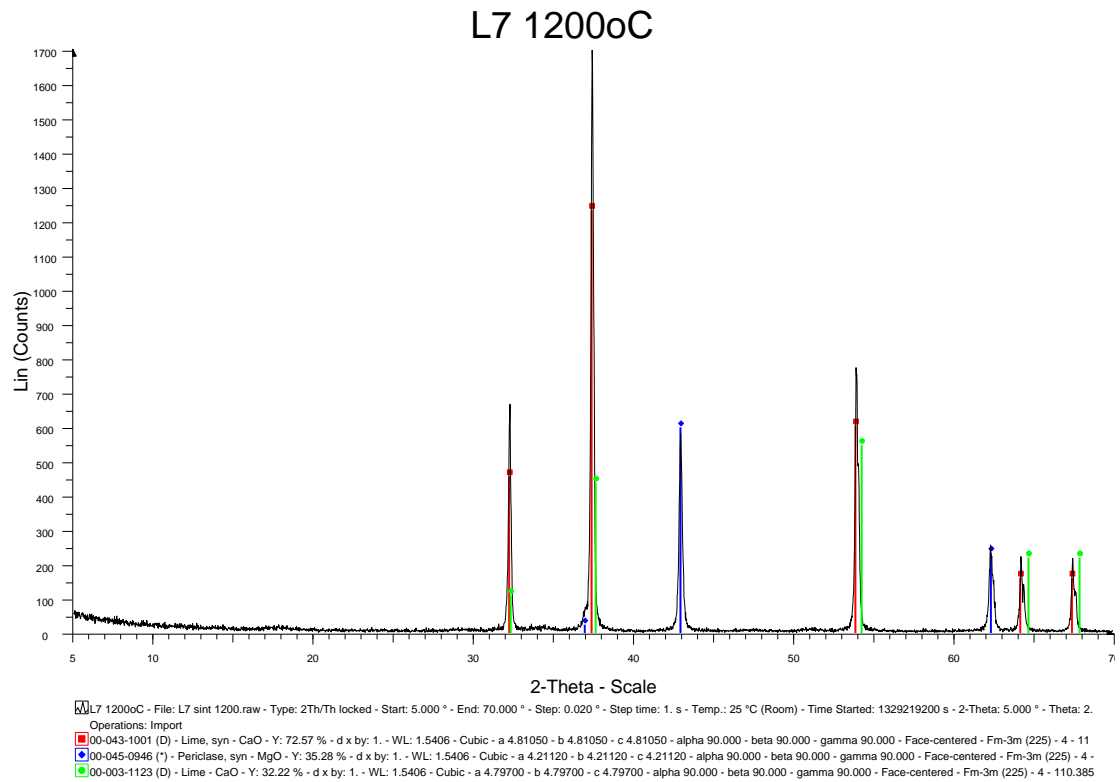
Σχήμα Α.31: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q5 στους 1200^oC.



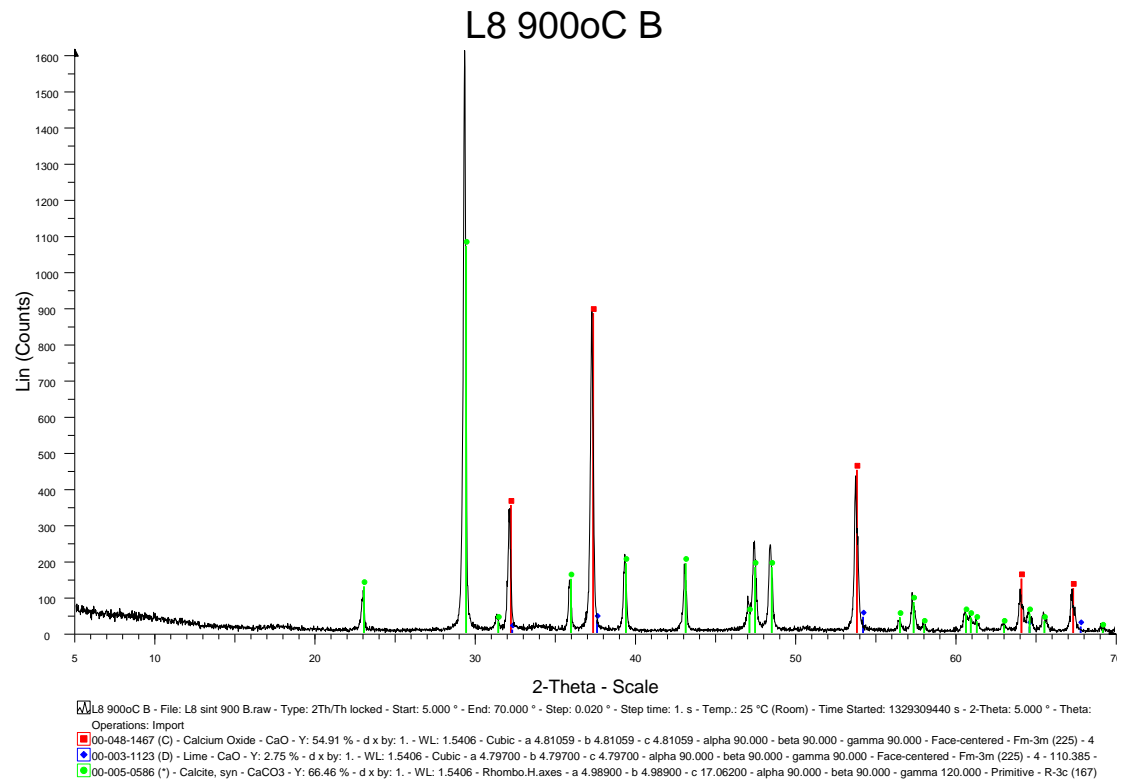
Σχήμα Α.32: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q7 στους 900^oC.



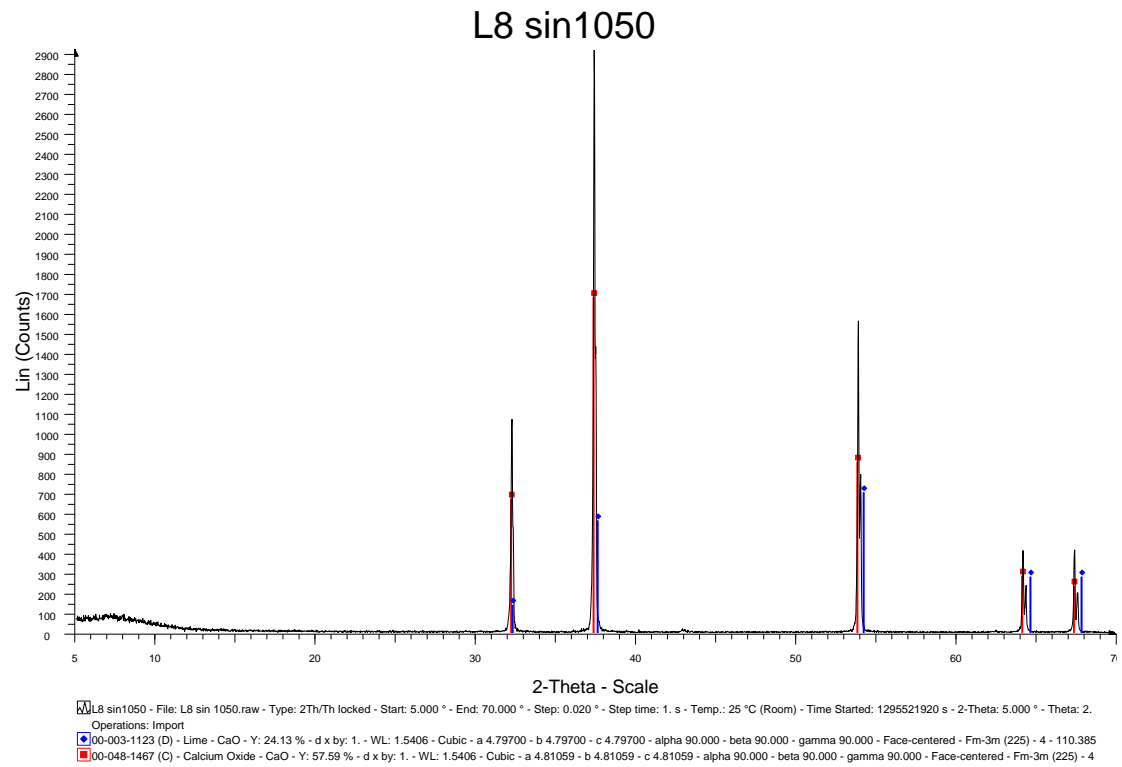
Σχήμα Α.33: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q7 στους 1050^oC.



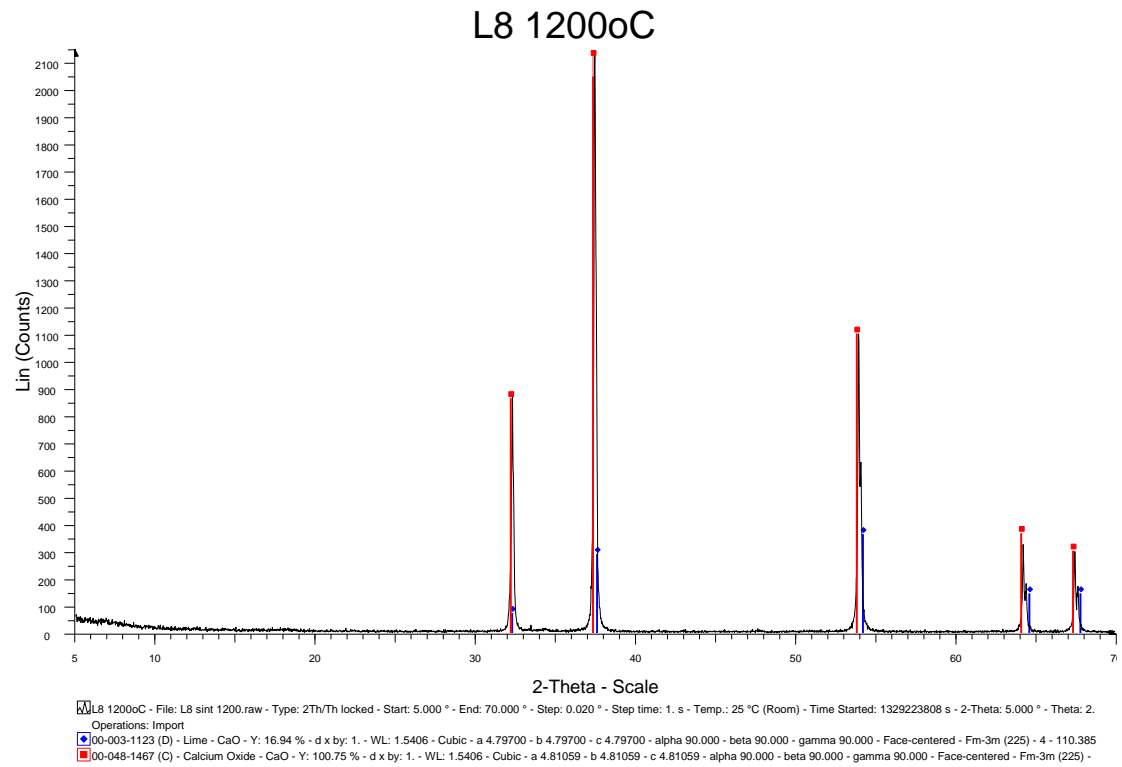
Σχήμα Α.34: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q7 στους 1200°C.



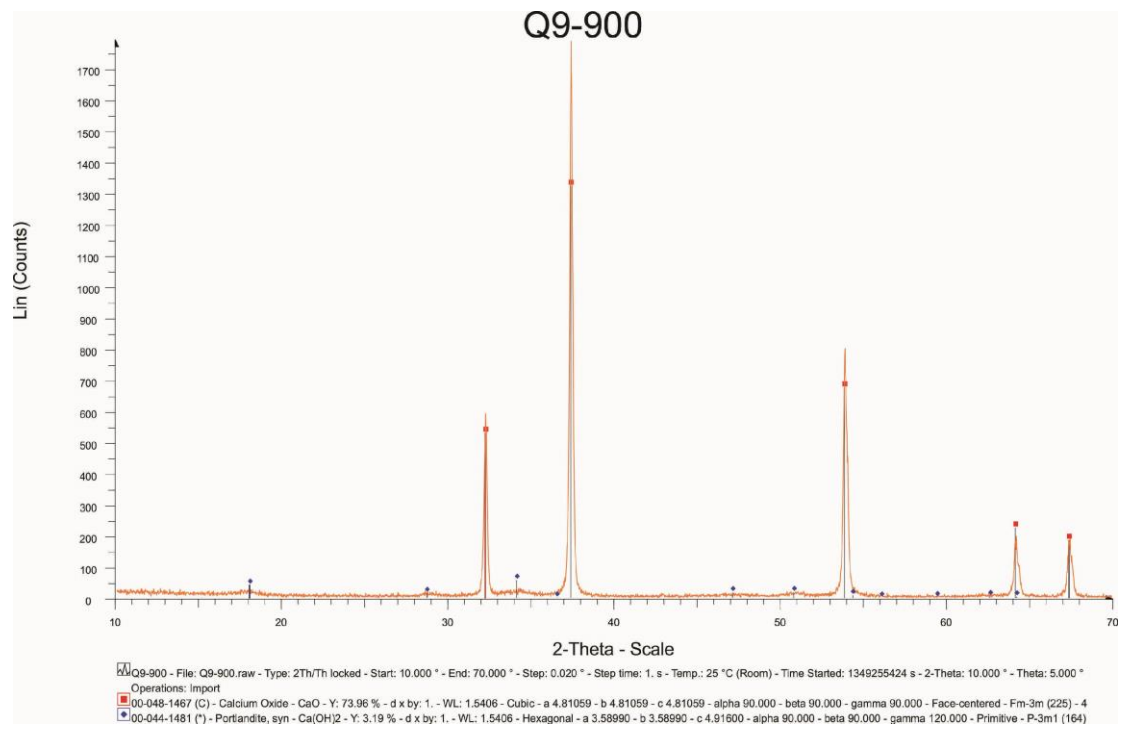
Σχήμα Α.35: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q8 στους 900^oC.



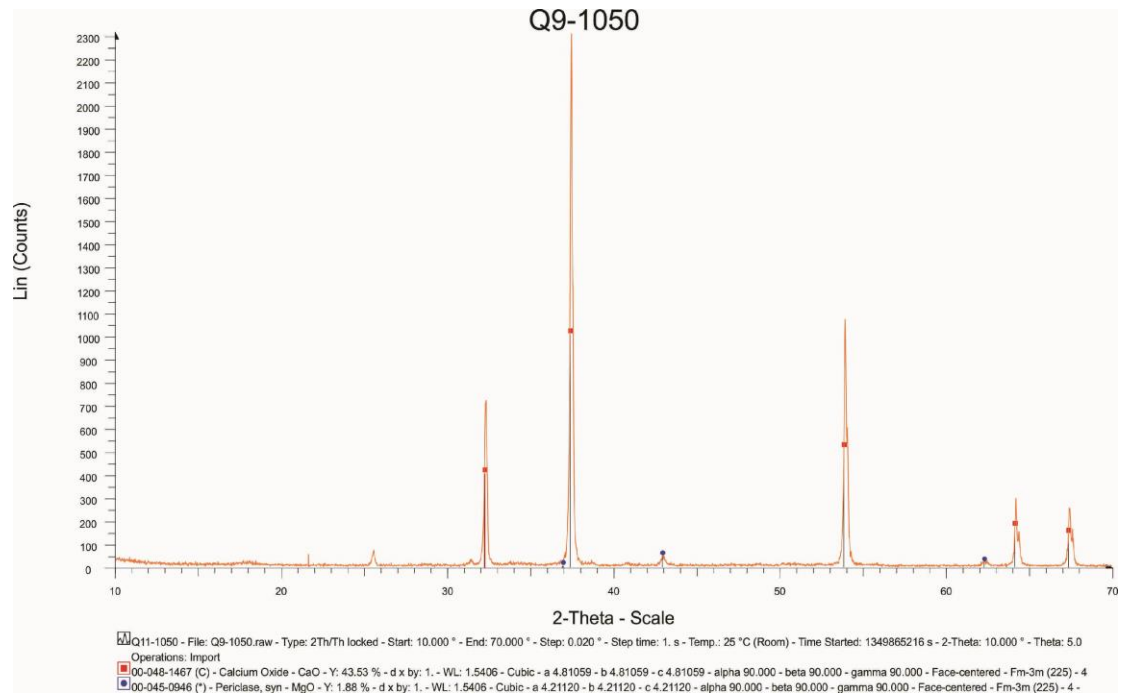
Σχήμα Α.36: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q8 στους 1050°C.



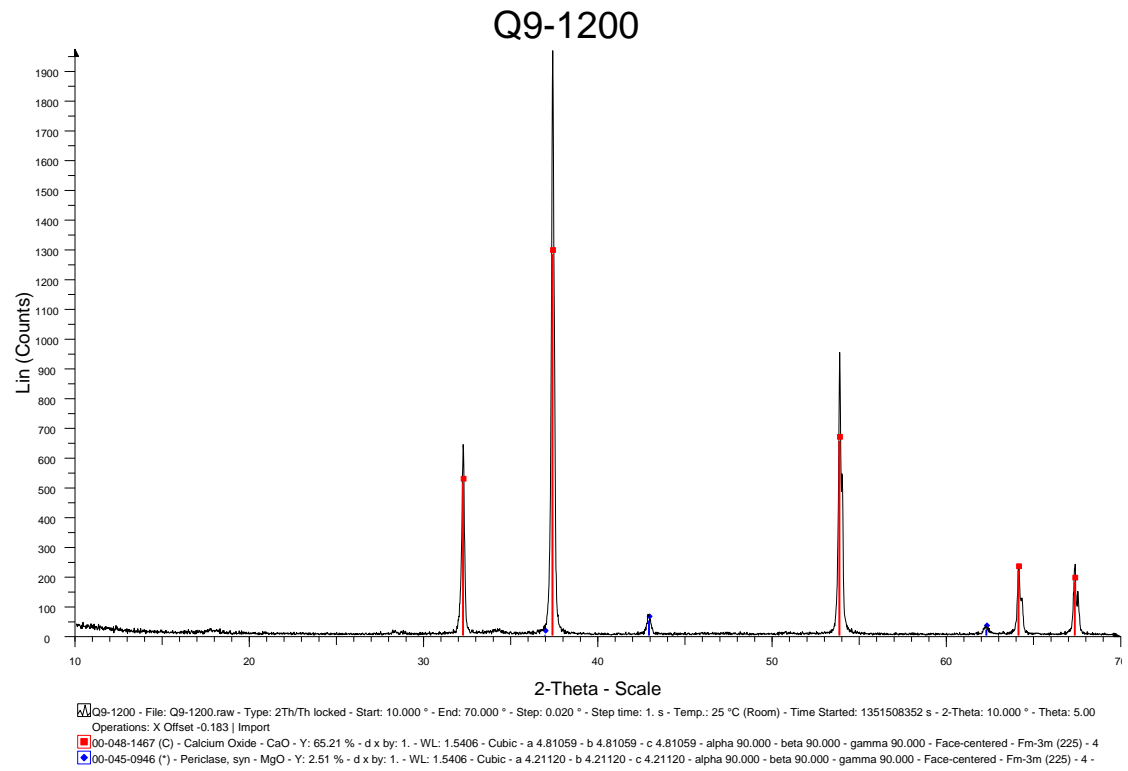
Σχήμα Α.37: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q8 στους 1200^oC.



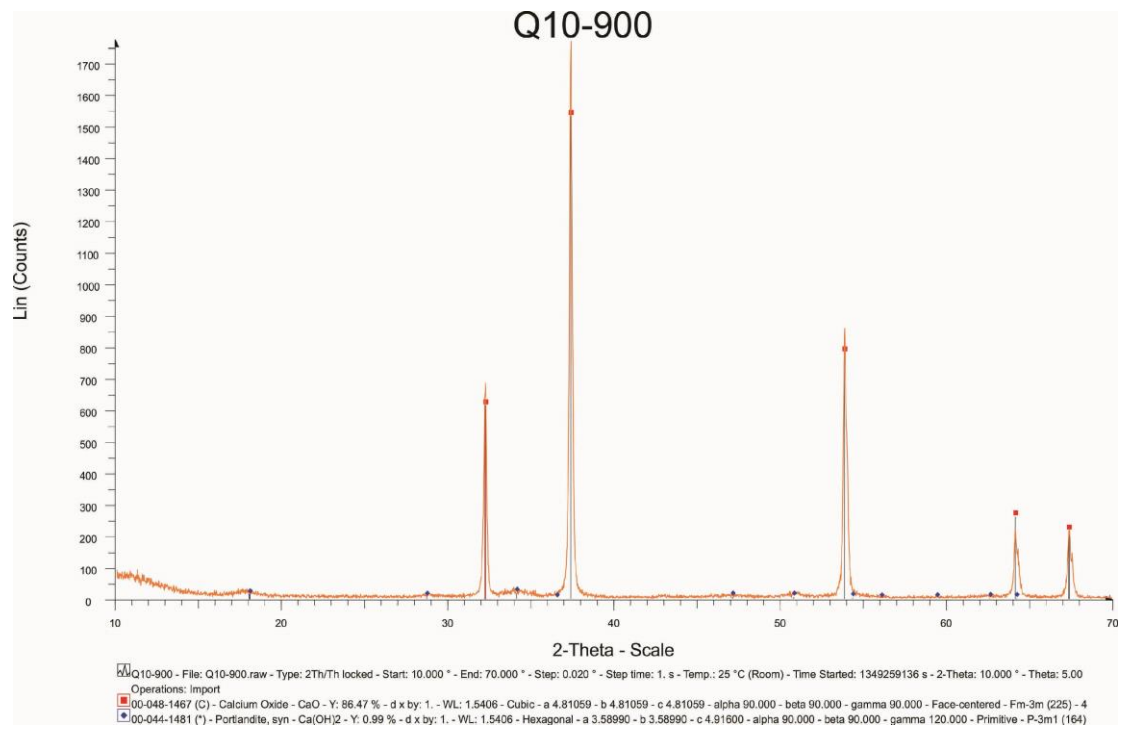
Σχήμα Α.38: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q9 στους 900^oC.



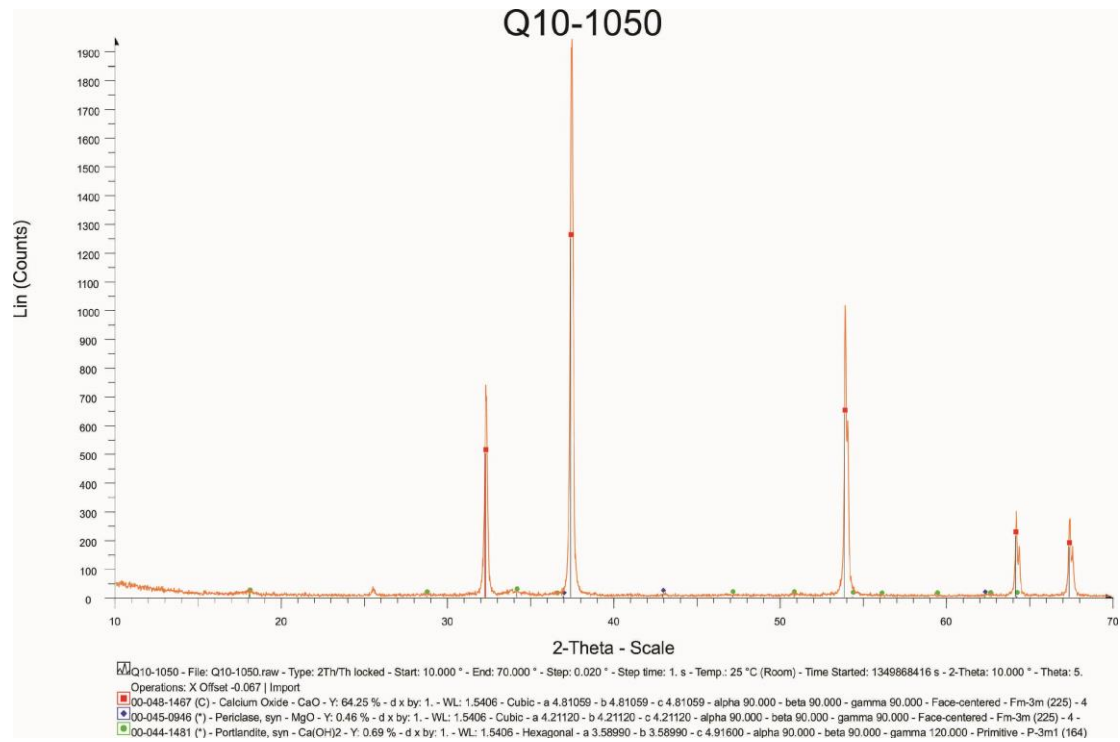
Σχήμα Α.39: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q9 στους 1050⁰C.



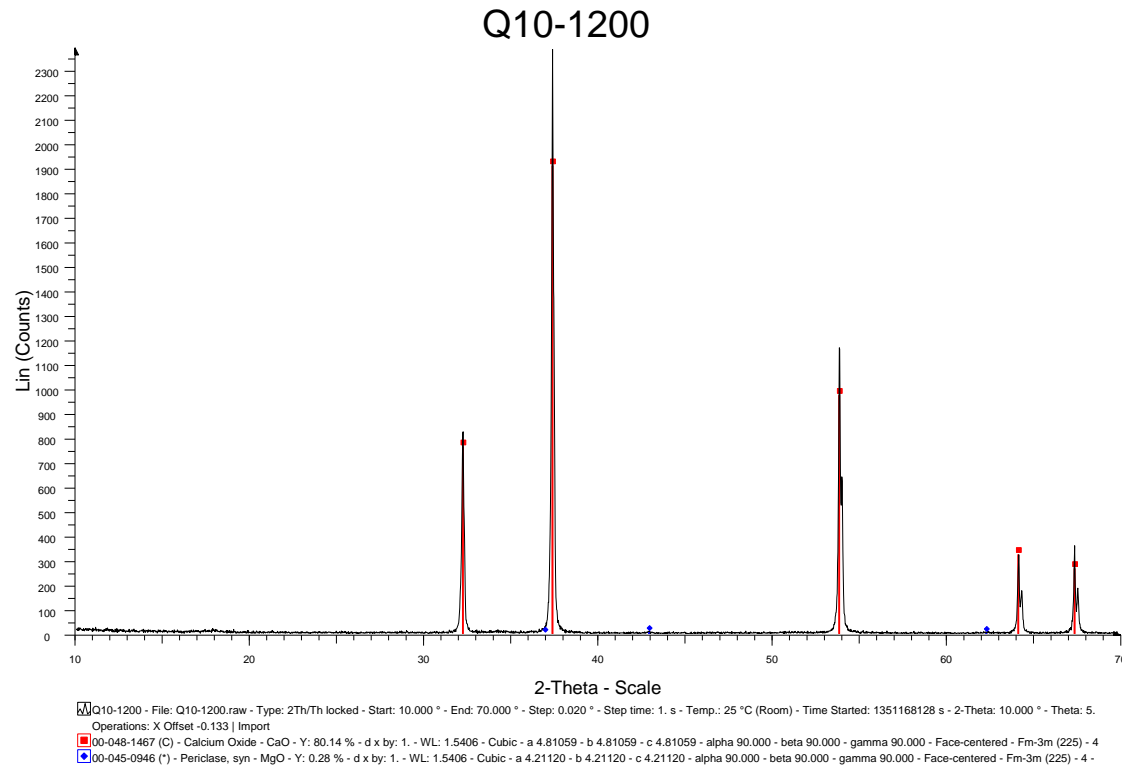
Σχήμα Α.40: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q9 στους 1200⁰C.



Σχήμα Α.41: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q10 στους 900^oC.

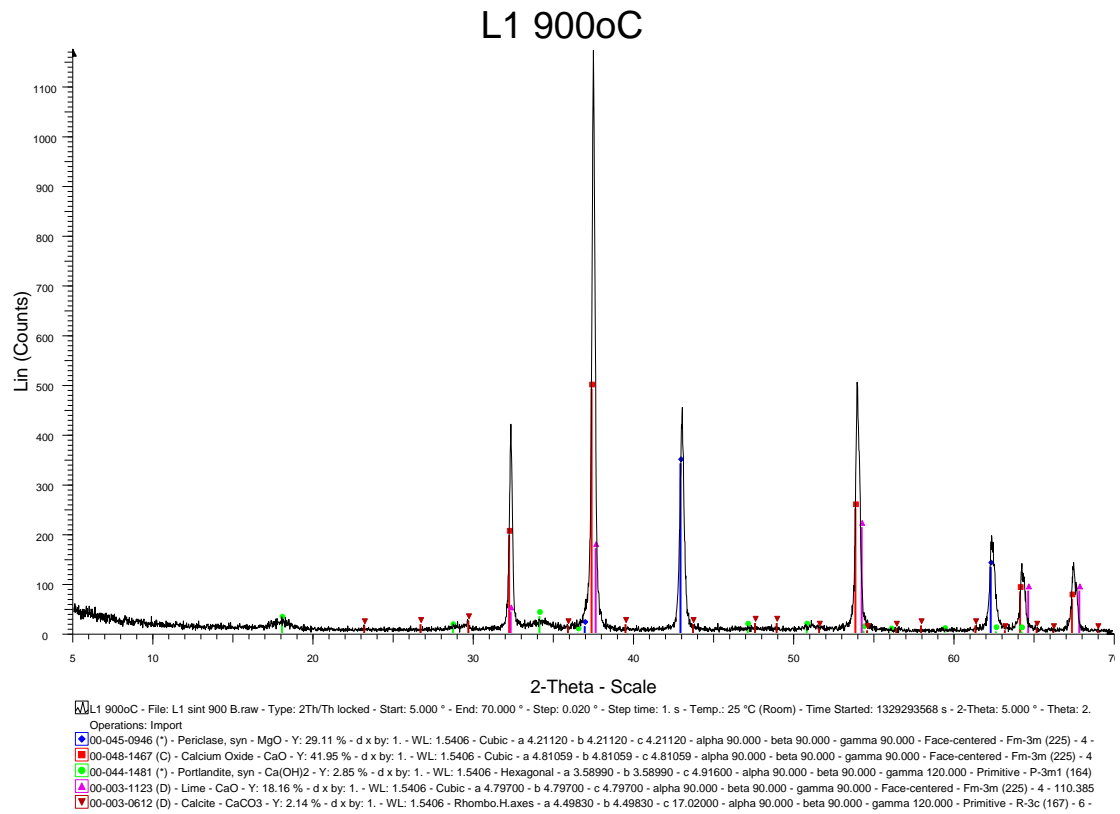


Σχήμα Α.42: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q10 στους 1050^oC.

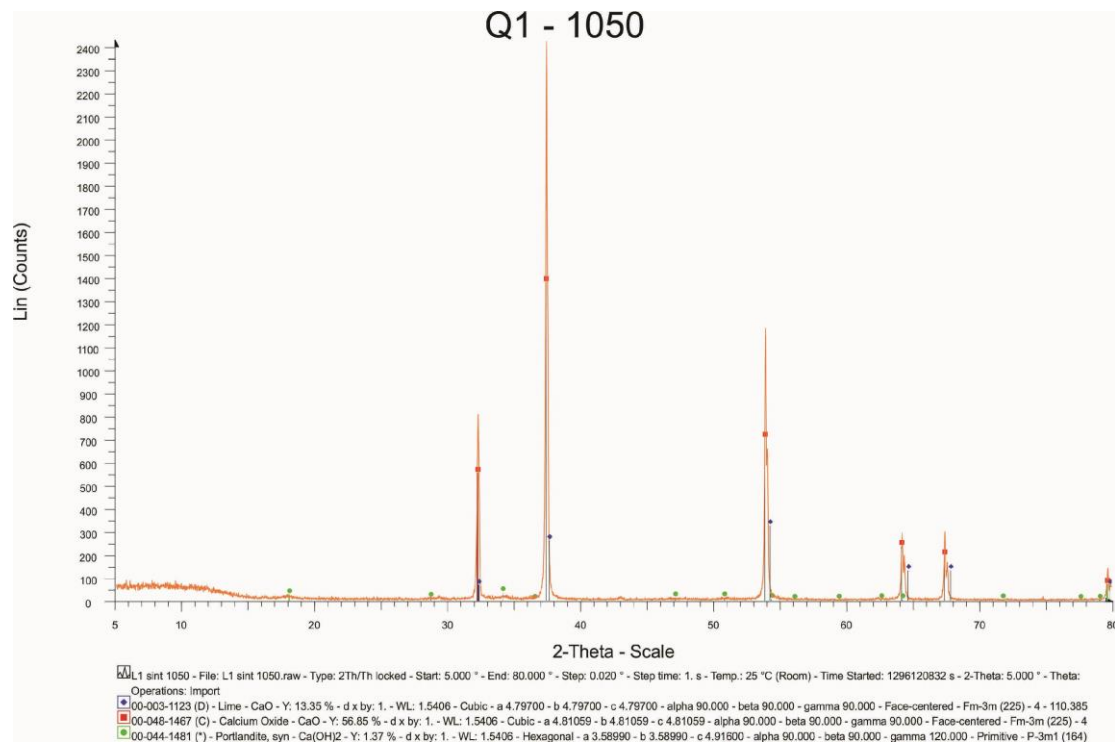


Σχήμα Α.43: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q10 στους 1200⁰C.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΑΣΒΕΣΤΗ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟ
ΜΑΡΜΑΡΟ

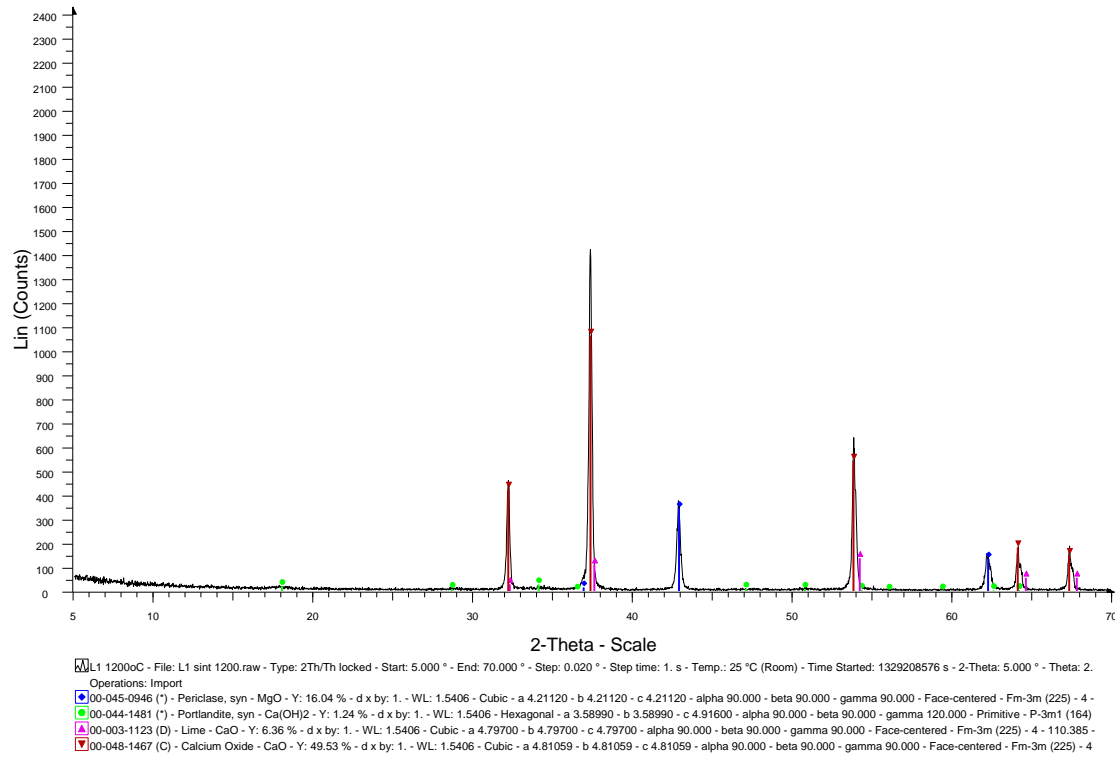


Σχήμα Α.44: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q1 στους 900^oC.

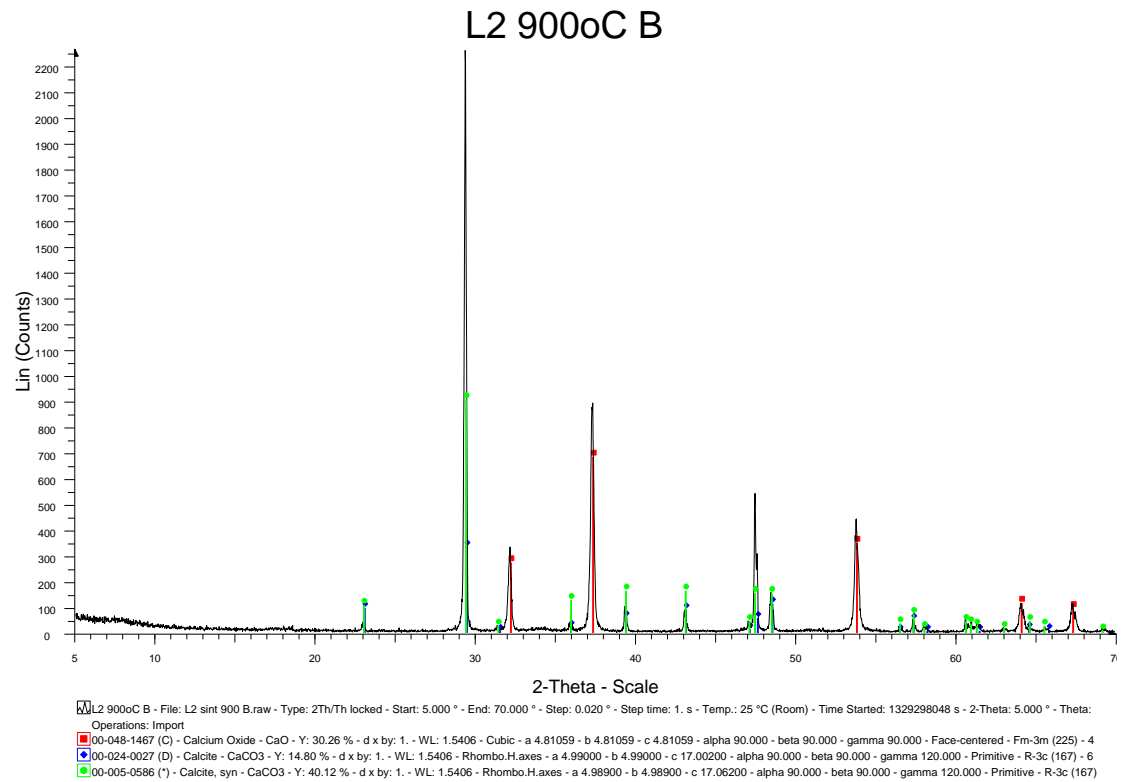


Σχήμα Α.45: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q1 στους 1050⁰C.

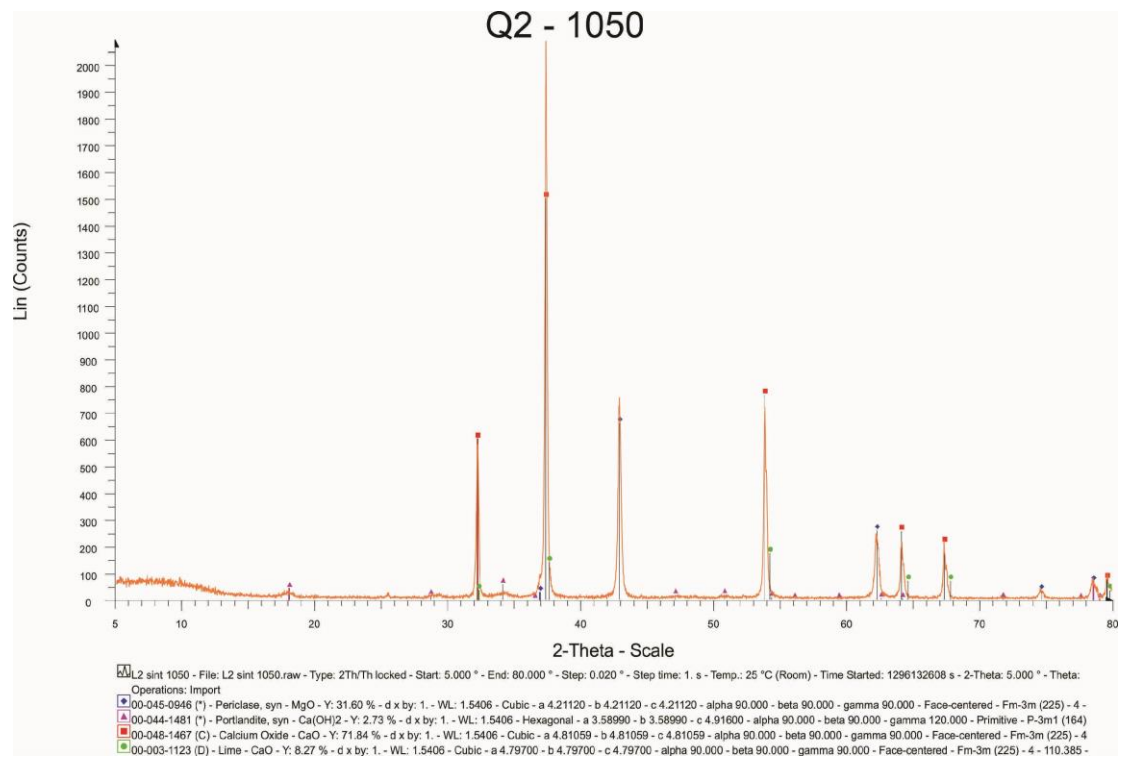
L1 1200oC



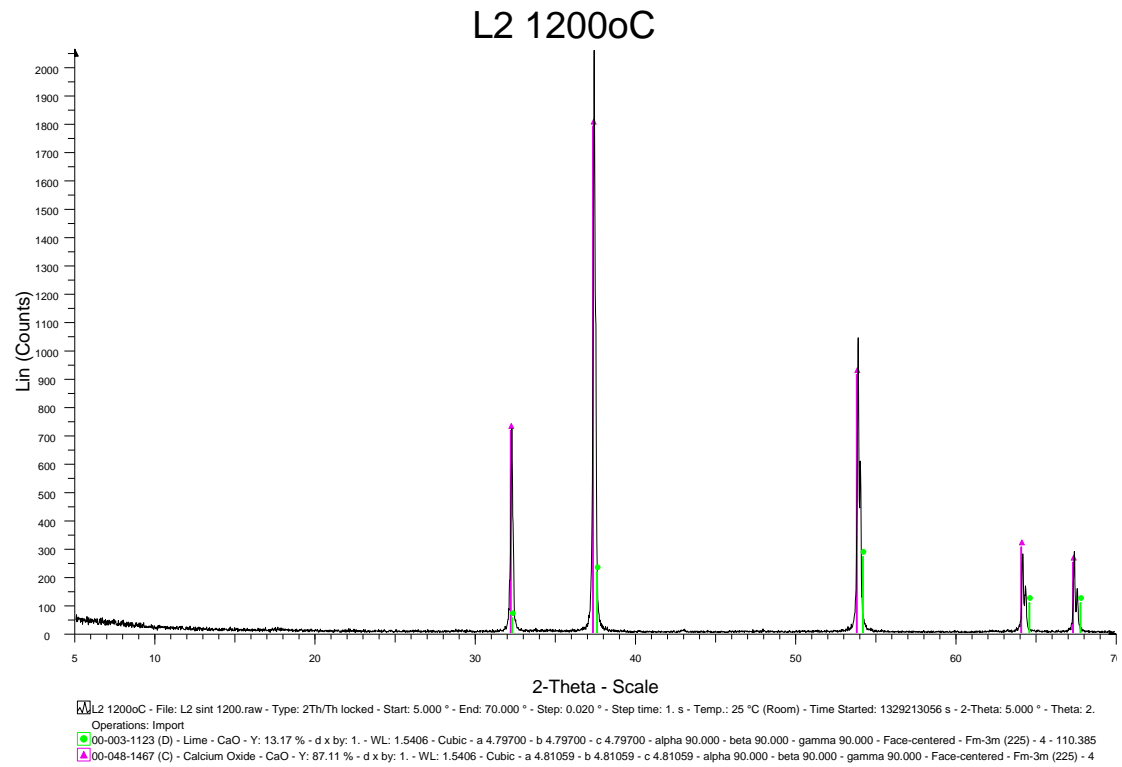
Σχήμα Α.46: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q1 στους 1200^oC.



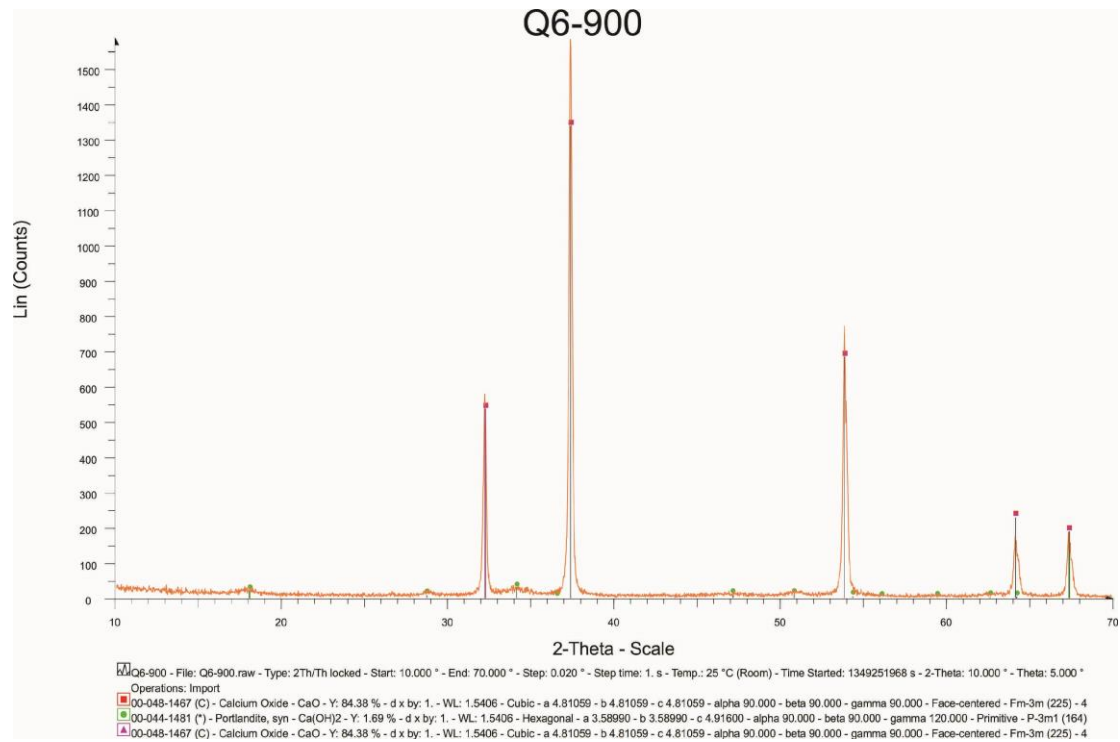
Σχήμα Α.47: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q2 στους 900^oC.



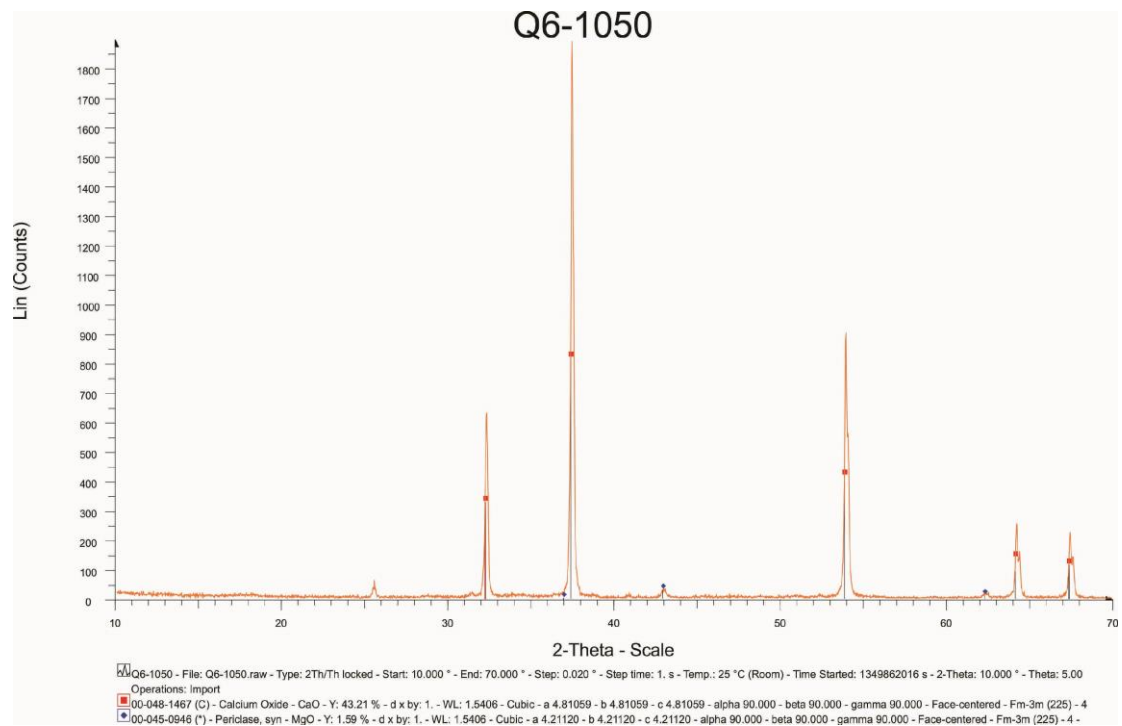
Σχήμα Α.48: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q2 στους 1050°C.



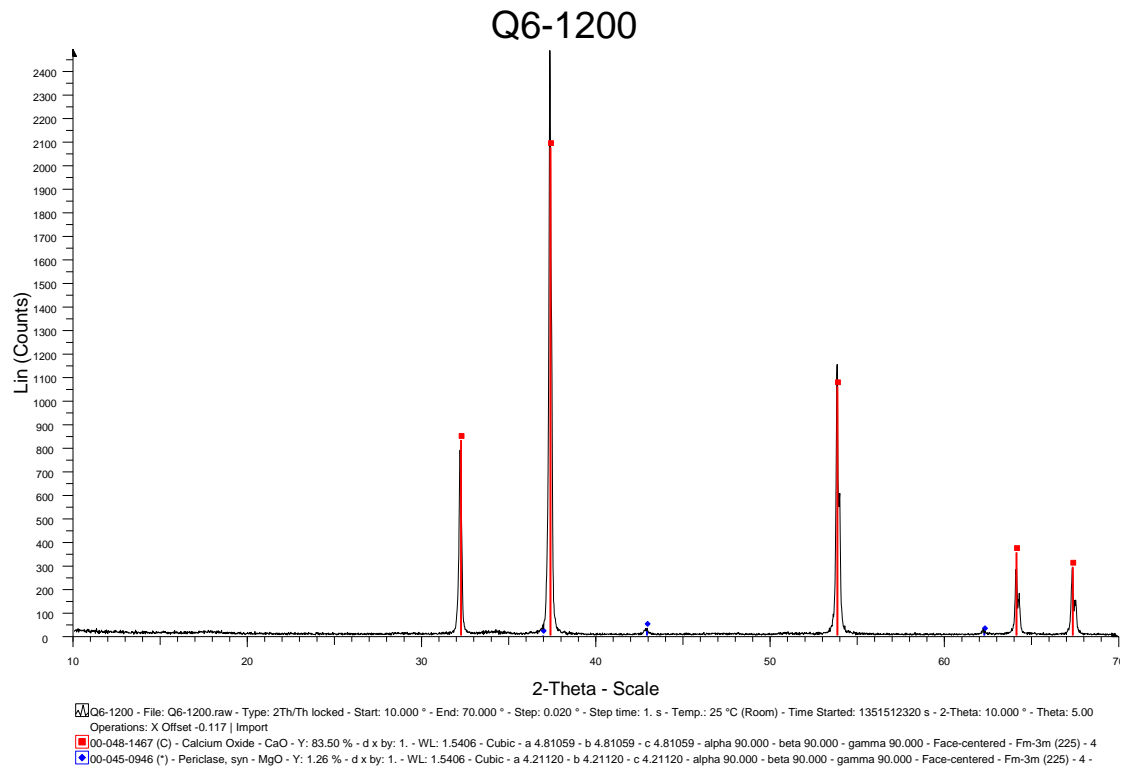
Σχήμα Α.49: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q2 στους 1200^oC.



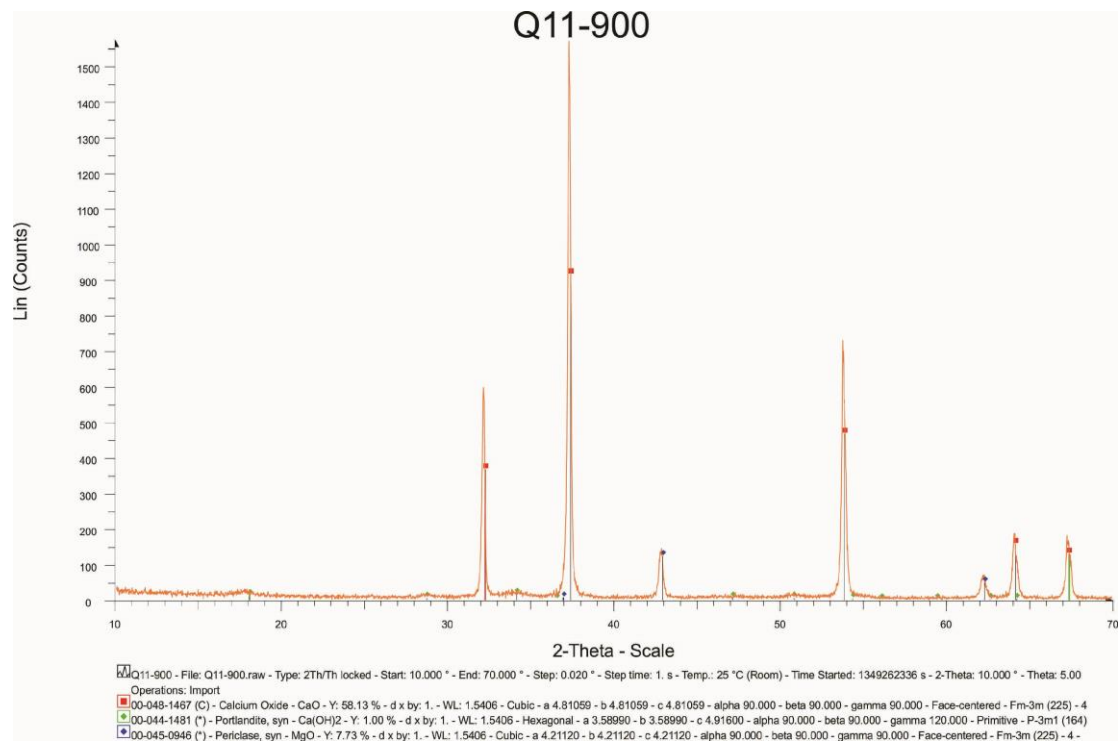
Σχήμα Α.50: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q6 στους 900°C.



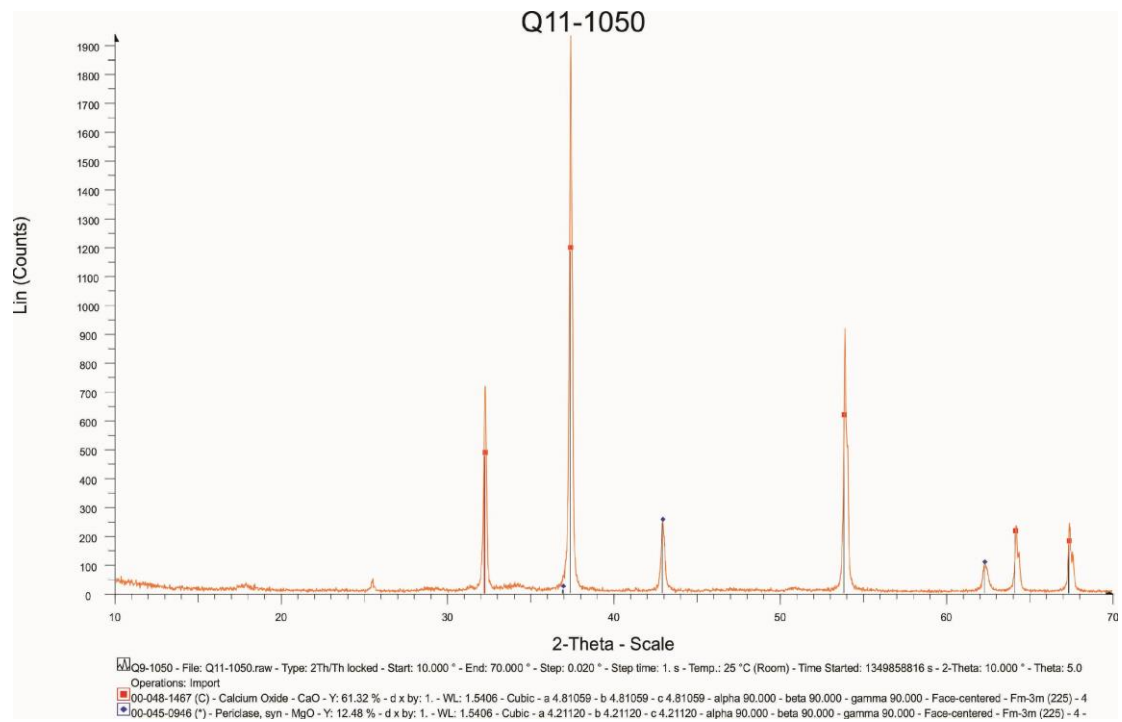
Σχήμα Α.51: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q6 στους 1050⁰C.



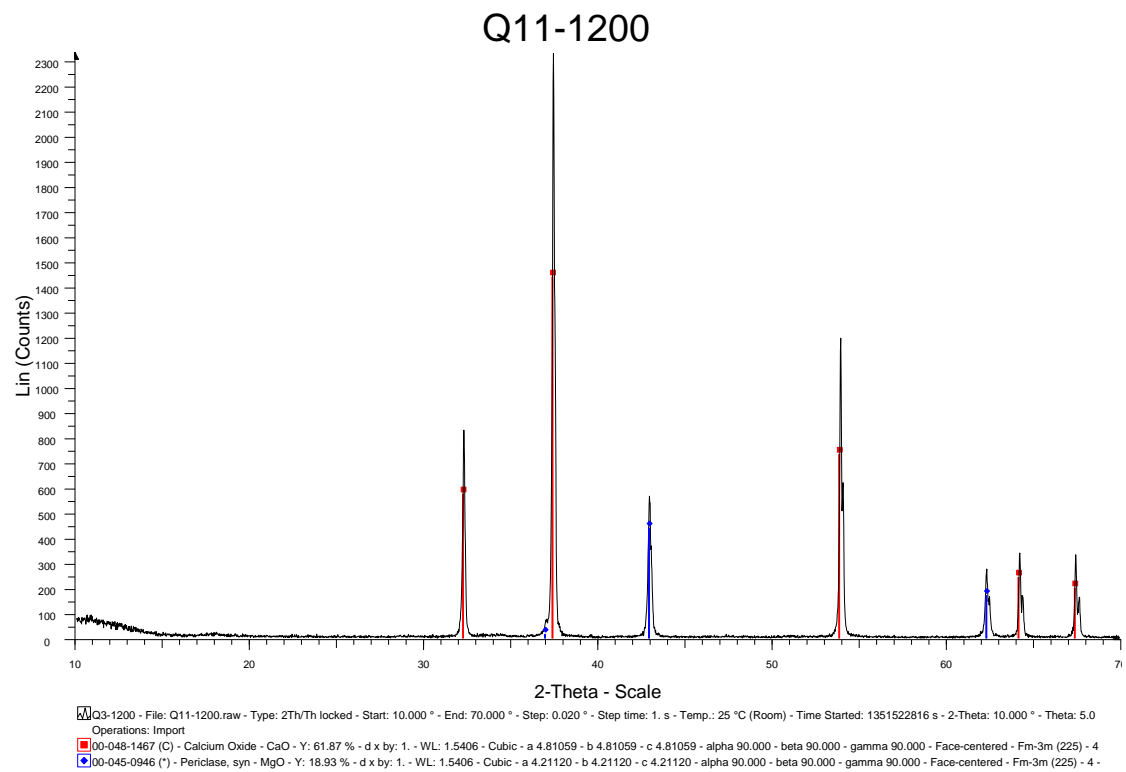
Σχήμα Α.52: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q6 στους 1200^oC.



Σχήμα Α.53: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q11 στους 900^oC.



Σχήμα Α.54: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q11 στους 1050°C.



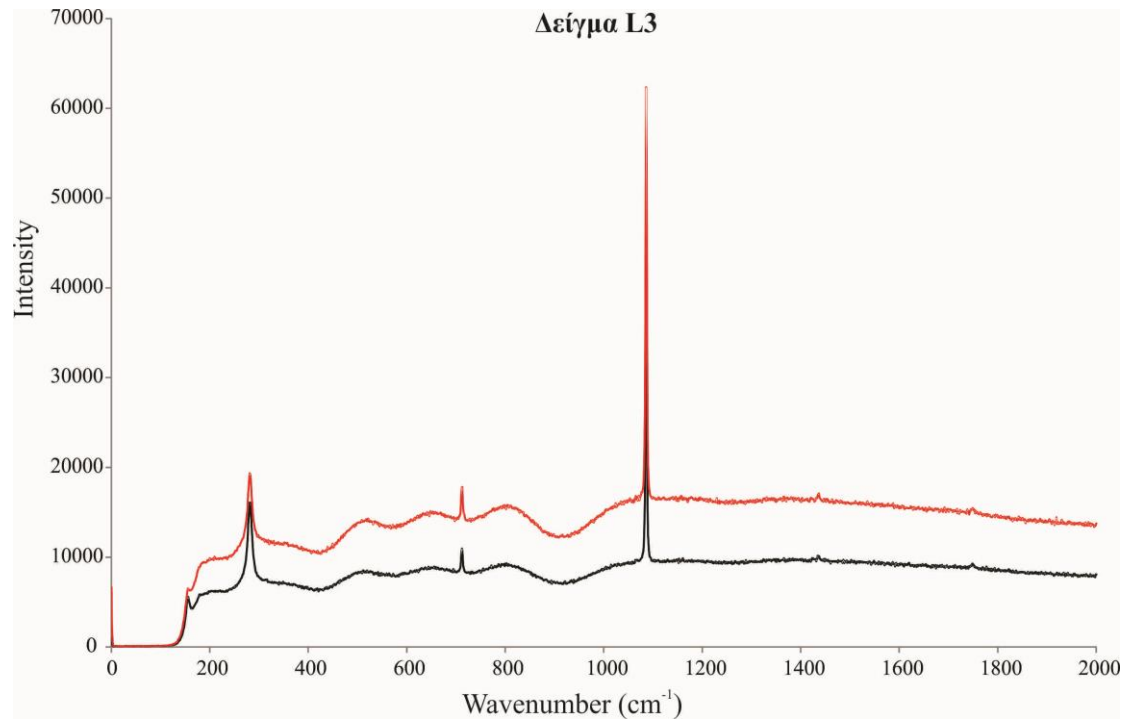
Σχήμα Α.55: Διάγραμμα που απεικονίζει τα ορυκτολογικά συστατικά του ασβέστη Q11 στους 1200^oC.

Παράρτημα Β

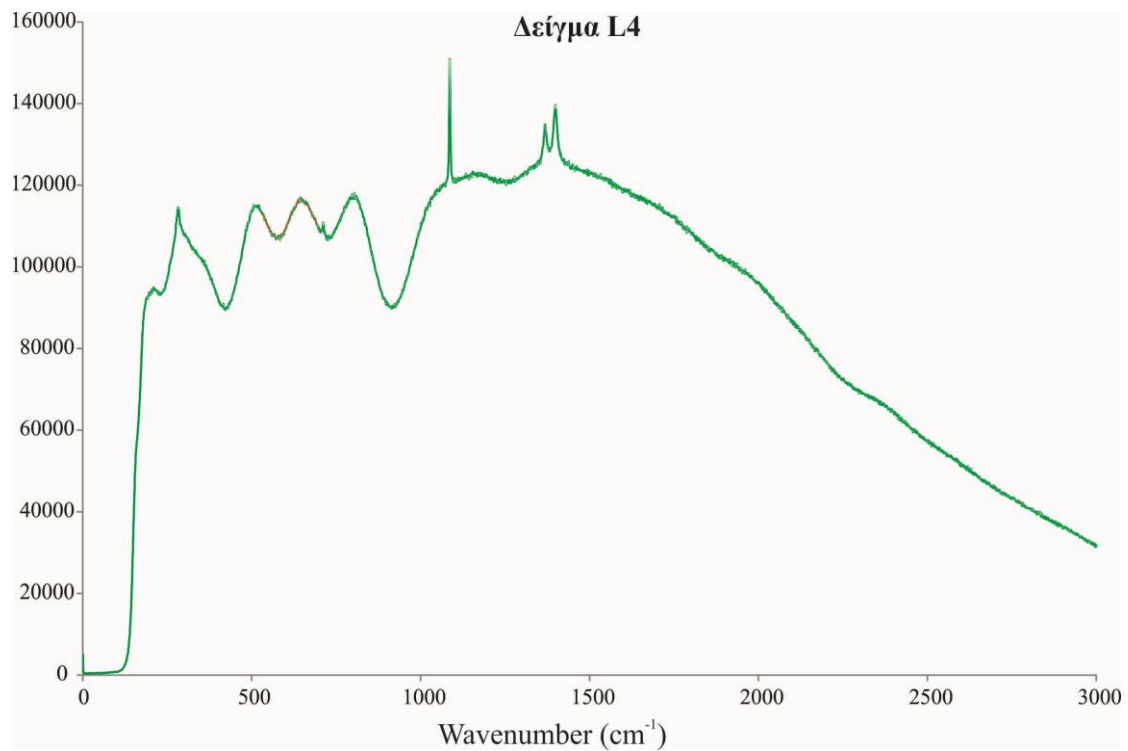
ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται τα φάσματα Raman. Τα διαγράμματα 1-11 ανταποκρίνονται στα ορυκτολογικά συστατικά που συνθέτουν τα ακατέργαστα ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι, μάρμαρα) ενώ τα διαγράμματα 12-Ψ εκείνα τα συστατικά που περιέχονται στον παραγόμενο ασβέστη. Τα 11 δείγματα των ανθρακικών πετρωμάτων ακολουθούν της εξής διάρθρωση: (1) δείγματα ασβεστολίθων (L3, L4, L5, L7, L8, L9 και L10) και (2) μαρμάρων (L1, L2, L6, και L11). Στα σχήματα 12-Ψ, απεικονίζονται τα φάσματα Raman των δειγμάτων Q1 και Q2. Σε κάθε σχήμα περιλαμβάνονται τουλάχιστον δύο φάσματα, ένα από το εσωτερικό του ασβέστη και ένα από την εξωτερική περιοχή. Η διάρθρωση των δειγμάτων ασβέστη εκκινεί από τη θερμοκρασία των 900, 1050 και τέλος των 1200 °C.

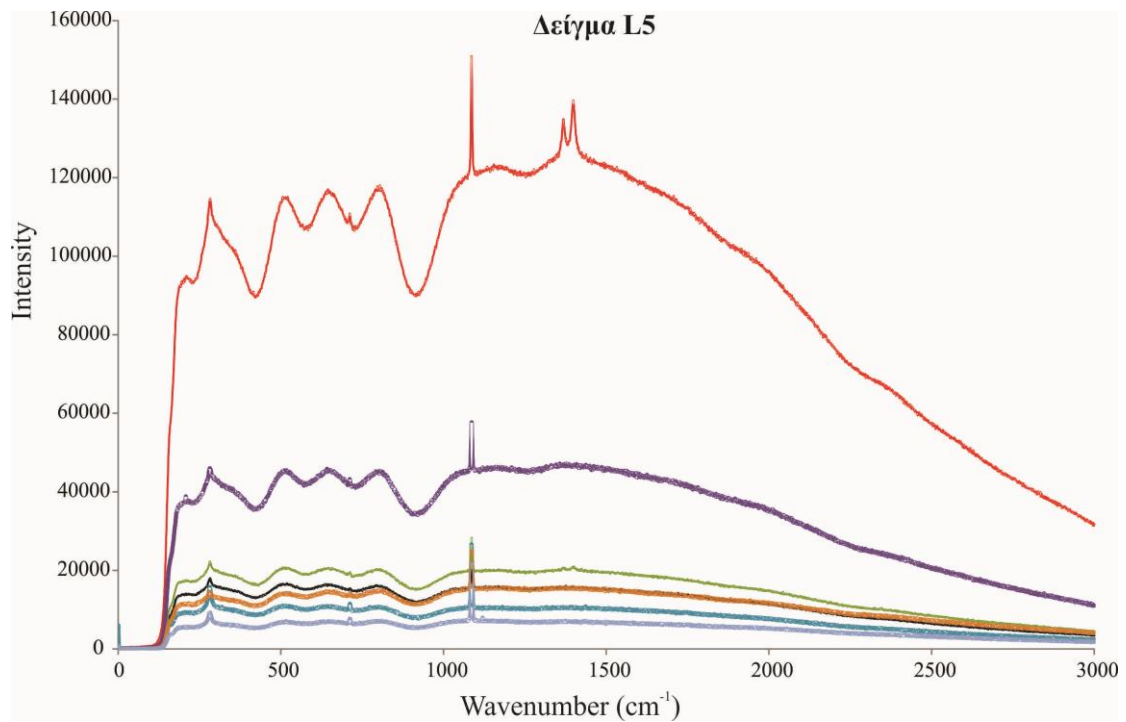
ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΑΠΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ



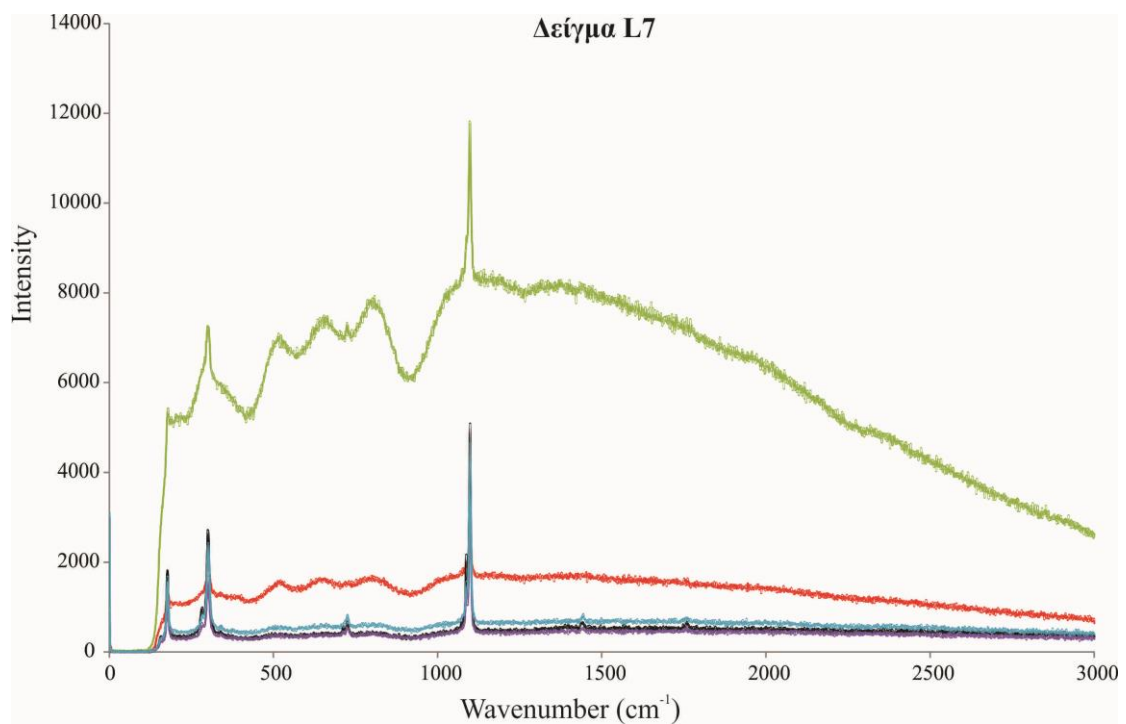
Σχήμα Β.10: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στον ασβεστόλιθο L3.



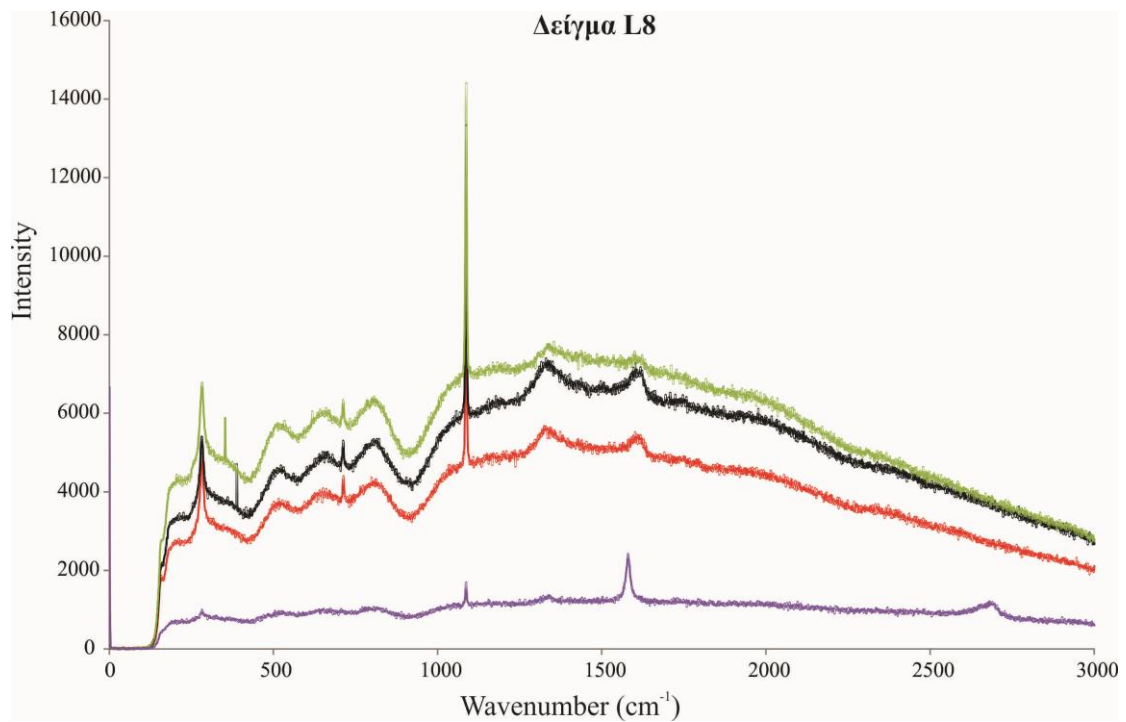
Σχήμα Β.11: Διάγραμμα που απεικονίζει φθορισμό στον ασβεστόλιθο L4.



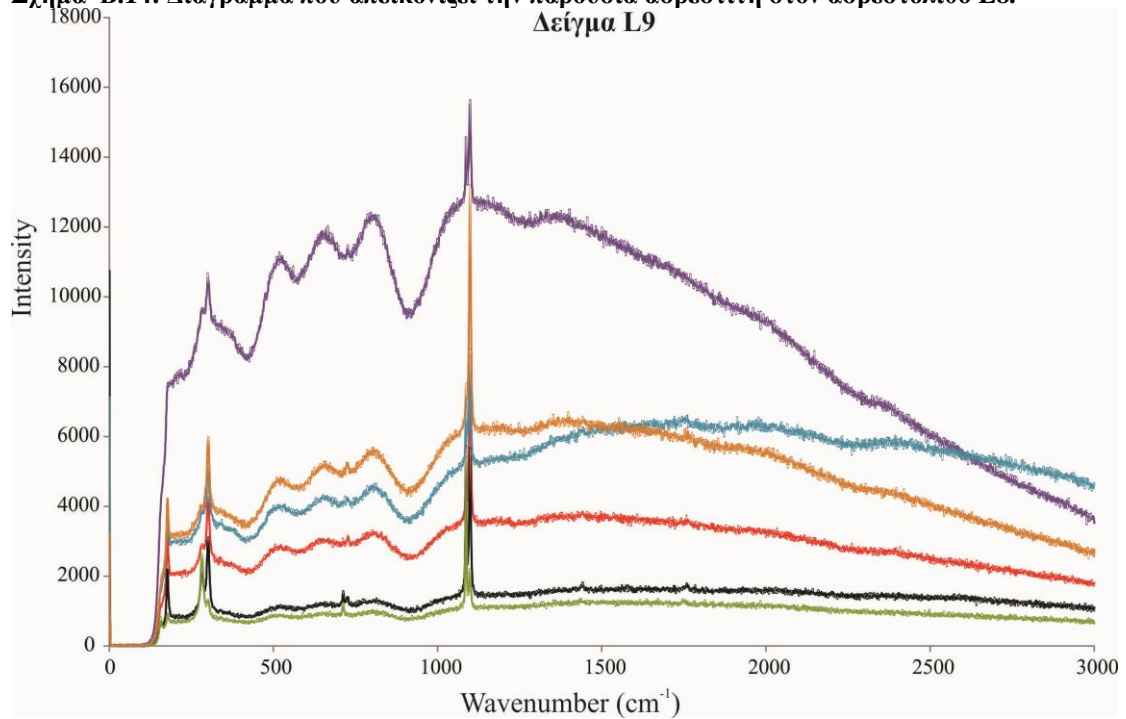
Σχήμα Β.12: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στον ασβεστόλιθο L5.



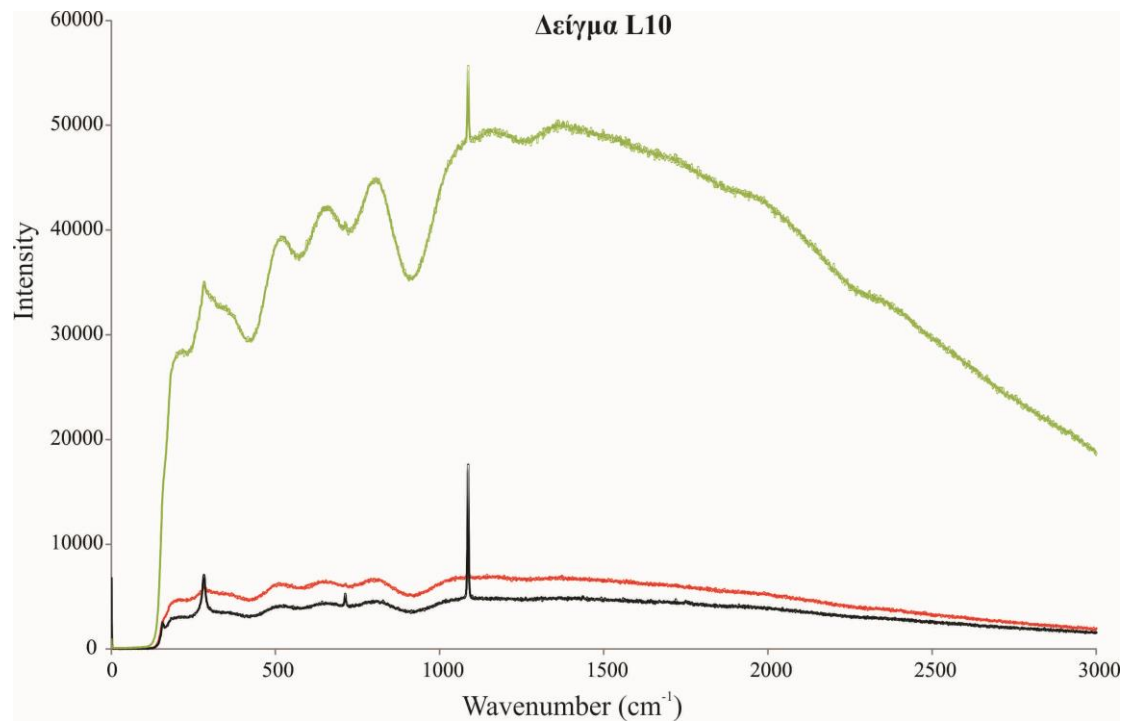
Σχήμα Β.13: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία δολομίτη στον ασβεστόλιθο L7.



Σχήμα Β.14: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στον ασβεστόλιθο L8.

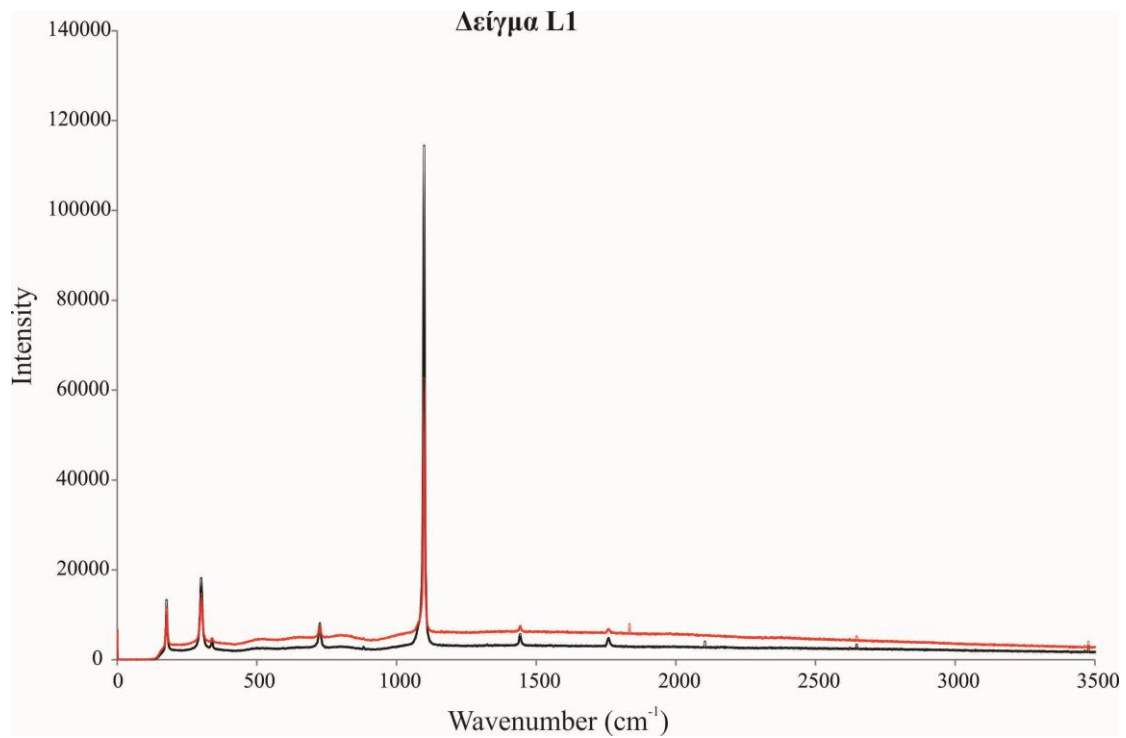


Σχήμα Β.15: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη και δολομίτη στον ασβεστόλιθο L9.

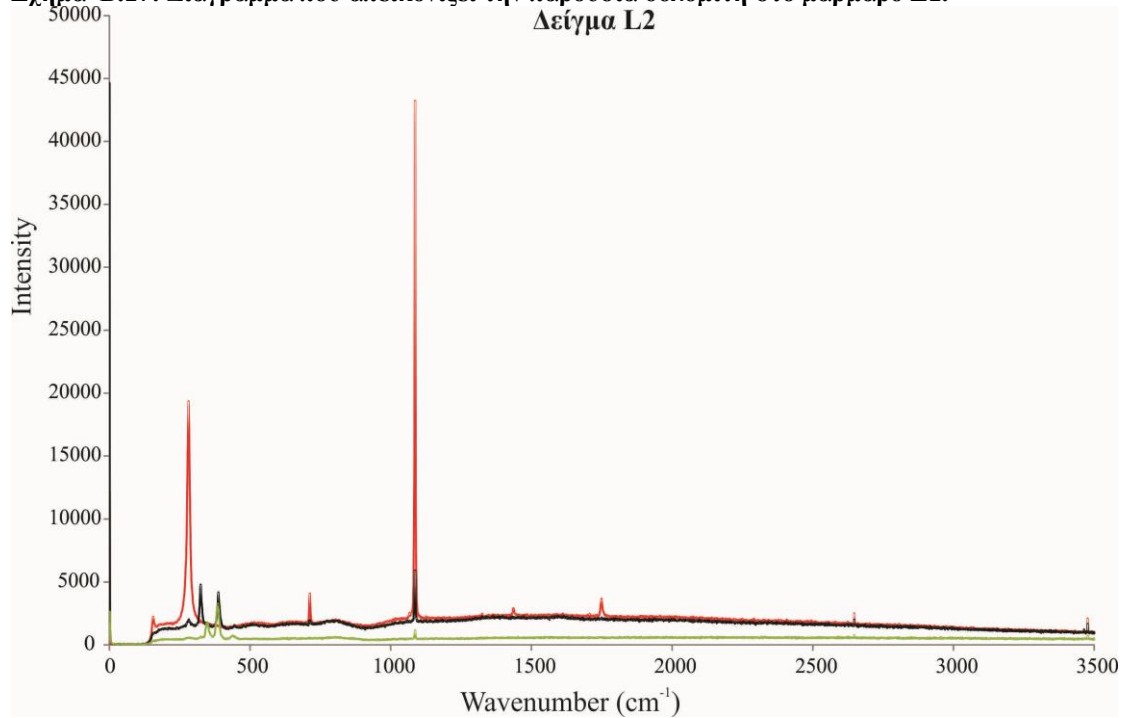


Σχήμα Β.16: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στον ασβεστόλιθο L10.

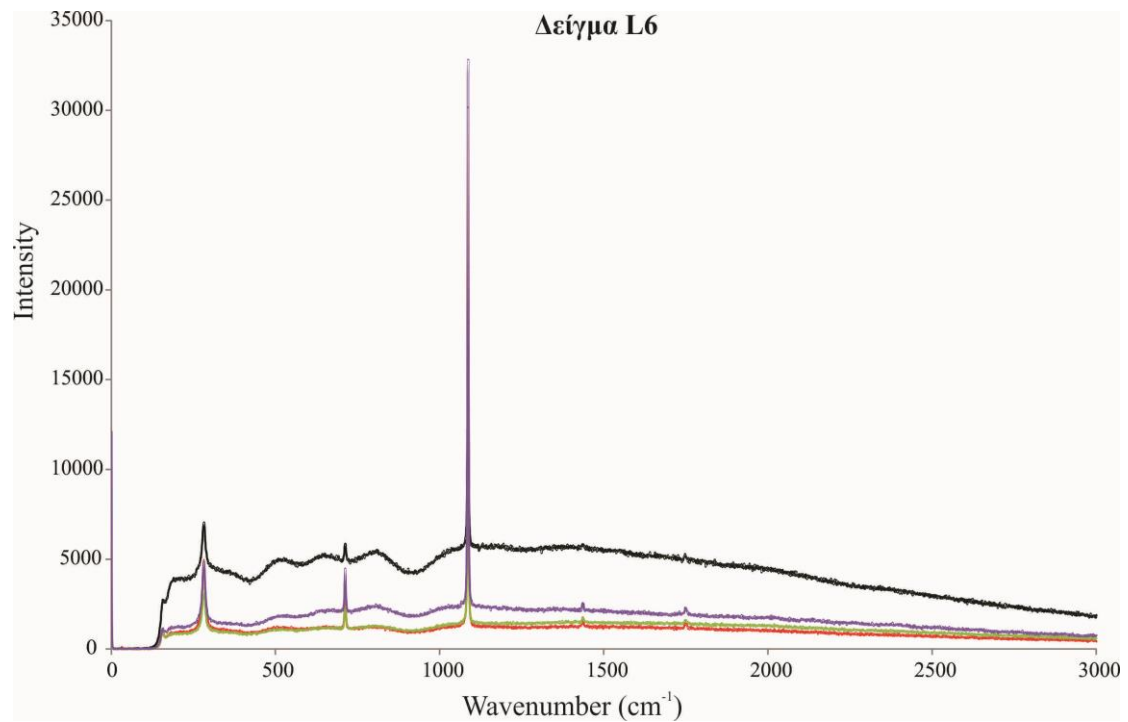
ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΑΠΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΡΜΑΡΩΝ



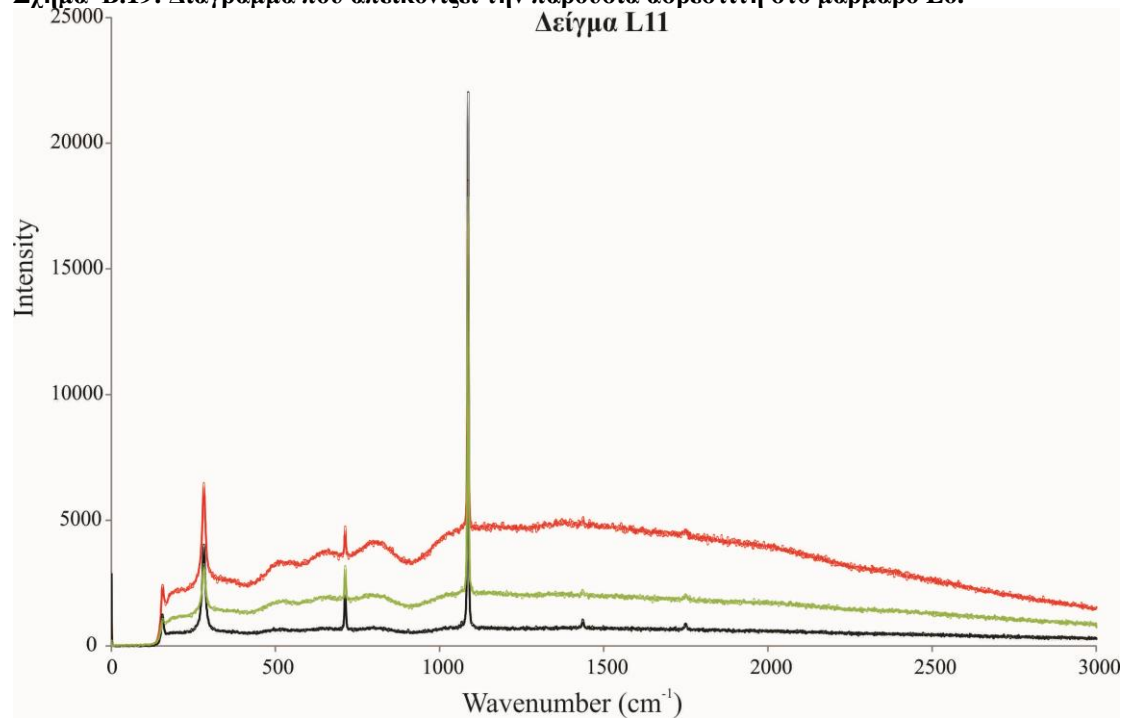
Σχήμα Β.17: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία δολομίτη στο μάρμαρο L1.



Σχήμα Β.18: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στο μάρμαρο L2.

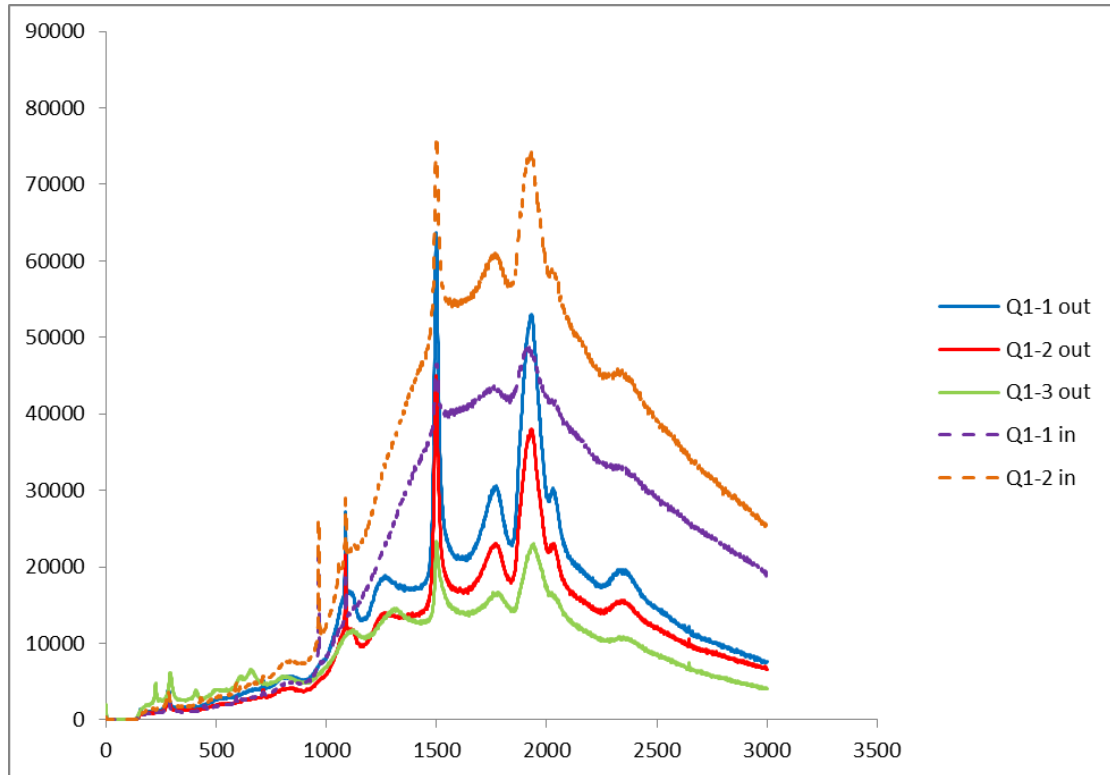


Σχήμα Β.19: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στο μάρμαρο L6.

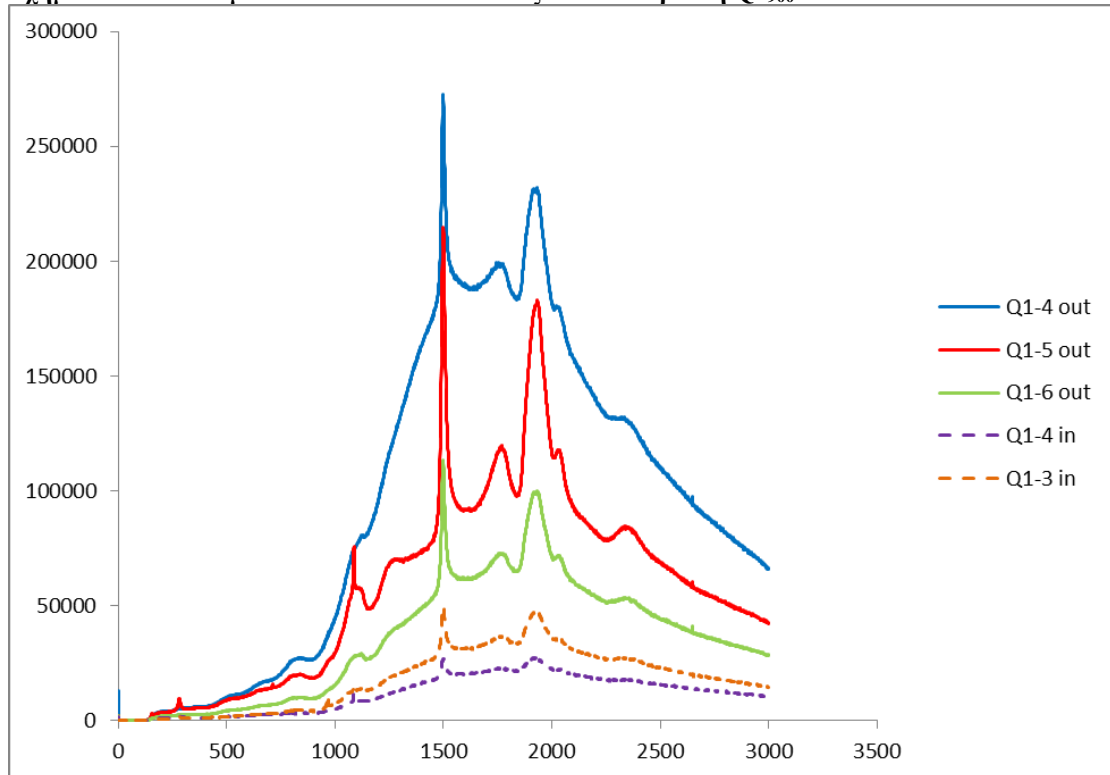


Σχήμα Β.20: Διάγραμμα που απεικονίζει την παρουσία ασβεστίτη στο μάρμαρο L11.

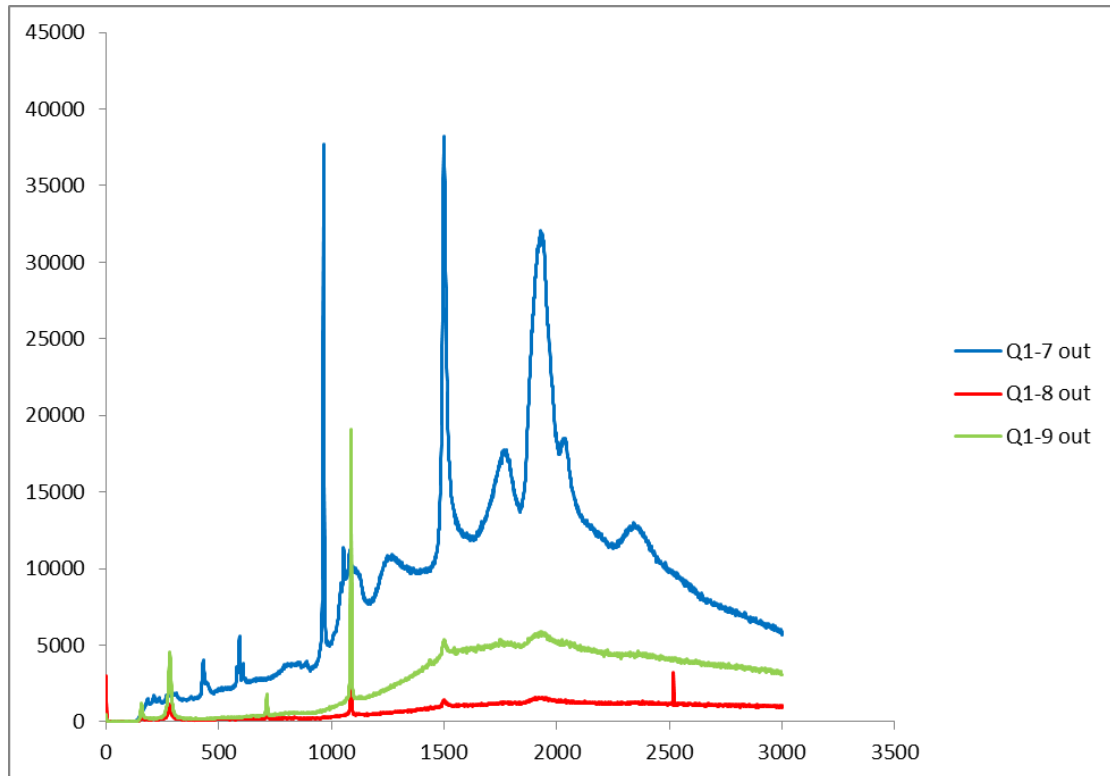
ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΑΠΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΗ



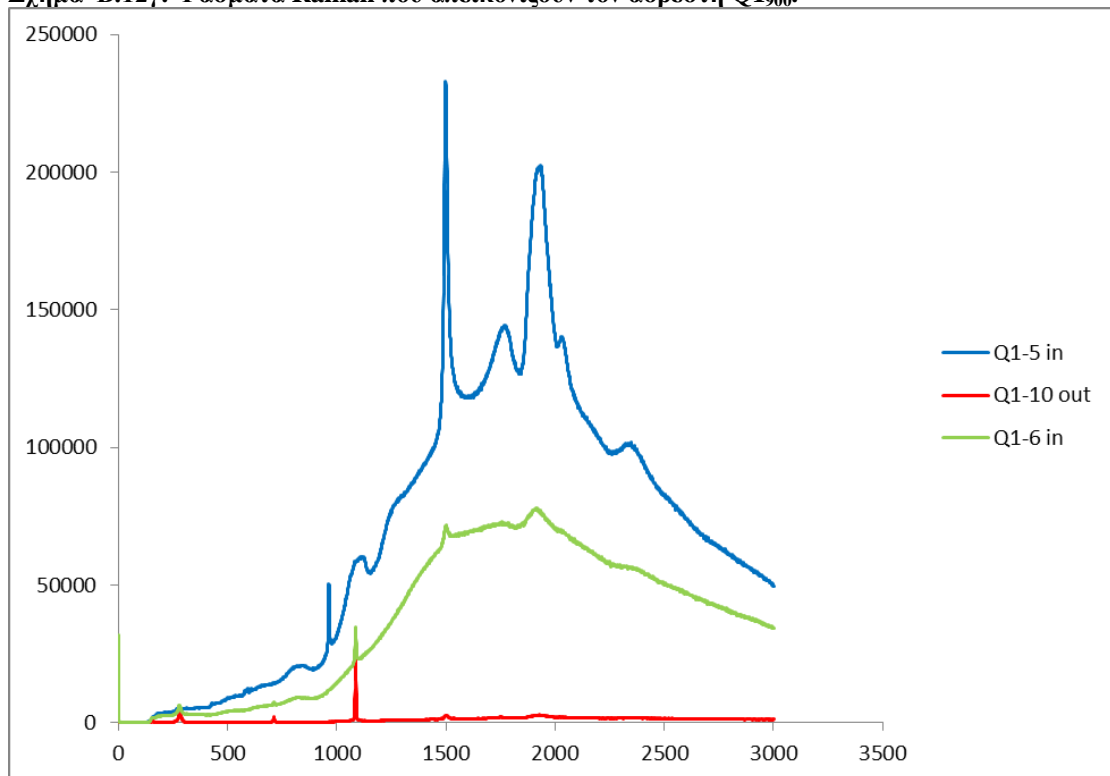
Σχήμα Β.12α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₉₀₀.



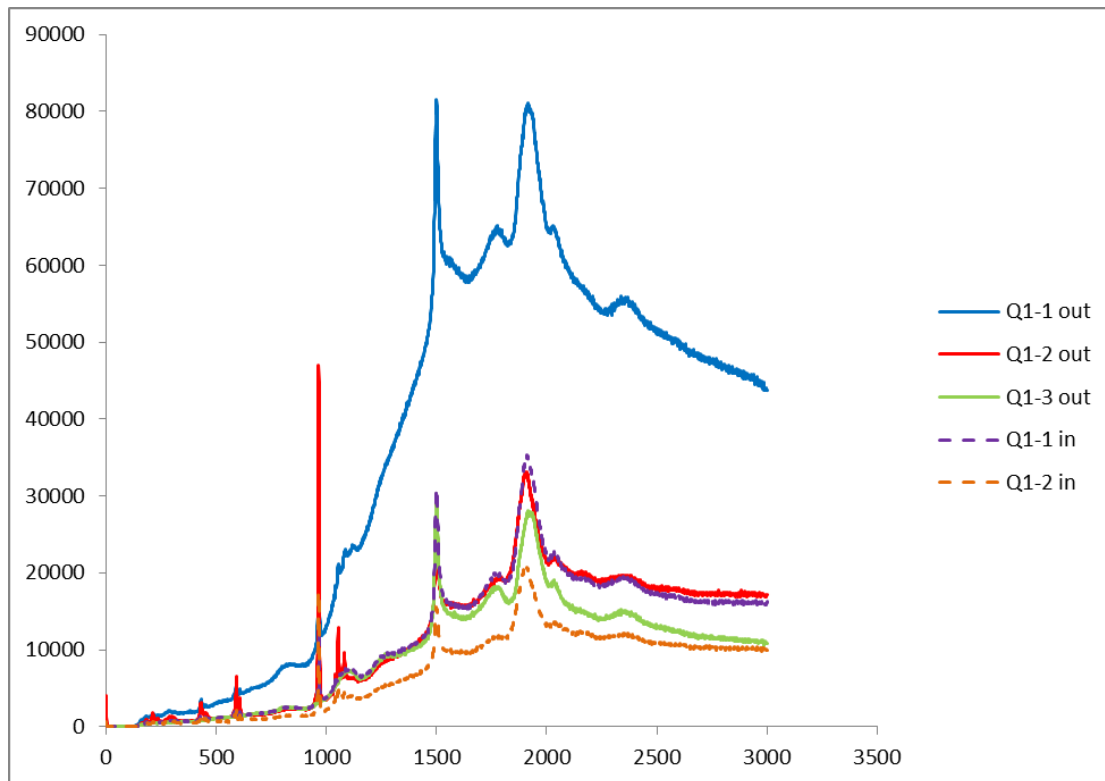
Σχήμα Β.12β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₉₀₀.



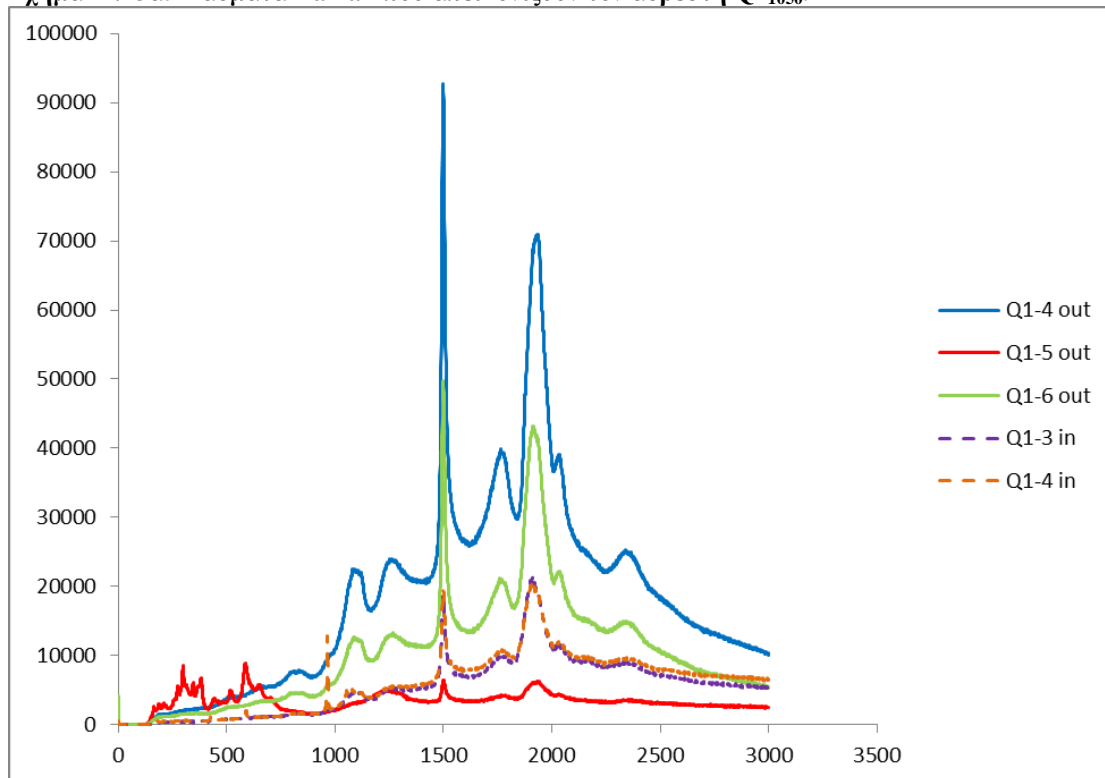
Σχήμα Β.12γ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₉₀₀.



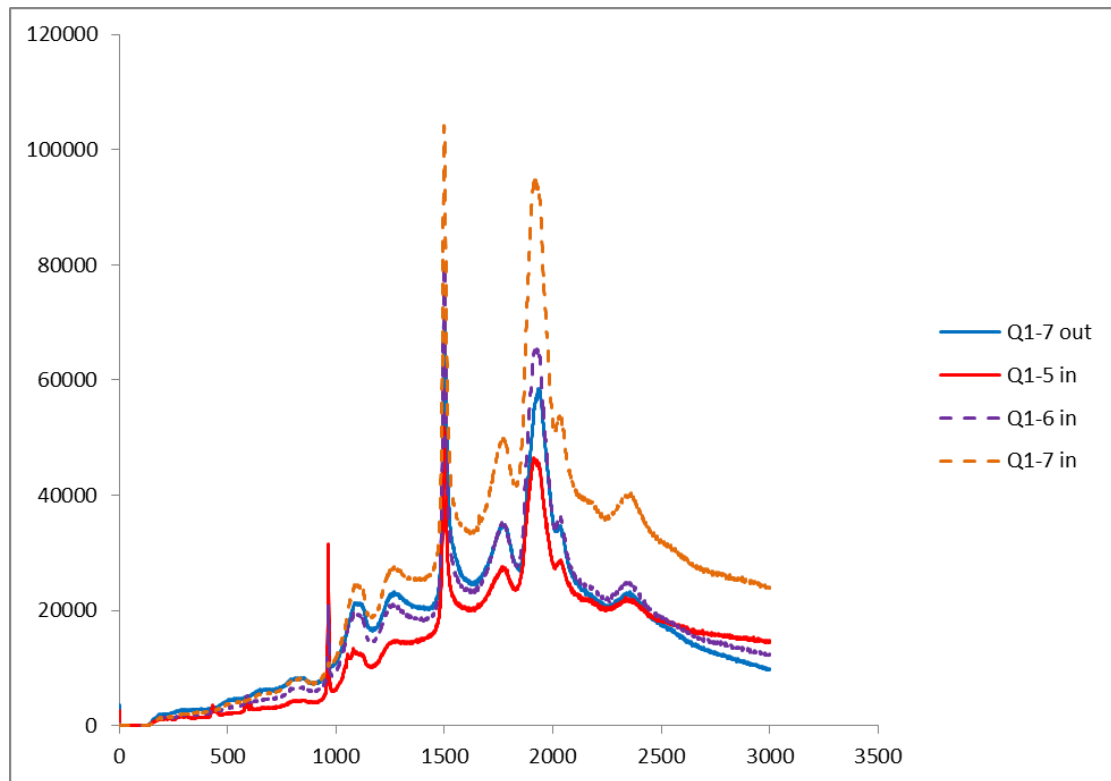
Σχήμα Β.12δ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₉₀₀.



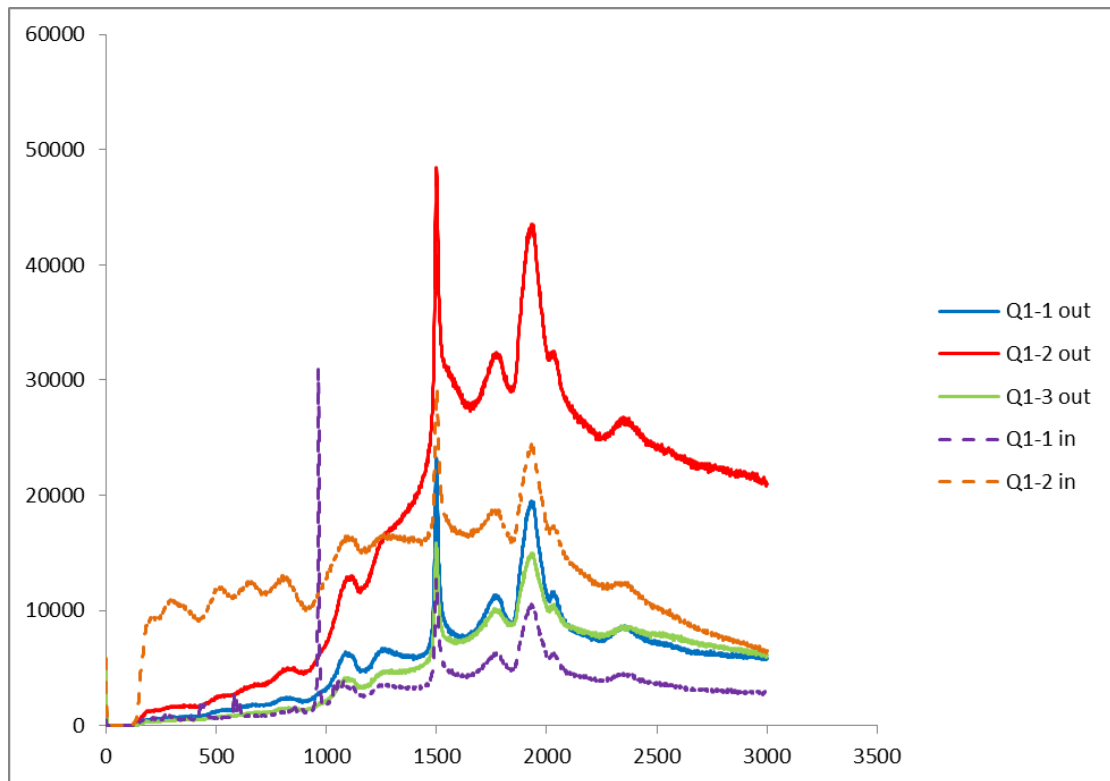
Σχήμα Β.13α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₁₀₅₀.



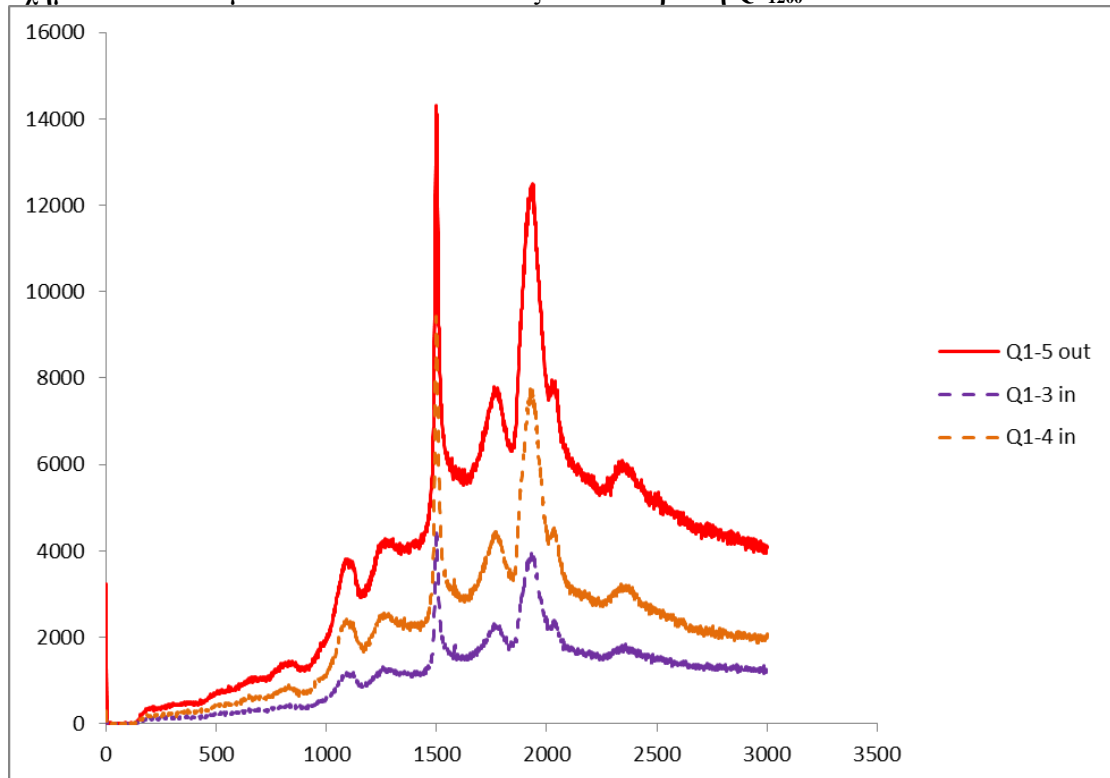
Σχήμα Β.13β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₁₀₅₀.



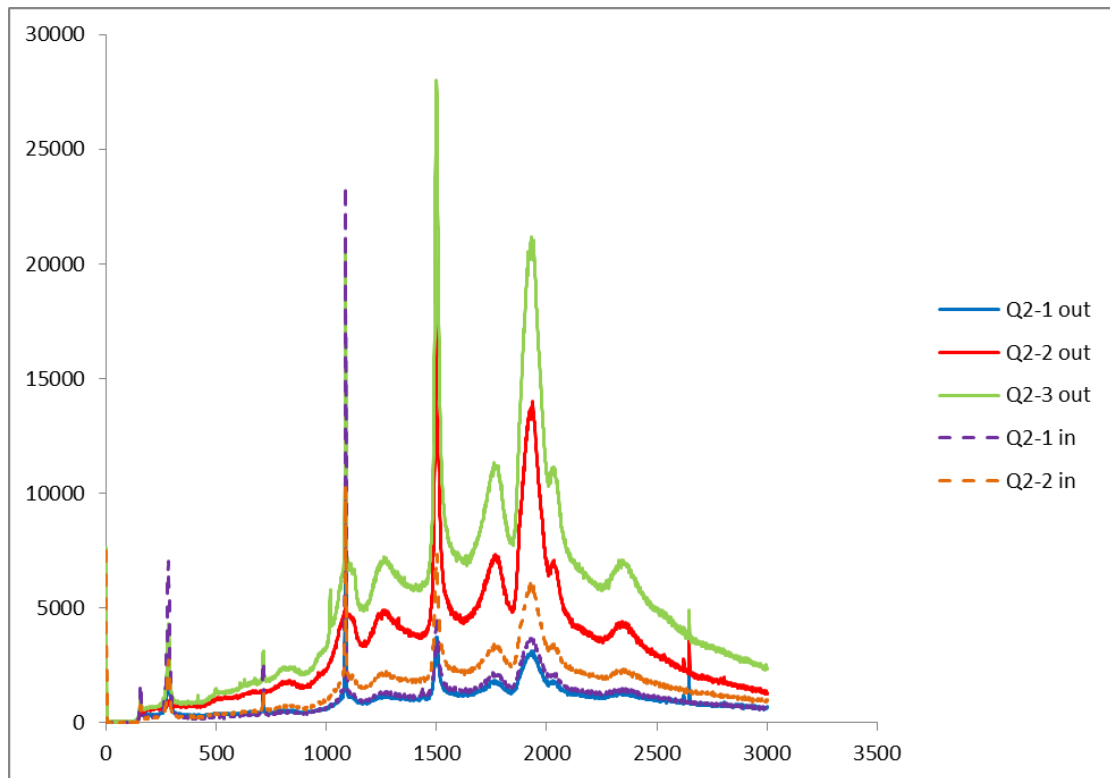
Σχήμα Β.13γ: Φάσματα Raman που αλεικονίζονται τον ασβέστη Q1₁₀₅₀.



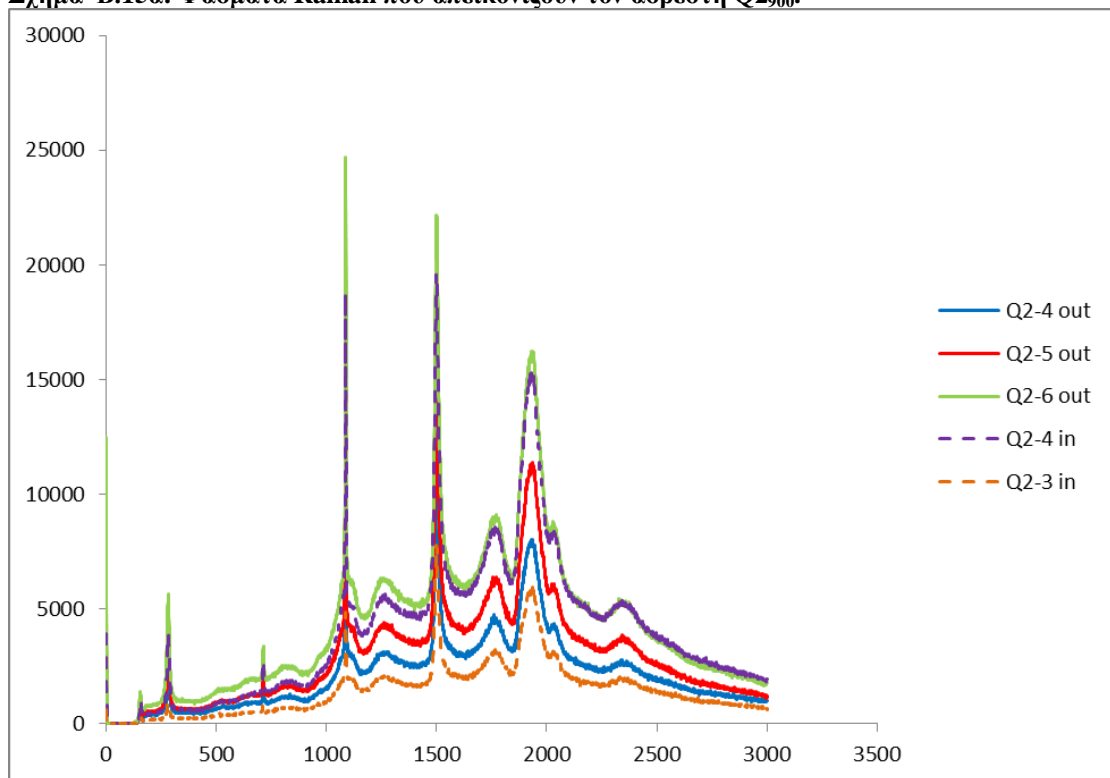
Σχήμα Β.14α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₁₂₀₀.



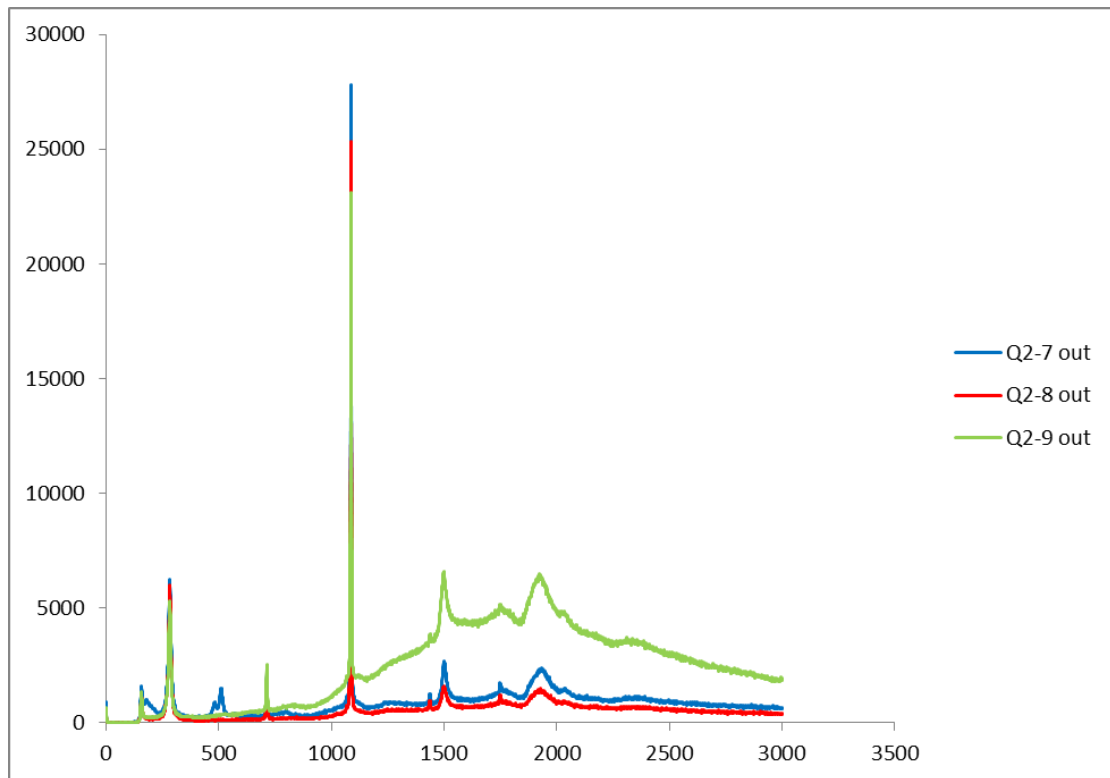
Σχήμα Β.14β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q1₁₂₀₀.



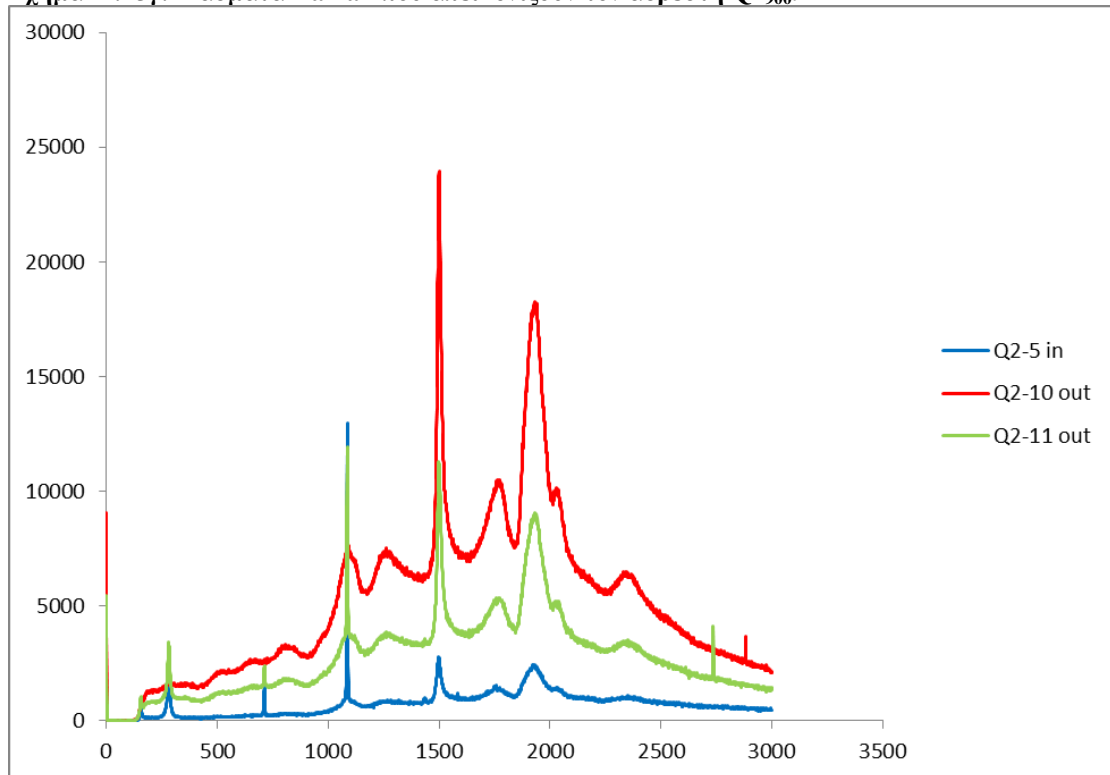
Σχήμα Β.15α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₉₀₀.



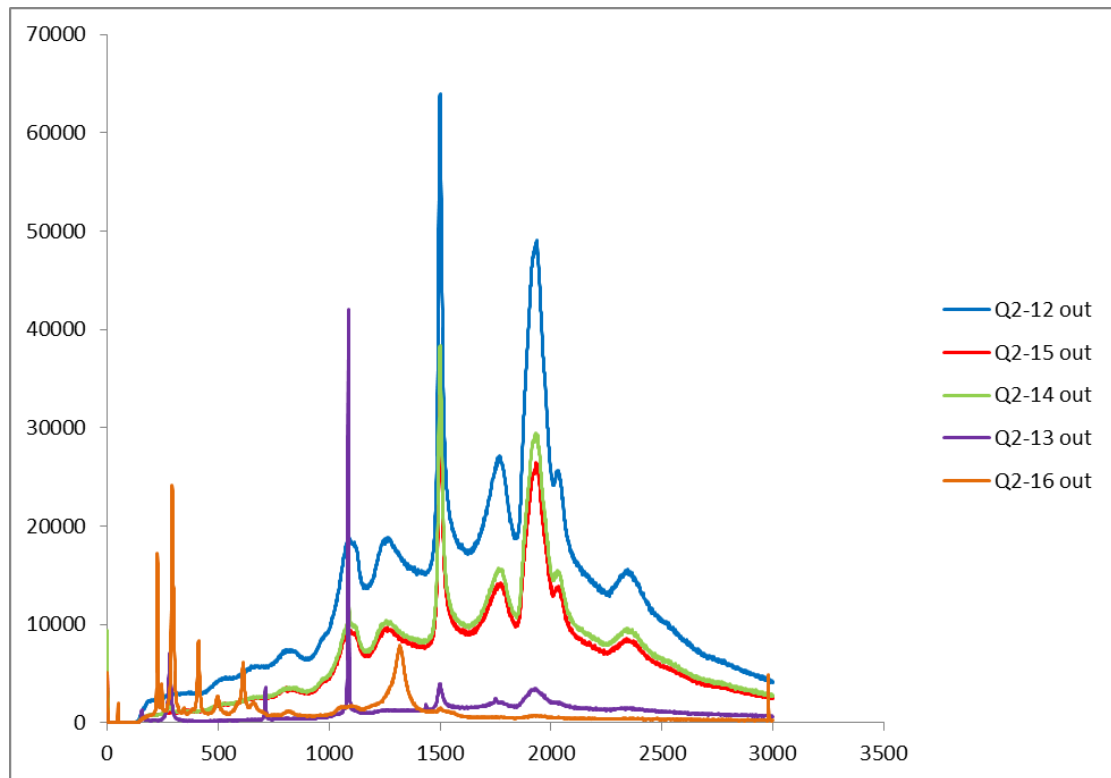
Σχήμα Β.15β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₉₀₀.



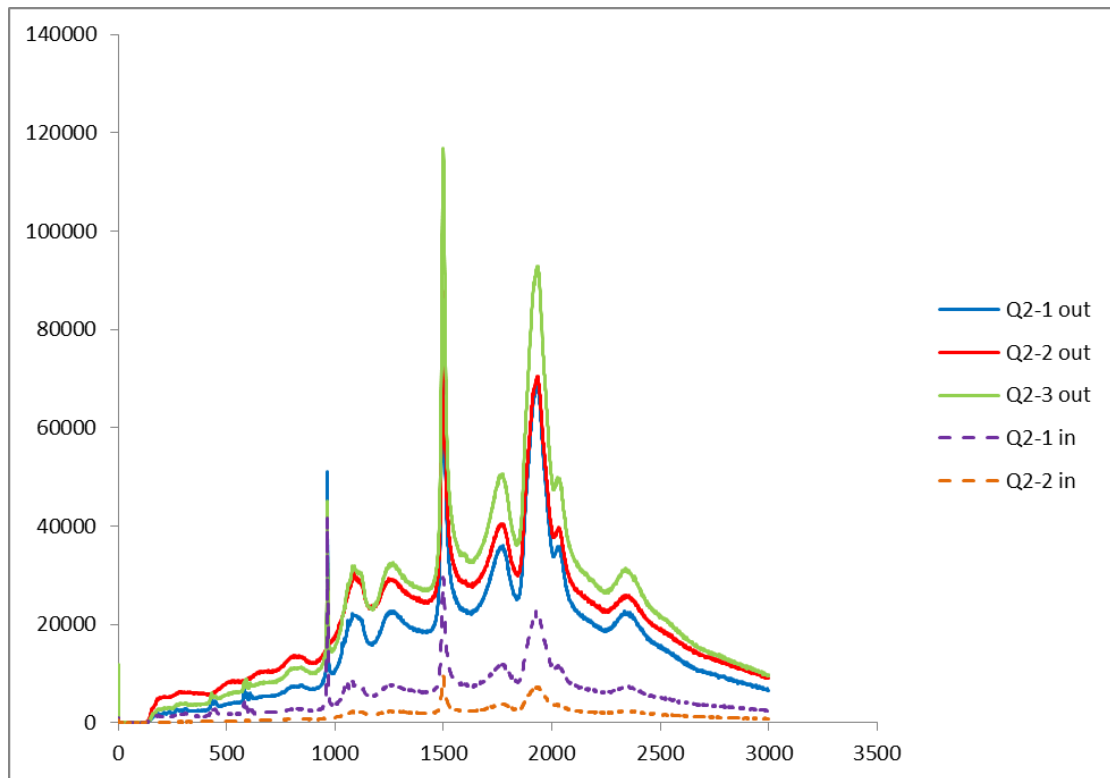
Σχήμα Β.15γ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₉₀₀.



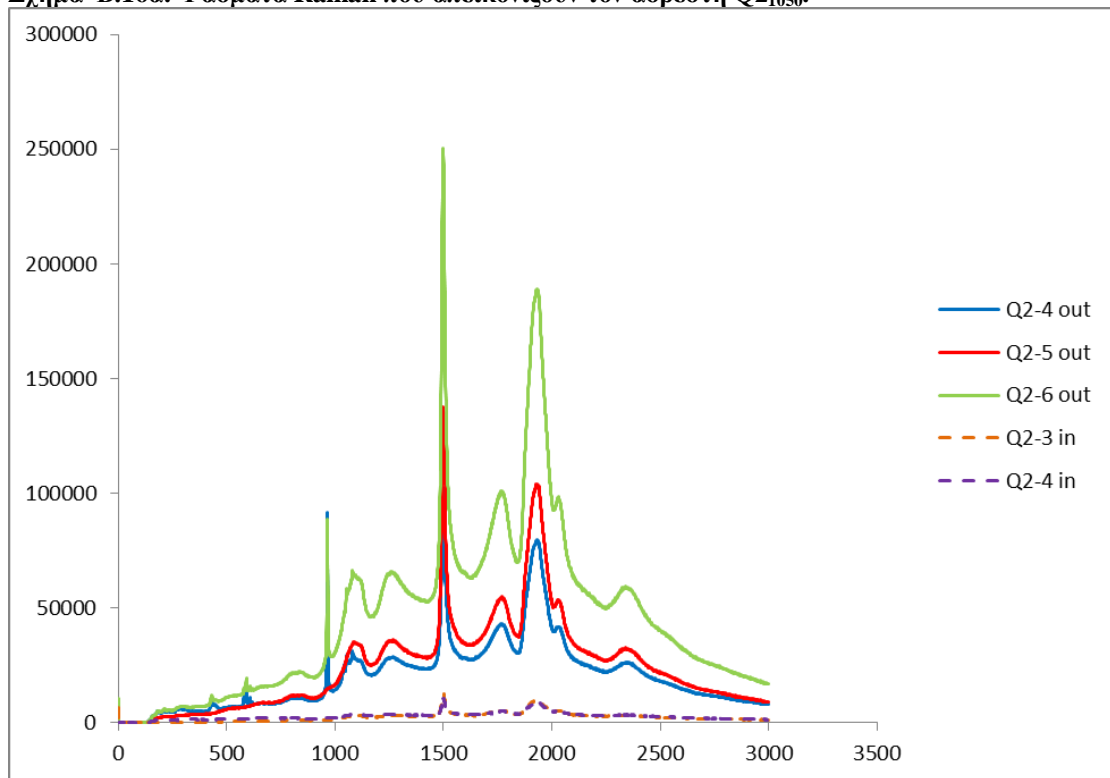
Σχήμα Β.15δ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₉₀₀.



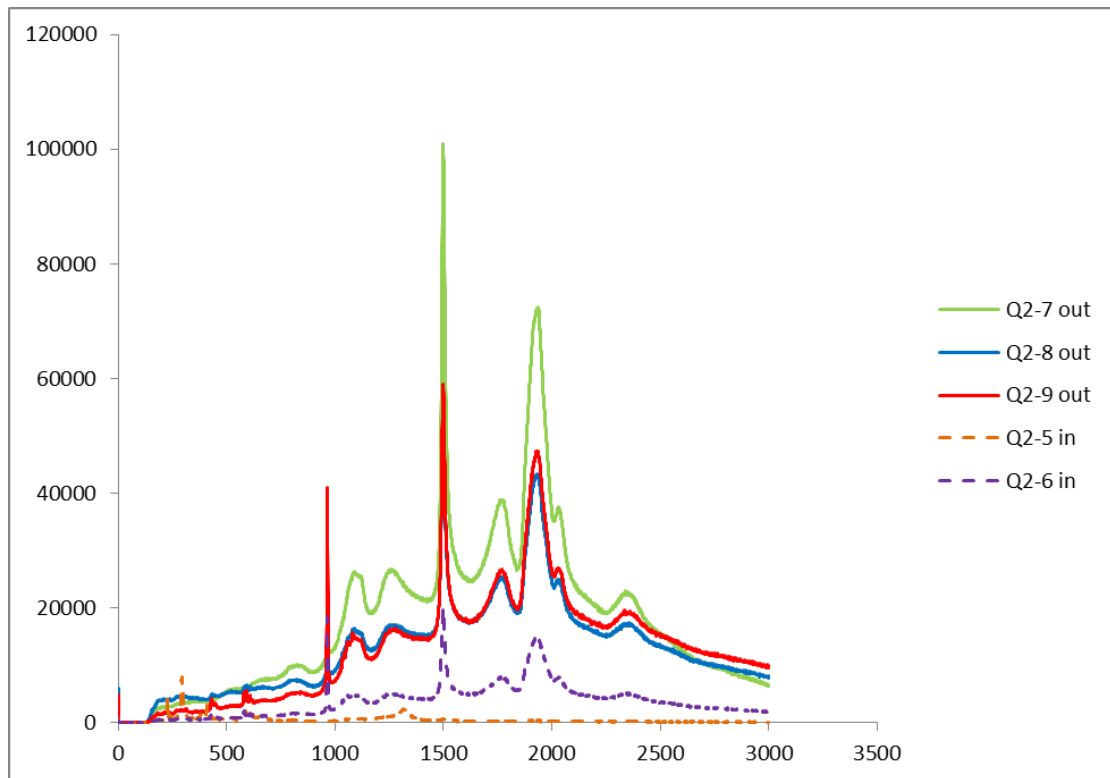
Σχήμα Β.15δ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₉₀₀.



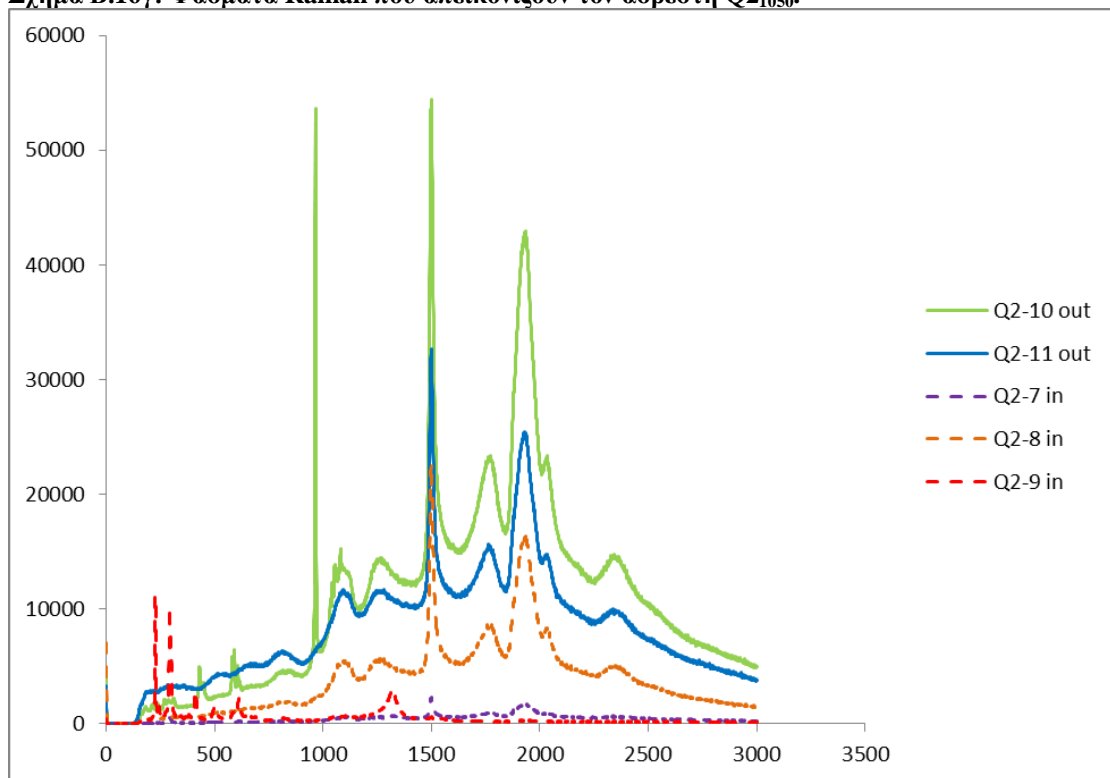
Σχήμα Β.16α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₀₅₀.



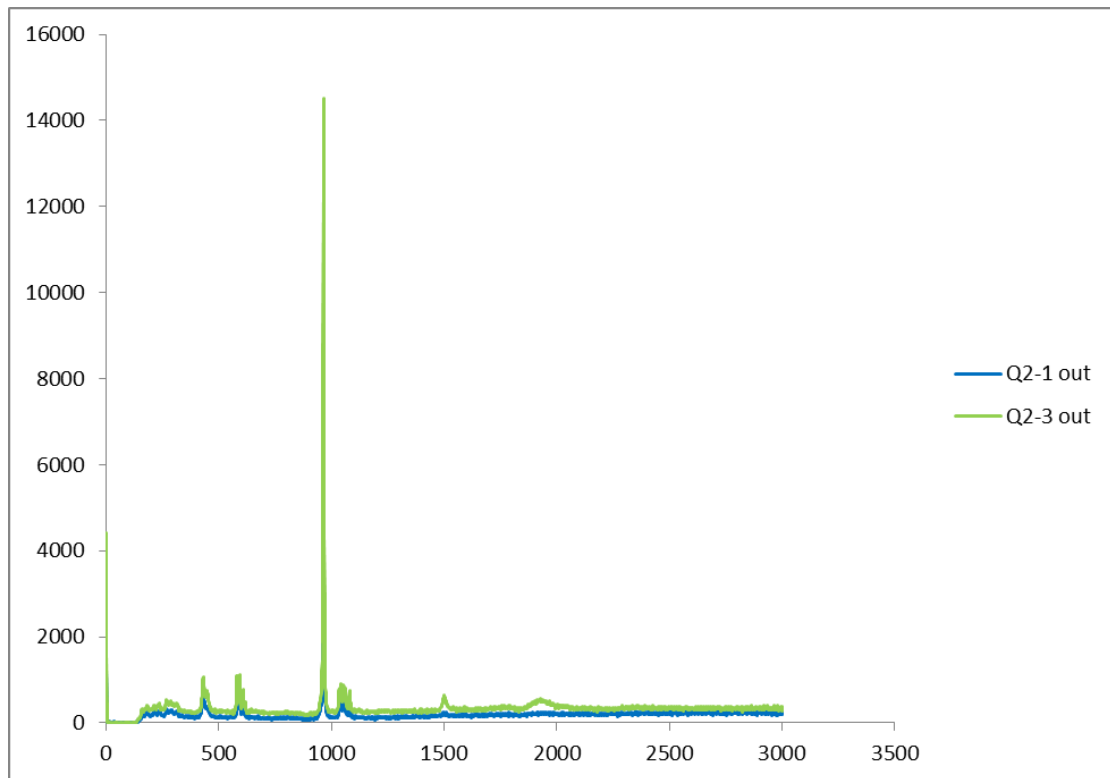
Σχήμα Β.16β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₀₅₀.



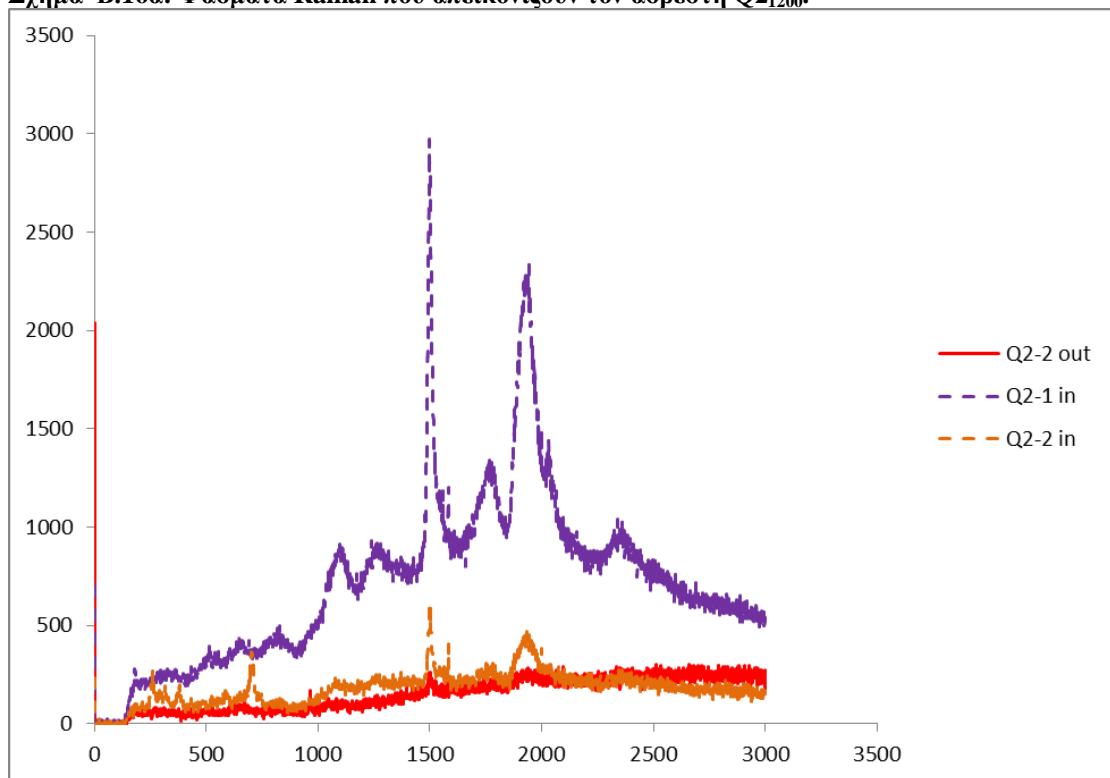
Σχήμα Β.16γ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₀₅₀.



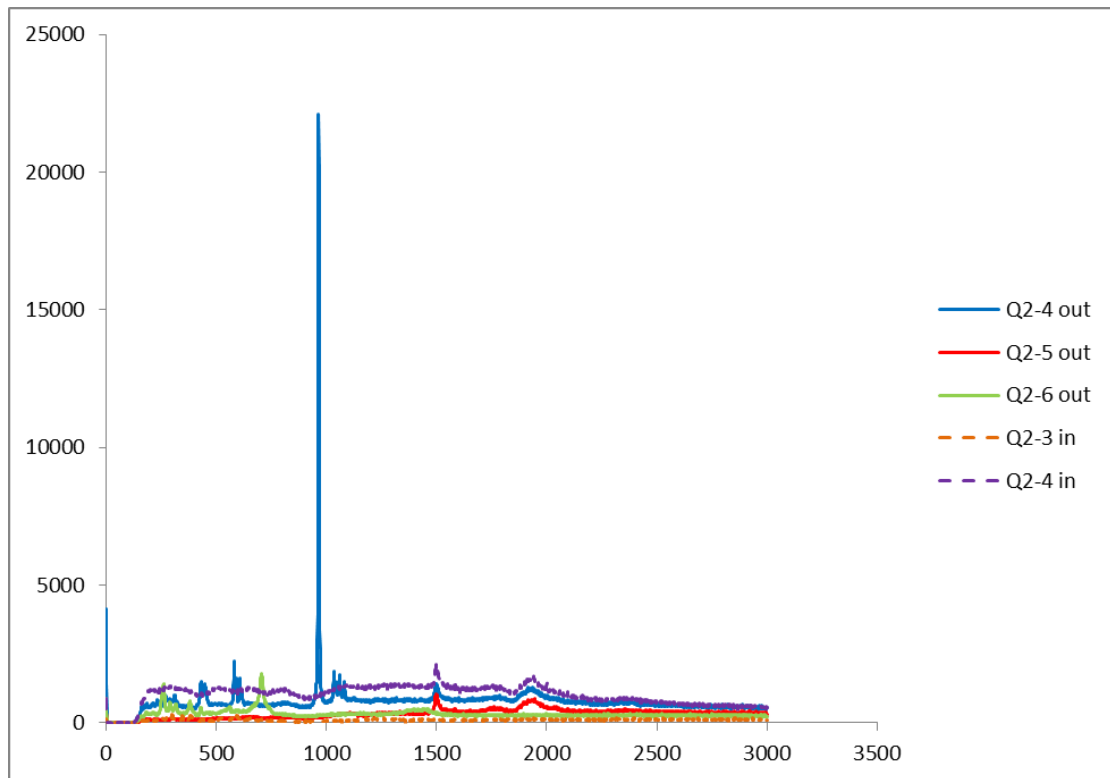
Σχήμα Β.16δ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₀₅₀.



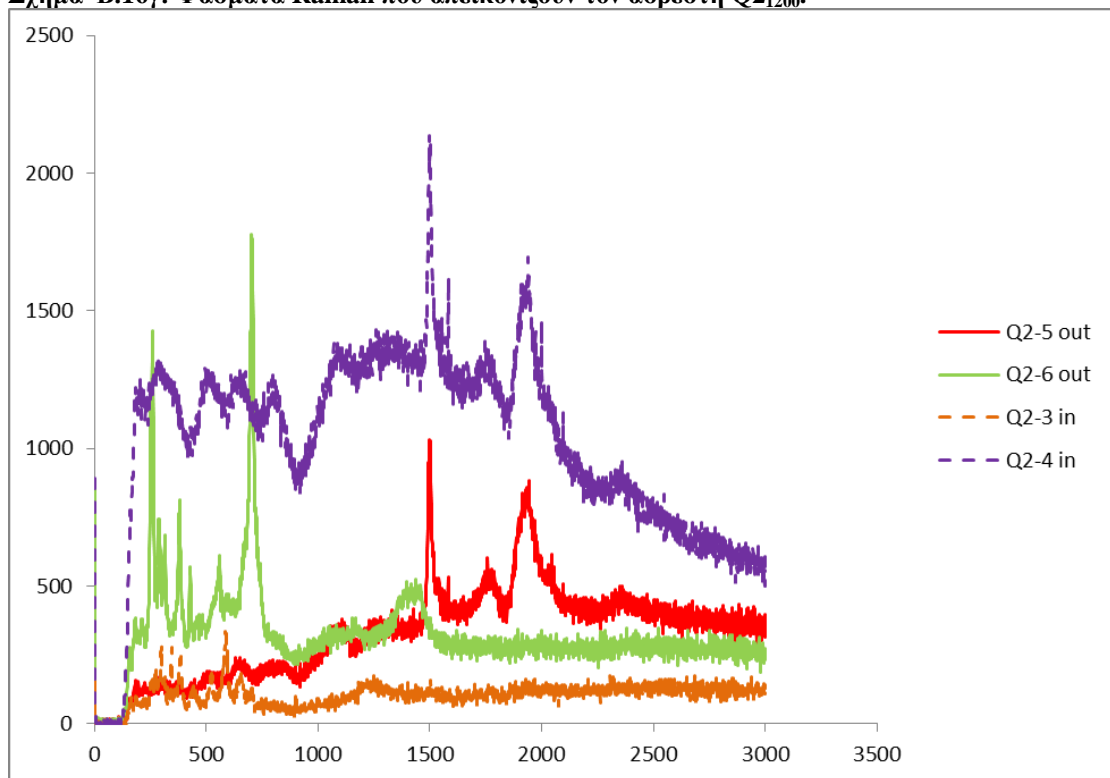
Σχήμα Β.16α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q21200.



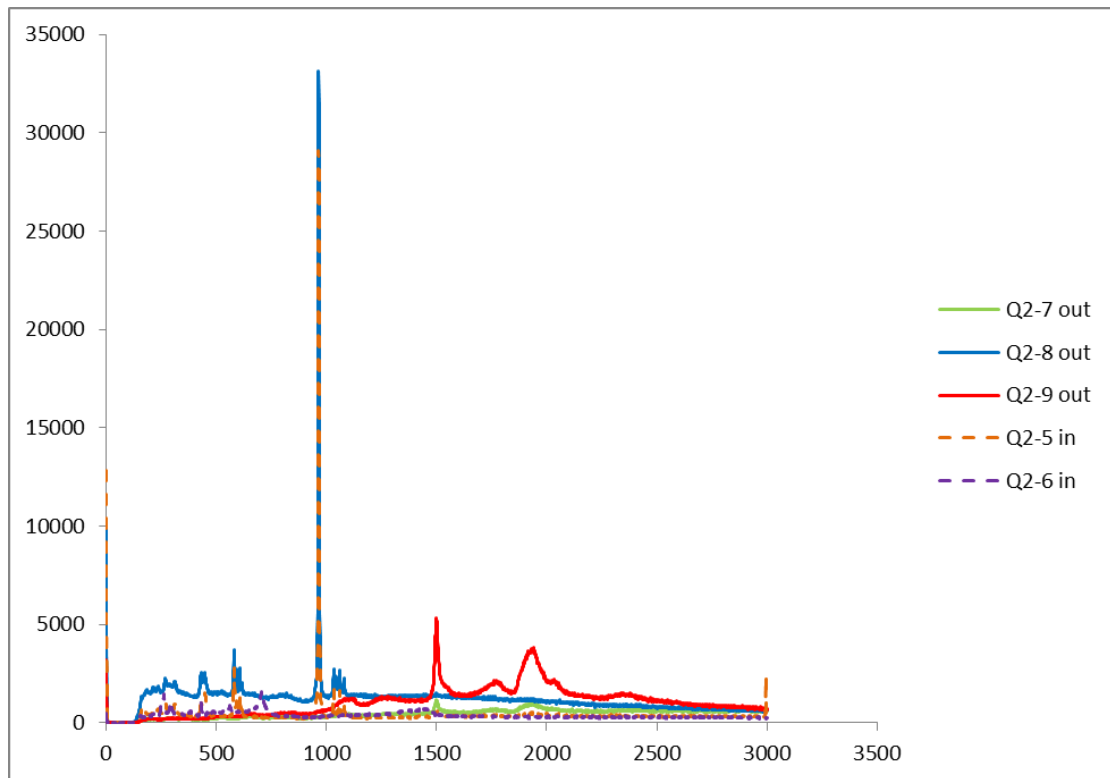
Σχήμα Β.16β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q21200.



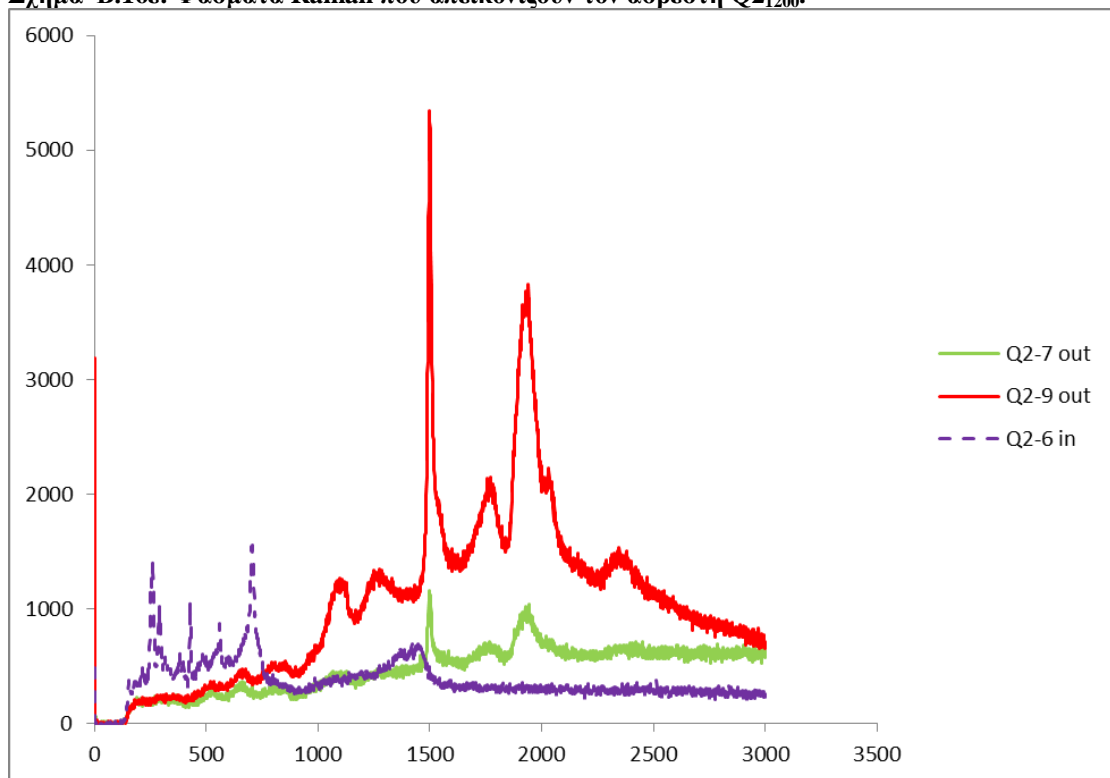
Σχήμα Β.16γ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₂₀₀.



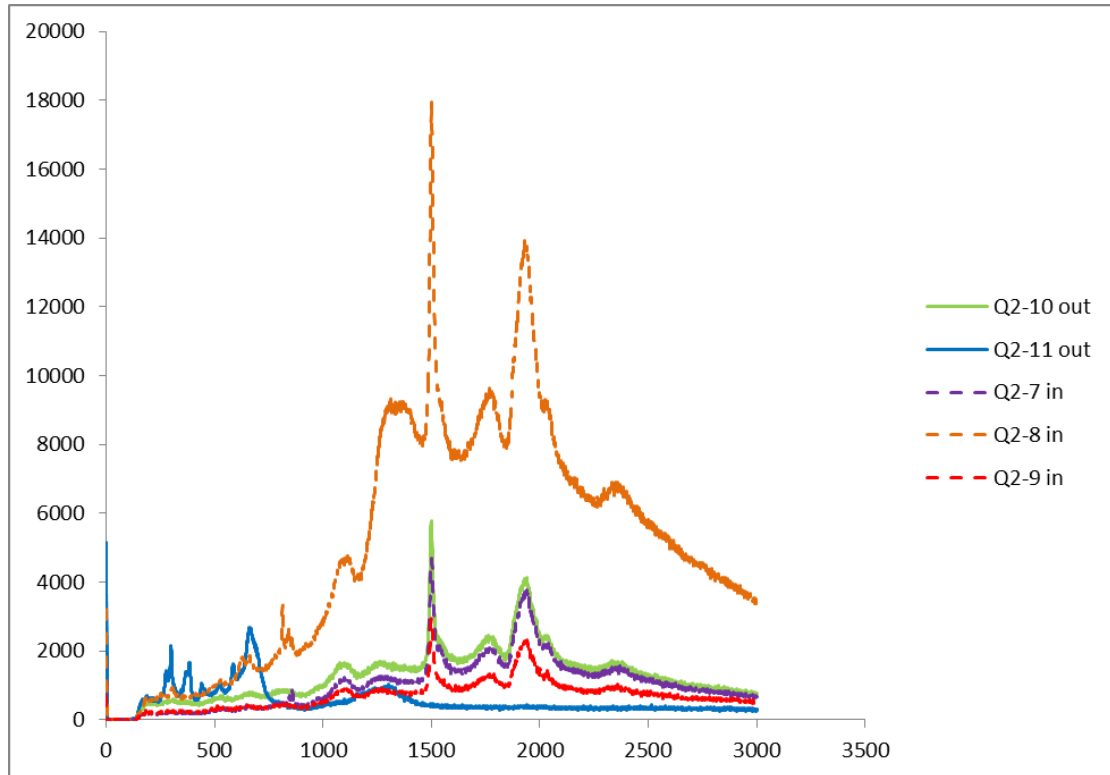
Σχήμα Β.16δ: Φάσματα Raman Q2-5 out, Q2-6, Q2-3 in και Q2-4 in που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₂₀₀.



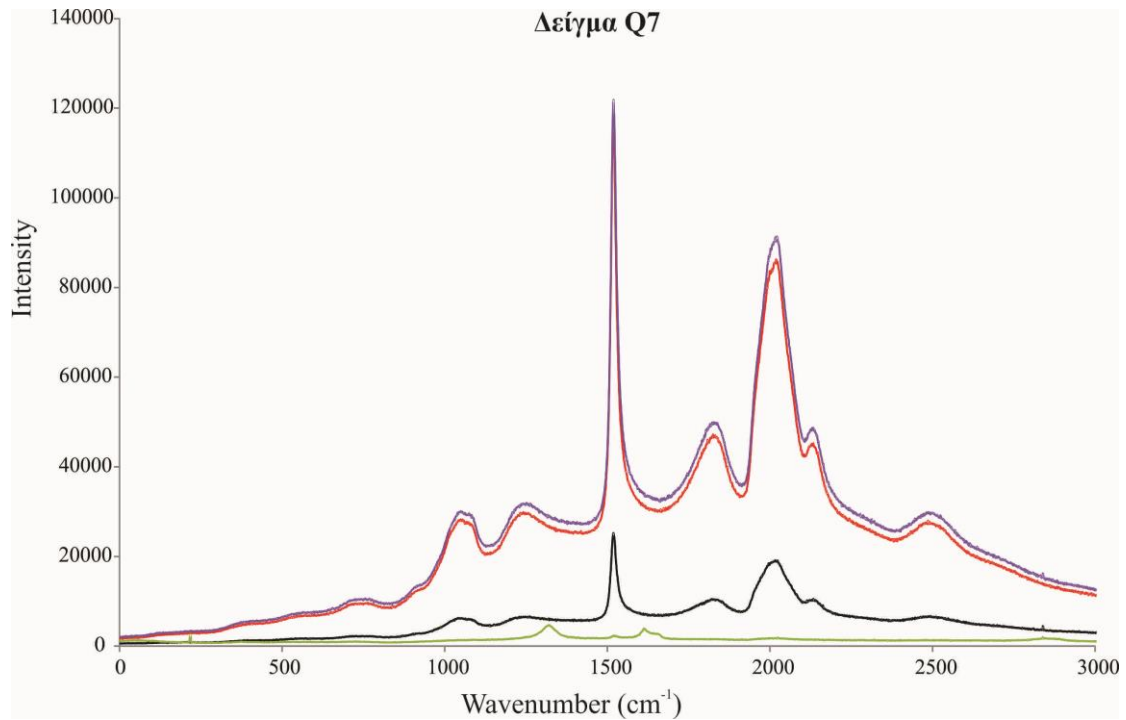
Σχήμα Β.16ε: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₂₀₀.



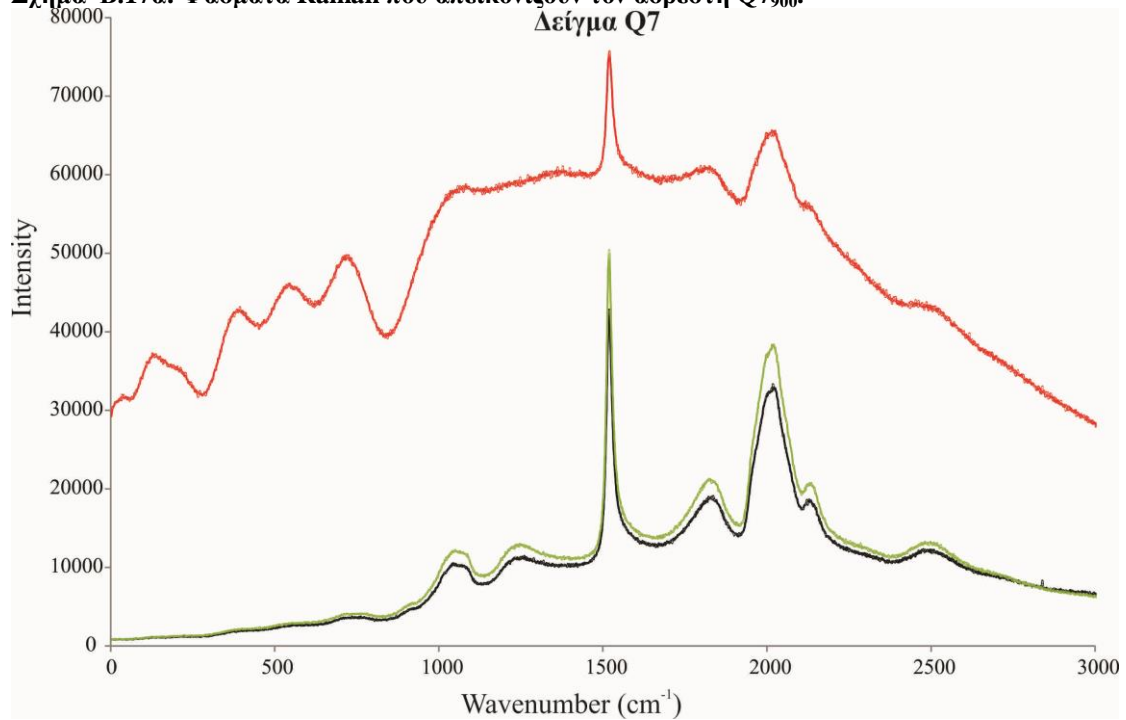
Σχήμα Β.16στ: Φάσματα Raman Q2-7 out, Q2-9 out και Q2-6 in που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₂₀₀.



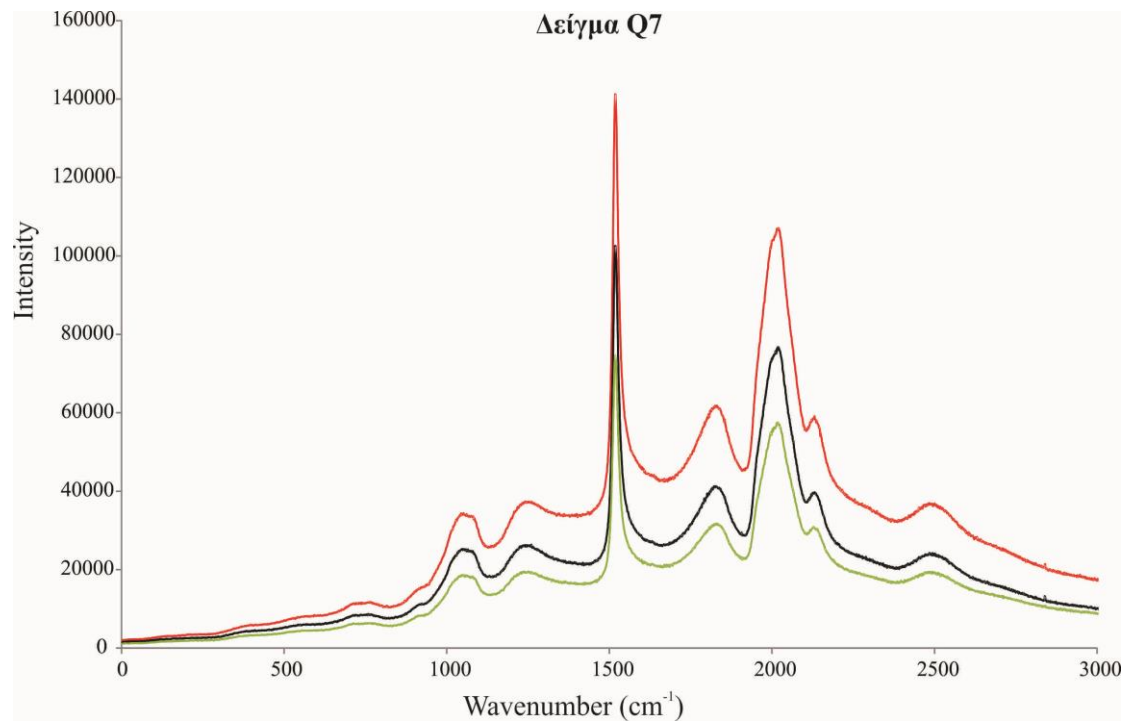
Σχήμα Β.16ζ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q2₁₂₀₀.



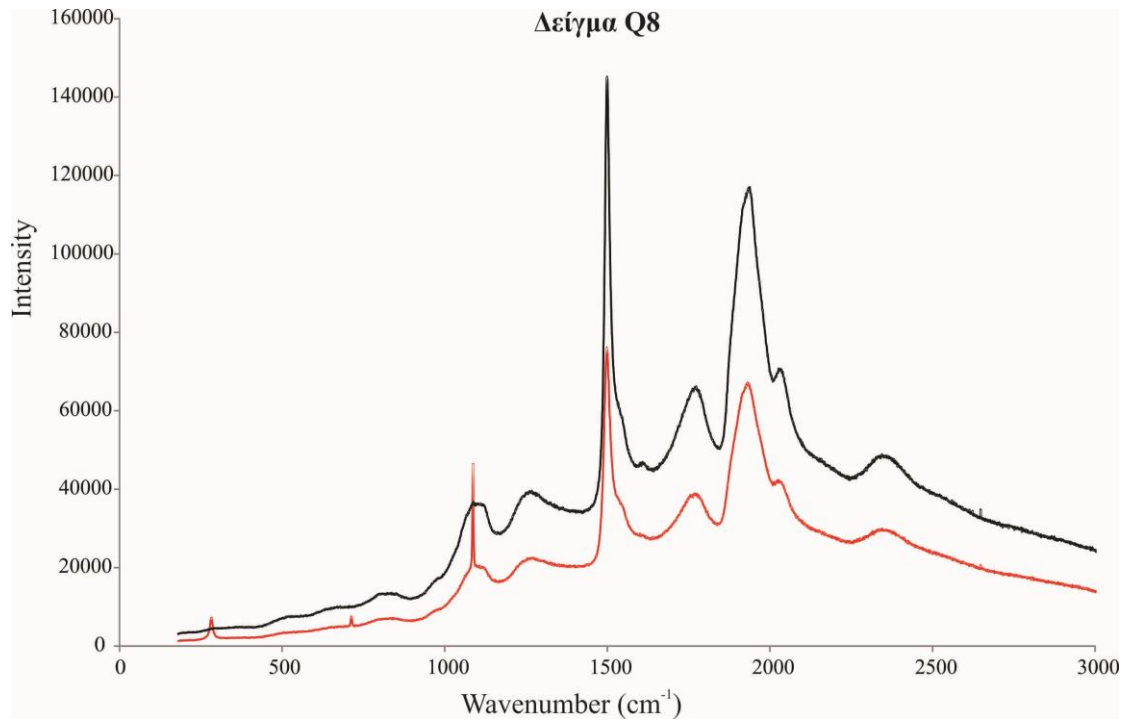
Σχήμα Β.17α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q7₉₀₀.



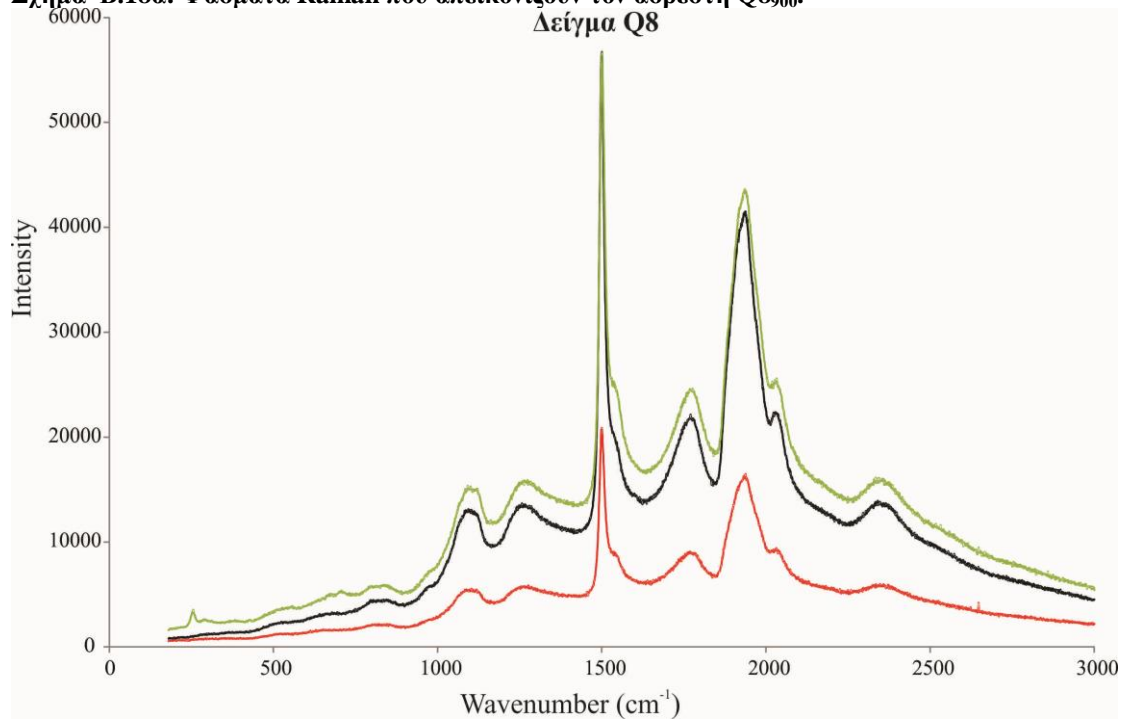
Σχήμα Β.17β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q7₁₀₅₀.



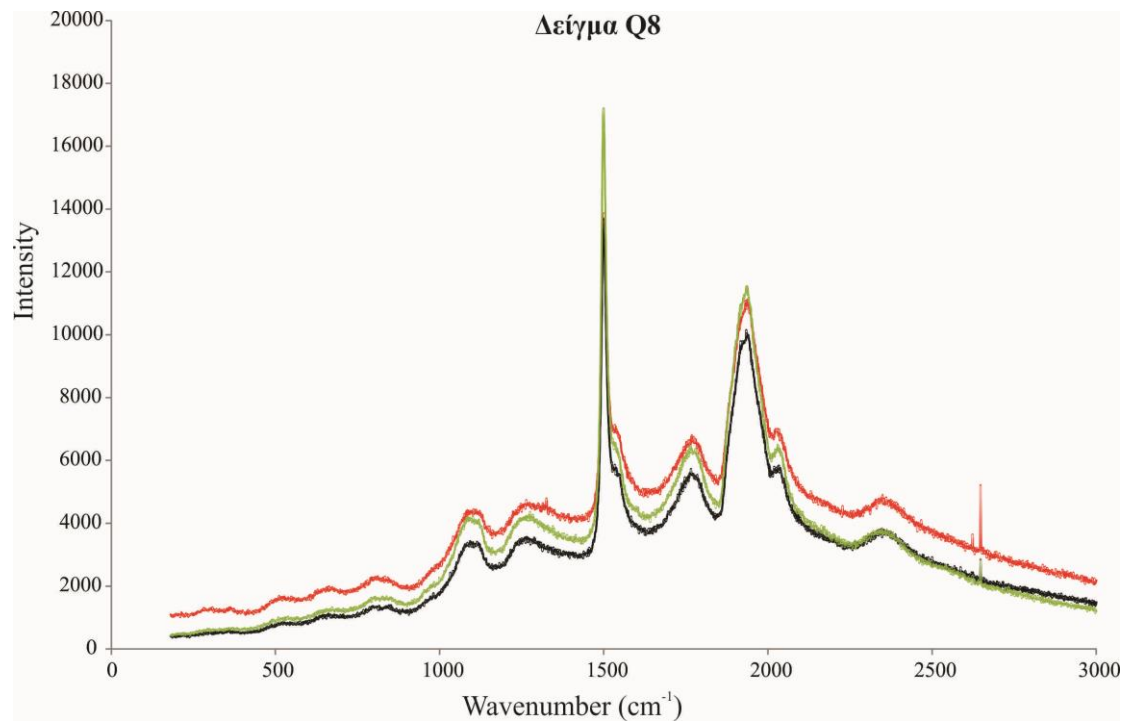
Σχήμα Β.17γ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q7₁₂₀₀.



Σχήμα Β.18α: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q8₉₀₀.



Σχήμα Β.18β: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q8₁₀₅₀.



Σχήμα Β.18γ: Φάσματα Raman που απεικονίζουν τον ασβέστη Q8₁₂₀₀.

Παράρτημα Γ

ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ

ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Ολικός όγκος και ολική επιφάνεια πόρων

Ο ολικός όγκος πόρων (V_{tot}) ισούται με το σύνολο του όγκου του εισερχόνου υδραργύρου στη μέγιστη προσδιορισθείσα πίεση. Η ολική επιφάνεια πόρων (S) υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$S = \frac{1}{\gamma \cos \theta} \cdot \int_0^{V_{tot}} p dV$$

Η ολική επιφάνεια πόρων είναι η επιφάνεια πάνω από την καμπύλη διείσδυσης και γι' αυτό είναι ανεξάρτητη από το γεωμετρικό σχήμα του πόρου (Rootare & Prenzlou 1967).

Μέση και ενδιάμεση διάμετρος πόρων

Η μέση διάμετρος πόρων (d_{mean}) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$d_{mean} = 4 \cdot \frac{V_{tot}}{S},$$

βασιζόμενοι στην υπόθεση ότι το κυλινδρικό σχήμα των πόρων ανοίγει στο τέλος (Emmett & Dewitt 1943).

Η ενδιάμεση διάμετρος των πόρων (d_{median}) είναι εκείνη η διάμετρος πόρων κατά την οποία το 50% του ολικού εισερχόμενου όγκου του υδραργύρου διεισδύει μέσα στο δείγμα (Dees & Polderman 1981). Σε γενικές γραμμές, η μέση διάμετρος, σε αντίθεση με την ενδιάμεση, απευθύνεται στα μικρότερα μεγέθη πόρων.

Χωρική κατανομή μεγέθους πόρων

Η χωρική κατανομή μεγέθους πόρων καθορίζεται ως ο όγκος του πόρου ανά μονάδα διαστήματος της διαμέτρου του πόρου (d) και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (Ritter & Drake 1945).

$$D_v(d) = \frac{p}{d} \cdot \frac{dV}{dp}$$

Η χωρική κατανομή του μεγέθους των πόρων βασίζεται στο μοντέλο των κυλινδρικών πόρων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Πίνακας Γ.1: Ποροσιμετρία υδραργύρου.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
Όγκος πόρων	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ποκνότητα (g/cc)	4.125	4.288	4.822	3.611	3.614	3.589	3.684	4.447	3.556	3.834	4.767
Ειδική επιφάνεια	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.: Δεν προσδιορίστηκε.											

**ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
ΑΖΩΤΟΥ**

Θεωρία BET

Κατά τη διάρκεια της προσροφήσεως, καλύπτονται αρχικά οι ενεργές θέσεις πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Οι θέσεις αυτές βρίσκονται σε μικρούς πόρους (εάν υπάρχουν), όπου το δυναμικό πεδίο είναι μεγαλύτερο. Συνεπώς αναμένεται ότι, σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, οι λιγότερο ενεργές θέσεις θα παραμένουν κενές. Αυτό σημαίνει ότι, ο μέσος χρόνος παραμονής των μορίων της προσροφημένης ουσίας στις ενεργές θέσεις του προσροφητή είναι μεγαλύτερος, από ότι στις μη ενεργές. Στη συνέχεια, καθώς η επιφάνεια καλύπτεται προοδευτικά από μόρια της προσροφημένης ουσίας, η πιθανότητα ενός μορίου του αερίου να «κτυπήσει» την επιφάνεια και να προσροφηθεί, αυξάνει, λόγω των ήδη προσροφημένων μορίων. Είναι φανερό λοιπόν ότι, πριν την πλήρη επιφανειακή κάλυψη, έχει αρχίσει ο σχηματισμός της δεύτερης ή και υψηλότερων στοιβάδων. Στην πραγματικότητα, δεν υπάρχει πίεση στην οποία η επιφάνεια καλύπτεται πλήρως από μία μόνο στοιβάδα. Η αποτελεσματικότητα της θεωρίας των BET είναι ότι μπορεί, πειραματικά, να υπολογίσει τον αριθμό των μορίων σε μία στοιβάδα.

Οι Brunauer, Emmett και Teller (1938) επέκτειναν την κινητική θεωρία του Langmuir στην πολυστοιβαδική προσρόφηση θεωρώντας, για κάθε φάση, την ύπαρξη δυναμικής ισορροπίας μεταξύ ατμού και συμπυκνώματος και υποθέτοντας ότι:

- α) Σε όλες τις στοιβάδες, εκτός της πρώτης, η ενέργεια προσροφήσεως είναι ίση με τη μοριακή ενέργεια υγροποίησης ($q_i = q_L$).
- β) Σε όλες τις στοιβάδες, εκτός της πρώτης, οι συνθήκες συμπυκνώσεως - εξατμίσεως είναι ιδανικές, δηλαδή : $v_1 = v_2 = \dots = v_i$ και $a_1 = a_2 = \dots = a_i$.
- γ) Το αέριο συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και ο αριθμός των στοιβάδων γίνεται άπειρος, όταν η πίεση γίνει ίση με την τάση ατμών.

Βάσει των παραδοχών αυτών, οι Brunauer et al. (1938) κατέληξαν στην εξίσωση BET

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left(1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)}$$

(5.3)

η οποία μπορεί να γραφτεί και υπό τη μορφή :

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{p}{p_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (5.4)$$

Η γραφική παράσταση της ποσότητας n/n_m συναρτήσεως του p/p_0 παρέχει ευθεία γραμμή (για συγκεκριμένη περιοχή σχετικών πιέσεων), με κλίση $a=(C-1)/n_m C$ και τεταγμένη επί την αρχή $b=1/n_m C$. Από τις τιμές των a και b μπορούν να προσδιορισθούν, τόσο η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας, n_m , σε moles προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο στερεού, και η ειδική επιφάνεια, όσο και η σταθερά C . Αυστηρά, η C ορίζεται ως εξής :

$$C = \frac{\alpha_1 V_2}{\alpha_2 V_1} e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (5.5)$$

στην πράξη όμως, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (5.6)$$

όπου $(q_1 - q_L)$ είναι η καθαρή ενέργεια προσροφήσεως. Η σταθερά αυτή αποτελεί μέτρο της προσροφητικότητας, για συγκεκριμένο σύστημα προσροφητή-προσροφημένης ουσίας

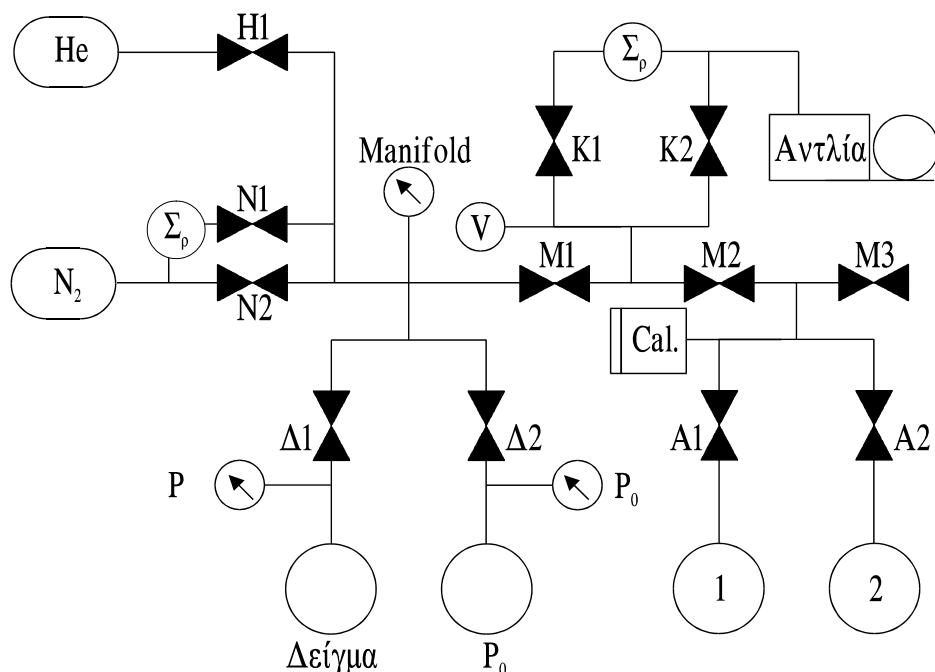
Το μοντέλο BET προϋποθέτει ότι όλες οι θέσεις προσροφήσεως στην επιφάνεια είναι ενεργειακά ιδανικές, ότι δηλαδή είναι ισότιμες ενεργειακά και ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των προσροφημένων μορίων μεταξύ γειτονικών θέσεων. Η υπόθεση αυτή όμως έρχεται σε αντίθεση με τα νεότερα θεωρητικά και πειραματικά δεδομένα - καμπύλες ενέργειας προσροφήσεως σε σχέση με το προσροφημένο ποσό. Για το λόγο αυτό, η εξίσωση BET αποτυγχάνει να αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα σε χαμηλές σχετικές πιέσεις.

Επίσης το μοντέλο BET επικεντρώνεται στις δυνάμεις μεταξύ των μορίων του προσροφητή και της προσροφημένης ουσίας (κάθετες αλληλεπιδράσεις), αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της προσροφημένης ουσίας στην ίδια στοιβάδα (οριζόντιες αλληλεπιδράσεις). Οι οριζόντιες αλληλεπιδράσεις όμως, είναι αρκετά υπολογίσιμες, όταν η στοιβάδα έχει σχεδόν συμπληρωθεί. Έχει επίσης διευκρινιστεί ότι τα μόρια των στοιβάδων, εκτός της πρώτης, δε μπορούν να

θεωρηθούν ισοδύναμα. Τέλος, το μοντέλο BET δε μπορεί να εφαρμοστεί σε υπερκρίσιμες συνθήκες, όπου εμπίπτει στ' αυτό του Langmuir.

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας καθώς και άλλων χαρακτηριστικών μεγεθών (π.χ. συνολικός όγκος πόρων, κατανομή μεγέθους πόρων κλπ) της πορώδους δομής των υλικών χρησιμοποιήθηκε ποροσιμετρία N₂ σε θερμοκρασία 77 K. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome τύπου Autosorb-1, με αναβάθμιση MP/Kr (Σχήμα Γ.1). Η συγκεκριμένη αναβάθμιση περιλαμβάνει περιστροφική αντλία λαδιού (Edwards E2M5) σε συνδυασμό με μοριακή αντλία (turbo molecular - Edwards EXC 300) καθώς και δύο επιπλέον απόλυτα πιεσόμετρα υψηλής ευαισθησίας (εύρος 0-10 torr) που βρίσκονται τοποθετημένα, από ένα, στο χώρο του δείγματος και στο χώρο προετοιμασίας δόσης (manifold). Με τον παραπάνω πρόσθετο εξοπλισμό μπορούν να επιτευχθούν μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς λόγους P/P₀ (~1*10⁻⁵), που απαιτούνται συνήθως για τη μελέτη μικροπορωδών υλικών.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικώς την τοποθέτηση των δειγμάτων σε κατάλληλες υάλινες κυψελίδες και στη συνέχεια την απαέρωσή τους στους αντίστοιχους σταθμούς, υπό υψηλό κενό (10⁻⁵ torr) και θερμοκρασία 350 °C για 24-48 ώρες. Η θερμοκρασία απαέρωσης των 350 °C επιλέχθηκε για δύο βασικούς λόγους: α) είναι το όριο ασφαλείας των θερμαντικών μανδύων του οργάνου για συνεχή λειτουργία και β) πάνω από τους 400 °C παρατηρείται μερική απαργιλίωση του δικτύου και μια μετακίνηση των Al προς τις εξωτερικές θέσεις του κρυστάλλου.



Σχήμα Γ.1: Ποροσίμετρο αερίων Autosorb-1. H-He, N-N₂, Δ-Δείγμα, M-Manifold (Κεντρικό τμήμα συσκευής), Cal.-Calibration (Χώρος ογκομετρήσεως), A-Απαέρωση, Σ_p-Ρυθμιστική στρόφιγγα, V-Μετρητής κενού (Pirani), P-Μέτρηση πίεσεως, P₀-Μέτρηση τάσεως ατμών.

Η απαιτούμενη μάζα δείγματος, για την πραγματοποίηση ακριβούς ανάλυσης, καθορίζεται από την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια (m²/gr), και την αναλυτική ικανότητα του οργάνου (>1.0 m²). Η διαδικασία εκτελέσεως των πειραμάτων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη, αφού καθοριστούν πρώτα τρεις κύριοι παράμετροι: α) τα επιθυμητά πειραματικά σημεία ισορροπίας P/P₀, β) ο χρόνος ισορροπίας (εύρος 0-99 min) που μπορεί να είναι διαφορετικός για κάθε σημείο και γ) το όριο ανοχής (όπως προκύπτει από σχετικούς πίνακες του οργάνου), δηλαδή το πόσο κοντά επιτρέπεται να είναι τελικά οι πραγματικές τιμές του P/P₀ σε σχέση με τις επιθυμητές.

Η μέτρηση σε ένα συγκεκριμένο σημείο P/P₀ πραγματοποιείται ως εξής: αρχικώς μετρείται η πίεση P στο χώρο του δείγματος και ακολούθως η πίεση στον χώρο δόσης (manifold) αυξάνεται σε μια τέτοια τιμή έτσι ώστε όταν η βαλβίδα Δ1 ανοίξει η σχετική πίεση στο χώρο του δείγματος να γίνει ίση με την επιθυμητή τιμή P/P₀ συν το άνω όριο ανοχής που έχει καθοριστεί για το συγκεκριμένο σημείο, με την προϋπόθεση ότι δεν συμβαίνει ρόφηση. Για παράδειγμα, αν έχει οριστεί σημείο μέτρησης σε P/P₀ = 0.1 με εύρος ανοχής ίσο με 0.001-0.003 τότε η πίεση στο manifold θα ρυθμιστεί σε τέτοιο επίπεδο ώστε μετά την εκτόνωση στο χώρο του δείγματος και υποθέτοντας ότι δεν πραγματοποιείται ρόφηση, η σχετική πίεση να λάβει την τιμή 0.103.

Όταν η πίεση στο manifold φθάσει στο καθορισμένο επίπεδο, ανοίγει η βαλβίδα Δ1 για οχτώ δευτερόλεπτα επιτρέποντας το δείγμα να προσροφήσει από το συνδυασμένο όγκο δείγματος – manifold. Στην συνέχεια ο χώρος του δείγματος απομονώνεται και μετράται η πίεση του μετά από δεκαπέντε δευτερόλεπτα. Αν η σχετική πίεση έχει πέσει κάτω από την καθορισμένη τιμή ανοχής (για παράδειγμα κάτω από $0.1 - 0.003 = 0.097$, σε σχέση με το προαναφερόμενο παράδειγμα) τότε προγραμματίζεται νέα δόση στο manifold με βάση τα παραπάνω. Σε αντίθετη περίπτωση, και αφού παρέλθει ένα λεπτό, η συσκευή περνάει σε κατάσταση ελέγχου ισορροπίας. Κατά τον έλεγχο ισορροπίας η πίεση στο χώρο του δείγματος μετράται ανά έξι δευτερόλεπτα. Τα κριτήρια ισορροπίας είναι αφενός η σχετική πίεση να μην πέσει κάτω από την προκαθορισμένη τιμή μείον το κάτω όριο ανοχής ($0.1 - 0.001 = 0.099$ για το συγκεκριμένο παράδειγμα) και αφετέρου η μεταβολή της πίεσης να είναι μικρότερη από 0.0008 atm για το χρόνο ισορροπίας που έχει καθοριστεί.

Αν δεν ικανοποιείται κάποια από τις παραπάνω συνθήκες επαναπρογραμματίζεται νέα δόση. Σε αντίθετη περίπτωση το δείγμα θεωρείται ισορροπημένο και το όργανο προχωράει για τον προσδιορισμό του επόμενου σημείου της ισοθέρμου. Η συνολικώς ροφημένη ποσότητα για το κάθε σημείο προκύπτει από τη σχέση:

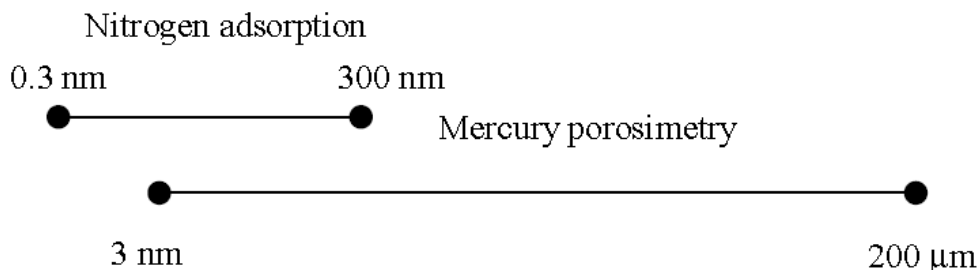
$$n_k^a = \sum_{i=1}^N \Delta n_i^m + \Delta n_k^s \quad \text{B.1}$$

- Όπου n_k^a : Η συνολικώς ροφημένη ποσότητα (mol) για το σημείο k της ισοθέρμου,
 Δn_i^m : Η διαφορά των γραμμομορίων που υπάρχουν στο manifold πριν και μετά την εκτόνωση στο χώρο του δείγματος για την i δόση (mol),
 N : Ο συνολικός αριθμός των δόσεων που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό του k σημείου της ισοθέρμου και
 $\Delta n_k^s = n_{k-1}^s - n_k^s$: Τα γραμμομόρια που υπάρχουν στην αέρια φάση στον χώρο του δείγματος πριν ξεκινήσει η μέτρηση για το σημείο k καθώς και αμέσως μετά από την επίτευξη της ισορροπίας για το συγκεκριμένο σημείο (mol), με $k_0 = 0$.

Αφού προσδιοριστεί πλήρως η ισόθερμος ακολουθεί η επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό παραμέτρων όπως η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων, η κατανομή τους, κλπ. Το ποιες ακριβώς εξισώσεις θα χρησιμοποιηθούν καθορίζεται από το σχήμα της καμπύλης ρόφησης.

Σύγκριση μεθοδολογιών ποροσιμετρίας με προσρόφηση αζώτου και υδραργύρου

Η ανάλυση της δομής των πόρων με ποροσιμετρία υδραργύρου είναι ταχύτερα απ'ότι με προσρόφηση αζώτου. Στις δύο μεθόδους, λαμβάνουν χώρα δύο διαφορετικές φυσικές διεργασίες ενώ και οι δύο μέθοδοι βασίζονται στο εντατικό πεδίο της επιφάνειας, τις τριχοειδείς δυνάμεις και την πίεση. Με την ποροσιμετρία υδραργύρου, πρώτα προσδιορίζονται οι μεγάλοι πόροι ενώ με την προσρόφηση αζώτου, στην προσροφώμενη φάση προσδιορίζονται πρώτα οι μικρότεροι πόροι (Webb & Orr 1997). Το εύρος εφαρμογής της ποροσιμετρίας υδραργύρου υψηλής πίεσης είναι μεγαλύτερο, για πόρους που κυμαίνονται από 3 nm – 14 μm, ενώ το αντίστοιχο για την προσρόφηση αζώτου κυμαίνεται από 0.3 – 300 nm. Αποτέλεσμα του τελευταίου είναι ο προσδιορισμός τέτοιου μεγέθους πόρων με την ποροσιμετρία υδραργύρου, που είναι εκτός εύρου ανιχνευσιμότητας κατά την προσρόφηση αζώτου (Σχ. Γ.2).



Σχήμα Γ.2: Πεδία εφαρμογής ποροσιμετρίας υδραργύρου και προσρόφησης αζώτου με βάση το εύρος προσδιορισμού της διαμέτρου του πόρου.

Με την προσρόφηση αζώτου προσδιορίζονται επαρκώς εκείνοι οι ελάχιστης διαμέτρου πόροι, που βρίσκονται εκτός πεδίου προσδιορισμού από την ποροσιμετρία υδραργύρου. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είναι συγκρίσιμα. Οι παράμετροι σύγκρισης είναι: ολικός όγκος πόρων, χωρική κατανομή μεγέθους πόρων, ειδική επιφάνεια και ολική επιφάνεια πόρων. Η μέθοδος προσρόφησης αζώτου χρησιμοποιείται ευρέως, παρά το ότι το εύρος του μεγέθους των πόρων που μπορεί να προσδιοριστεί, σε σχέση με την ποροσιμετρία υδραργύρου, είναι μικρότερο (Allen 1996).

Οι Milburn et al. (1991) είχαν παρόμοια αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό των τιμών του όγκου των πόρων σε πυριτικά δείγματα και με τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους ποροσιμετρίας. Σύμφωνα με τους Webb & Orr (1997), αν το δείγμα περιέχει πόρους μεγαλύτερους από 300 nm, τότε ο όγκος των πόρων προσδιορίζεται καλύτερα με την ποροσιμετρία υδραργύρου. Σύμφωνα με τους

Conner et al. (1986), οι κατανομές του μεγέθους των πόρων προσδιορίζουν την πορική δομή, δίνοντας παρόμοια αποτελέσματα και με τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους. Οι Stanley-Wood, & Johansson (1978) και Conner et al. (1986) παρήγαγαν τα ίδια σχεδόν αποτελέσματα κατανομής μεγέθους πόρων, εφαρμόζοντας τις δύο μεθόδους σε δείγματα 3-πυριτικού μαγνησίου.

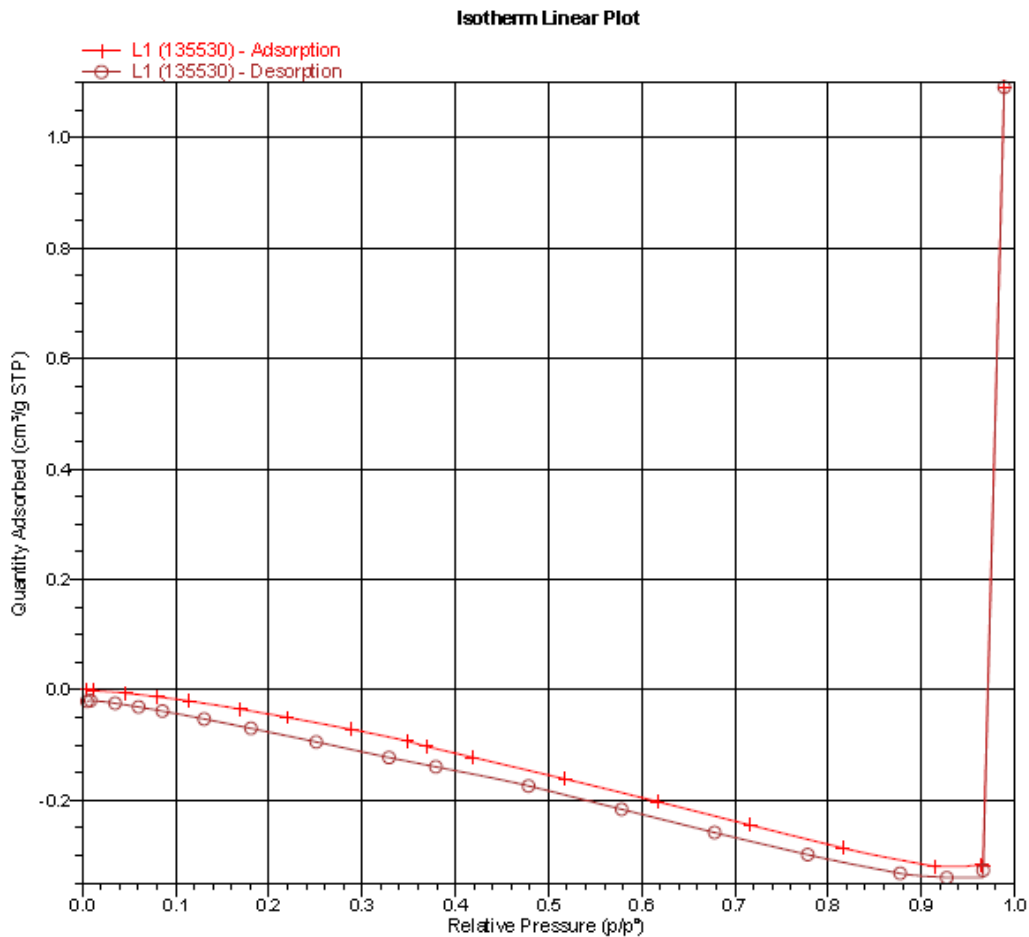
Κατά τους Webb & Orr (1997) οι τιμές της ελεύθερης επιφάνειας πρέπει να συμφωνούν εφαρμόζοντας τις δύο μεθόδους. Αυτό οφείλεται στο ότι οι μικρότερου μεγέθους πόροι έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην ελεύθερη επιφάνεια. Αν το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται από 3 έως 300 nm, τότε οι δύο τεχνικές δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Για πυριτικά δείγματα προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες τιμές ελεύθερης επιφάνειας εφαρμόζοντας τη μέθοδο ποροσιμετρίας υδραργύρου αντί της προσρόφησης αζώτου (Milburn et al. 1991). Αντίστοιχα, οι Mikijelj & Varela (1991) προσδιόρισαν παρόμοια αποτελέσματα ελεύθερης επιφάνειας σε οξείδιο του μαγνησίου και με τις δύο μεθόδους ποροσιμετρίας. Τέλος, σύμφωνα με τους Milburn & Davis (1993), η συσχέτιση της ελεύθερης επιφάνειας για τις δύο τεχνικές είναι πολύ πτωχή, αν τα δείγματα έχουν πολύ χαμηλή τιμή ελεύθερης επιφάνειας.

Στην παρούσα μελέτη, η ειδική επιφάνεια και η κατανομή του μεγέθους των πόρων προσδιορίστηκαν μέσω ισοθέμων απορρόφησης/προσρόφησης αζώτου. Ο υπολογισμός των ισοθέμων έγινε ακολουθώντας τη μέθοδο Barrett–Joyner–Halenda (BJH) και εφαρμόζοντας την εξίσωση Brunauer–Emmett–Teller (BET) επάνω στο βρόχο εκρόφησης (Stathopoulos et al. 1999).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Δείγμα L1:

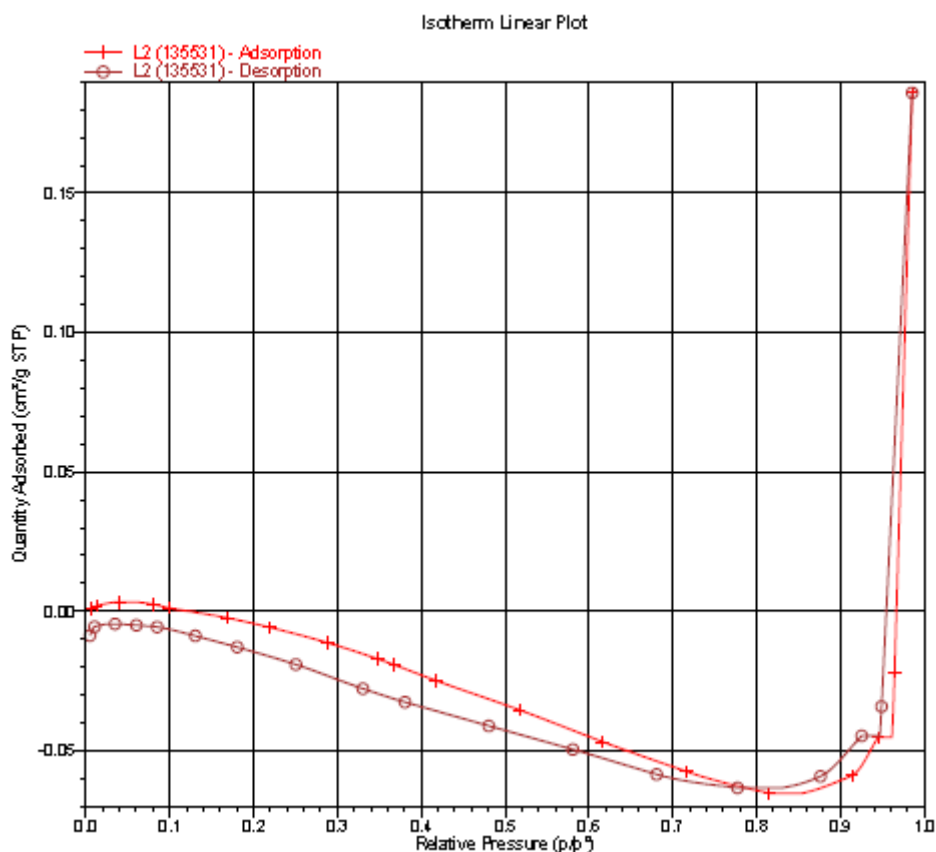
Στο δείγμα L1 δεν προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις.



Σχήμα Γ.3: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα L1).

Δείγμα L2:

Στο δείγμα L2 προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με -114.913821 (δεν ορίζεται αρνητική C). Η κλίση στο σχήμα Γ.5 της καμπύλης είναι ίση με 809.832393 g/cm² και η τομή του άξονα Y -6.686504g/cm². Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET⁴ 0.0054 m²/g και είναι πειραματικά μη ανιχνεύσιμη.



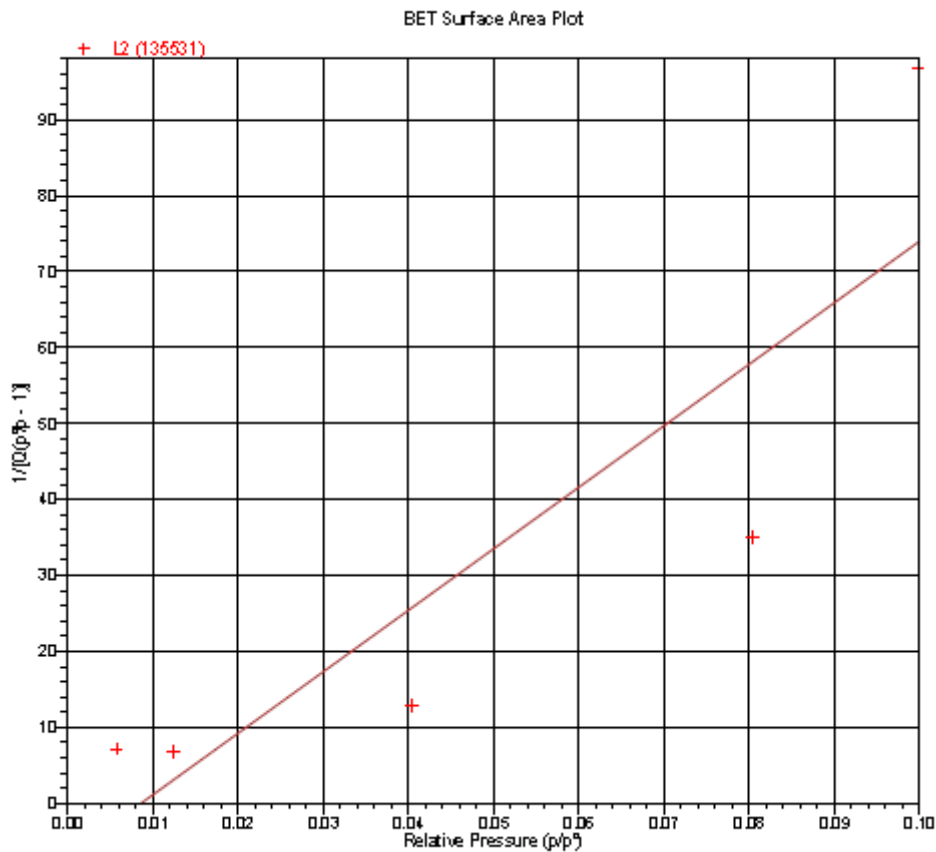
Σχήμα Γ.4: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (δείγμα L2).

⁴ Η επιφάνεια BET υπολογίζεται από την σχέση $6.023 \cdot 10^3 \cdot 16.2 / (22400 \cdot (\text{κλίση} + \text{τομή του άξονα Y}))$.

Πίνακας Γ.1: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα L2).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $0.0054 \pm 0.0017 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $809.832393 \pm 254.500698 \text{ g/cm}^2$
 STP
 Y-Intercept: $-6.986504 \pm 15.375440 \text{ g/cm}^2$
 STP
 C: -114.913821
 Q_m : $0.0012 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.8783141
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

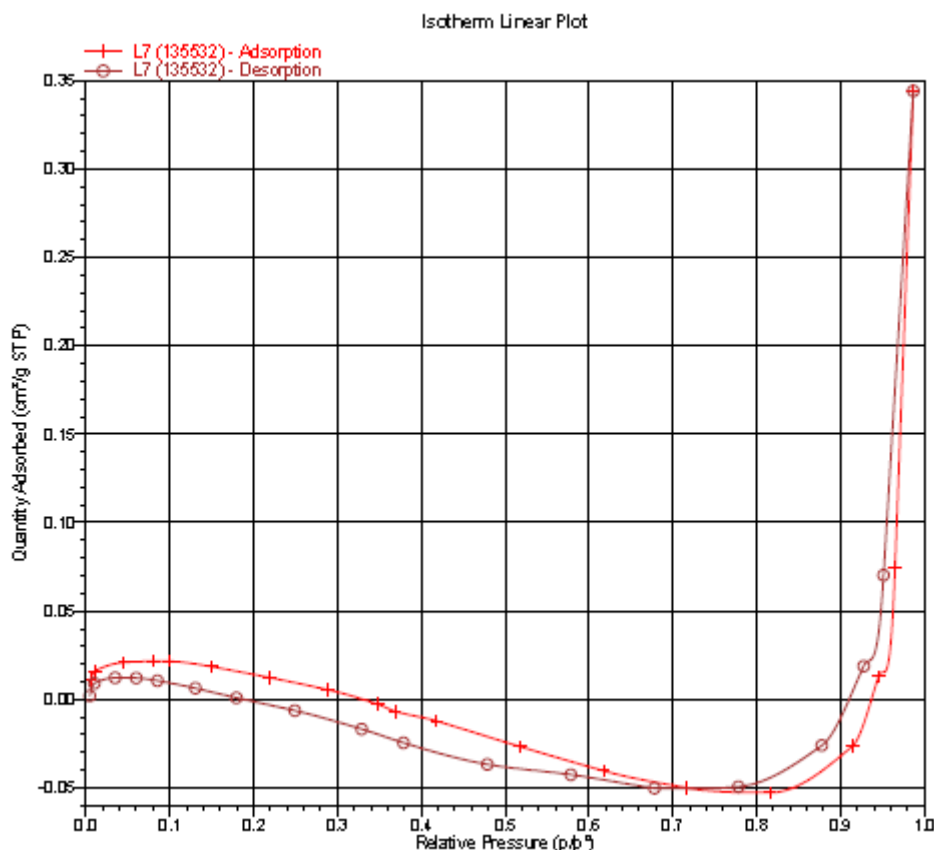
Relative Pressure (p/p^0)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^0/p - 1)]$
0.005778775	0.0008	7.179394
0.012411822	0.0018	6.815704
0.040473491	0.0033	12.807086
0.080368082	0.0025	34.989702
0.099823758	0.0011	96.707241



Σχήμα Γ.5: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p_0 - 1/[q(p_0/p-1)]$ (Δείγμα L2).

Δείγμα L7:

Στο δείγμα L7 προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 264.989654, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.7 της καμπύλης είναι ίση με 47.591912 g/cm^2 και η τομή του άξονα Y 0.180279 g/cm^2 . Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $0.0911 \text{ m}^2/\text{g}$.

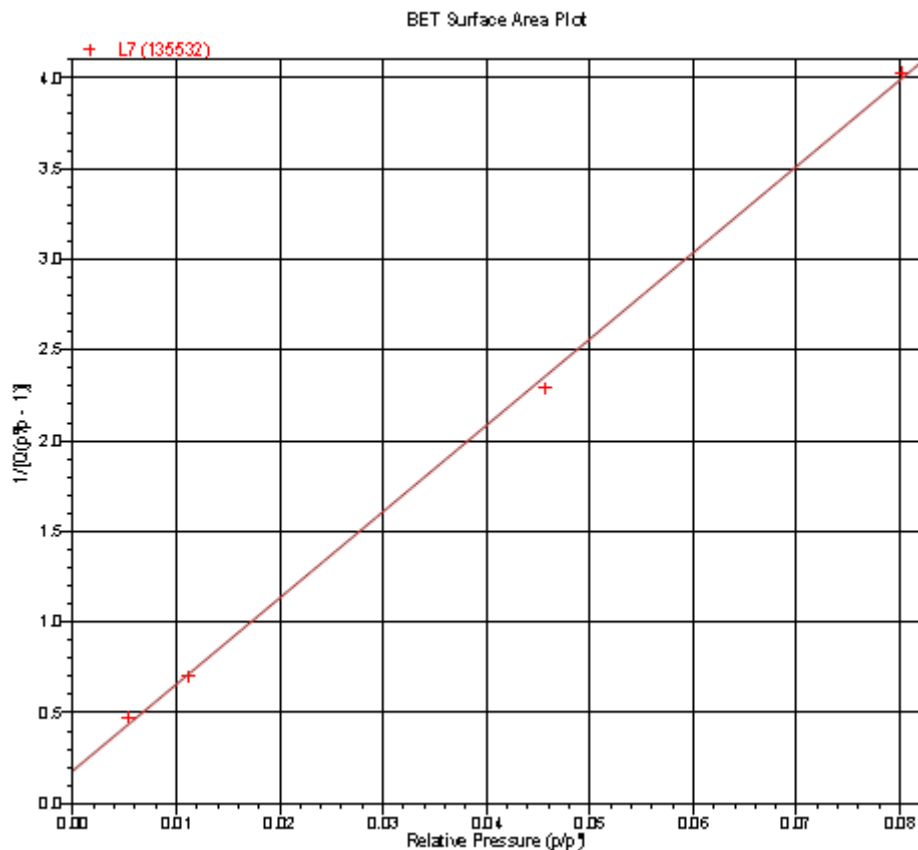


Σχήμα Γ.6: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα L7).

Πίνακας Γ.2: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα L7).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $0.0911 \pm 0.0019 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $47.591912 \pm 0.998907 \text{ g/cm}^2$
 STP
 Y-Intercept: $0.180279 \pm 0.046471 \text{ g/cm}^2 \text{ STP}$
 C: 264.989654
 Qm: $0.0209 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9995598
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

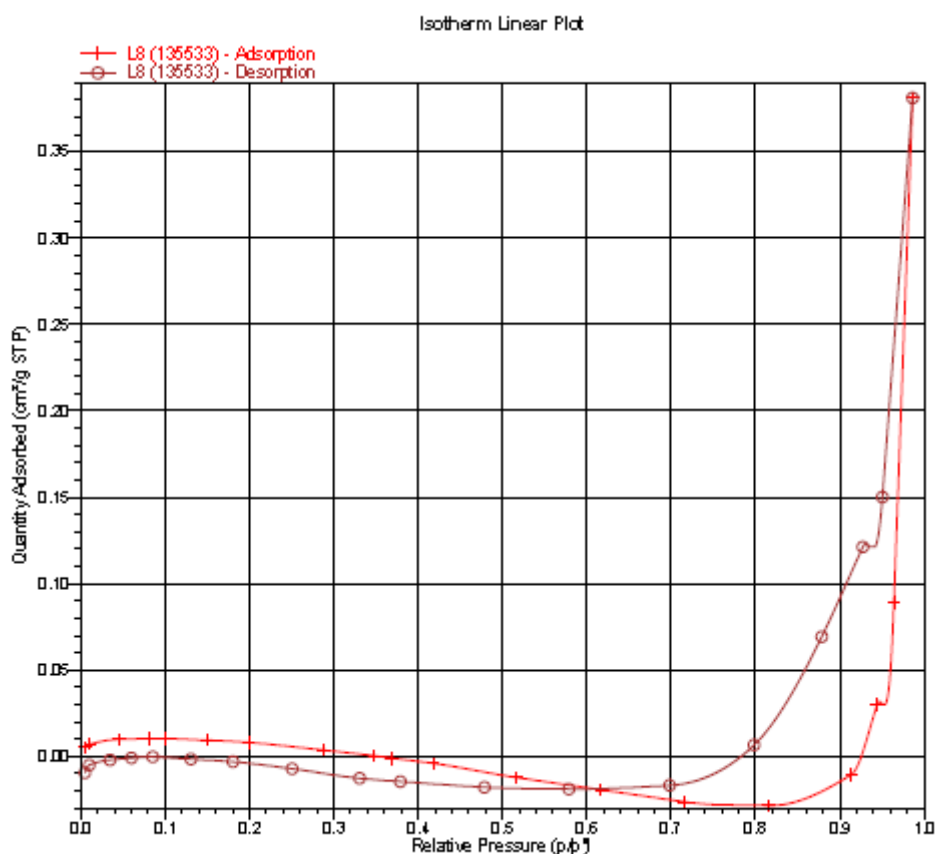
Relative Pressure (p/p ₀)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ₀ /p - 1)]
0.005336326	0.0113	0.475659
0.011183523	0.0162	0.699427
0.045628604	0.0209	2.288232
0.080136047	0.0216	4.029390



Σχήμα Γ.7: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p_0 - 1/[q(p_0/p - 1)]$ (Δείγμα L7).

Δείγμα L8:

Στο δείγμα L8 προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 224.643749, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.9 της καμπύλης είναι ίση με 99.433542 g/cm^2 και η τομή του άξονα Y 0.444607 g/cm^2 . Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $0.0436 \text{ m}^2/\text{g}$.

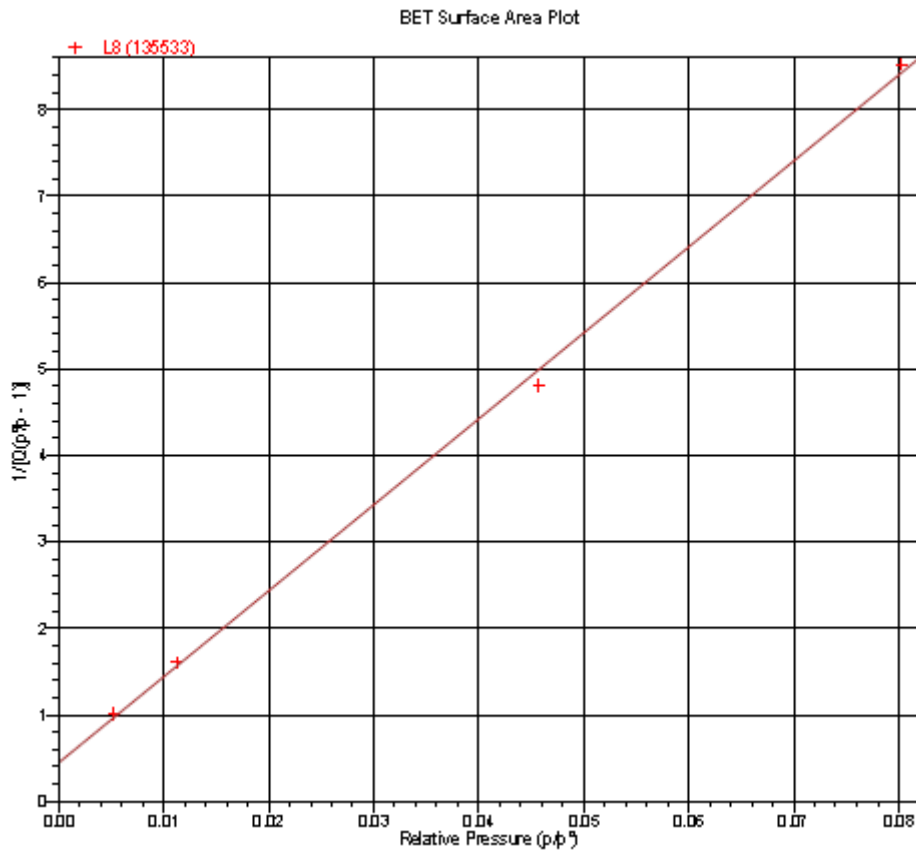


Σχήμα Γ.8: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα L8).

Πίνακας Γ.3: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα L8).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $0.0436 \pm 0.0011 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $99.433542 \pm 2.520134 \text{ g/cm}^2$
 STP
 Y-Intercept: $0.444607 \pm 0.117448 \text{ g/cm}^2$ STP
 C: 224.643749
 Ω_m : $0.0100 \text{ cm}^2/\text{g}$ STP
 Correlation Coefficient: 0.9993583
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Ω(p ⁰ /p - 1)]
0.005262046	0.0052	1.012151
0.011263120	0.0071	1.607407
0.045726349	0.0100	4.809448
0.080263317	0.0102	8.520176

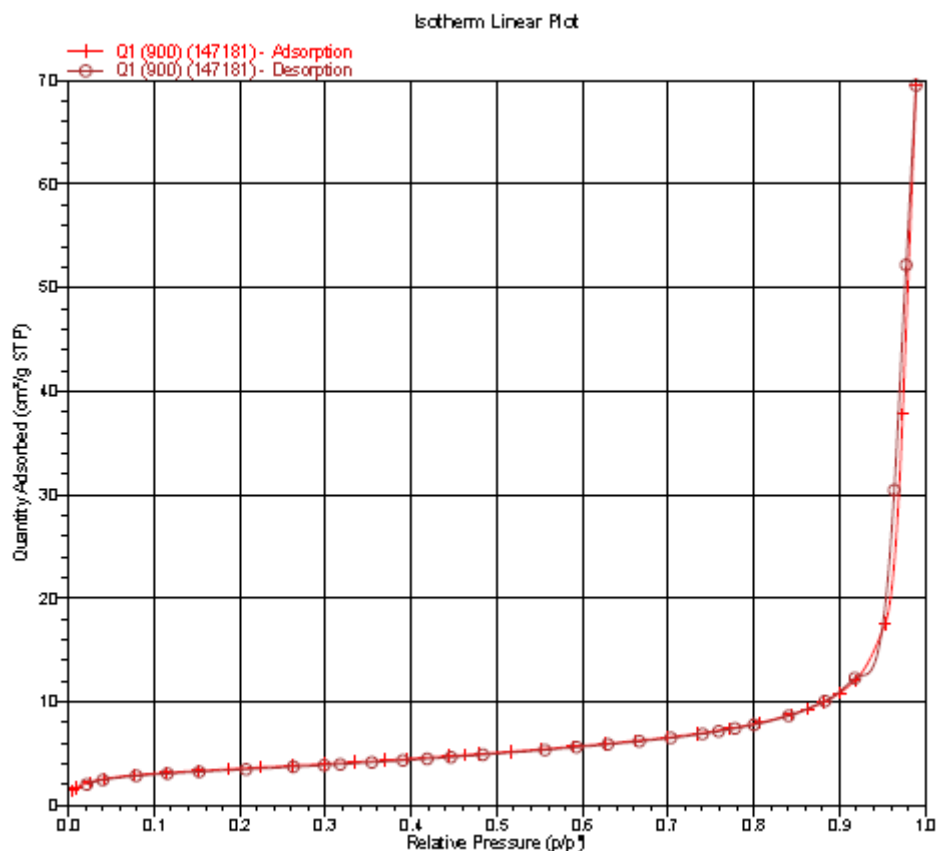


Σχήμα Γ.9: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα L8).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΗ

Δείγμα Q1 (900 °C):

Στο δείγμα Q1 (900 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 139.512970, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.11 της καμπύλης είναι ίση με $0.338312 \pm 0.001714 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.002442 \pm 0.000206 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $12.7752 \pm 0.0647 \text{ m}^2/\text{g}$.

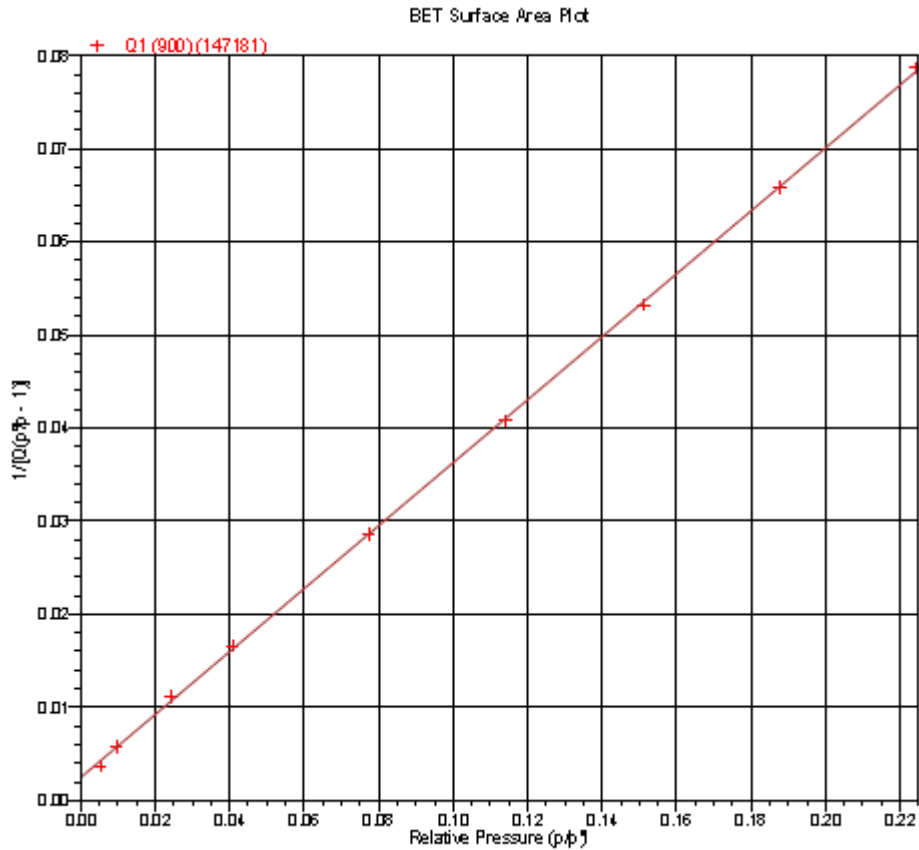


Σχήμα :Γ.10: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q1-900 °C).

Πίνακας Γ.4: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q1-900 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $12.7752 \pm 0.0647 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.338312 \pm 0.001714 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.002442 \pm 0.000206 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 139.512970
 Qm: $2.9347 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9999102
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

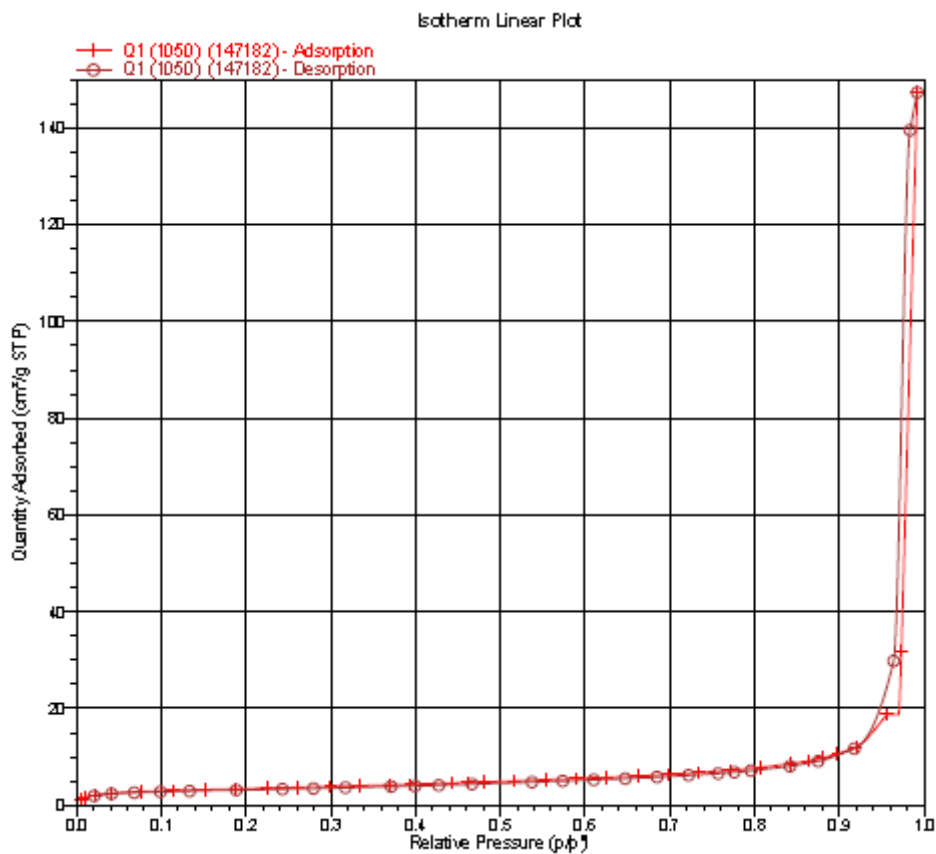
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005317669	1.4499	0.003687
0.009631534	1.7047	0.005705
0.024198814	2.2170	0.011186
0.040752575	2.5584	0.016605
0.077298946	2.9313	0.028579
0.114083190	3.1581	0.040776
0.151159417	3.3441	0.053251
0.187763691	3.5113	0.065836
0.224351174	3.6754	0.078696



Σχήμα Γ.11: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q1-900 °C).

Δείγμα Q1 (1050 °C):

Στο δείγμα Q1 (1050 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 142.654823, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.13 της καμπύλης είναι ίση με $0.351079 \pm 0.001638 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.002478 \pm 0.000197 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $12.3126 \pm 0.0575 \text{ m}^2/\text{g}$.

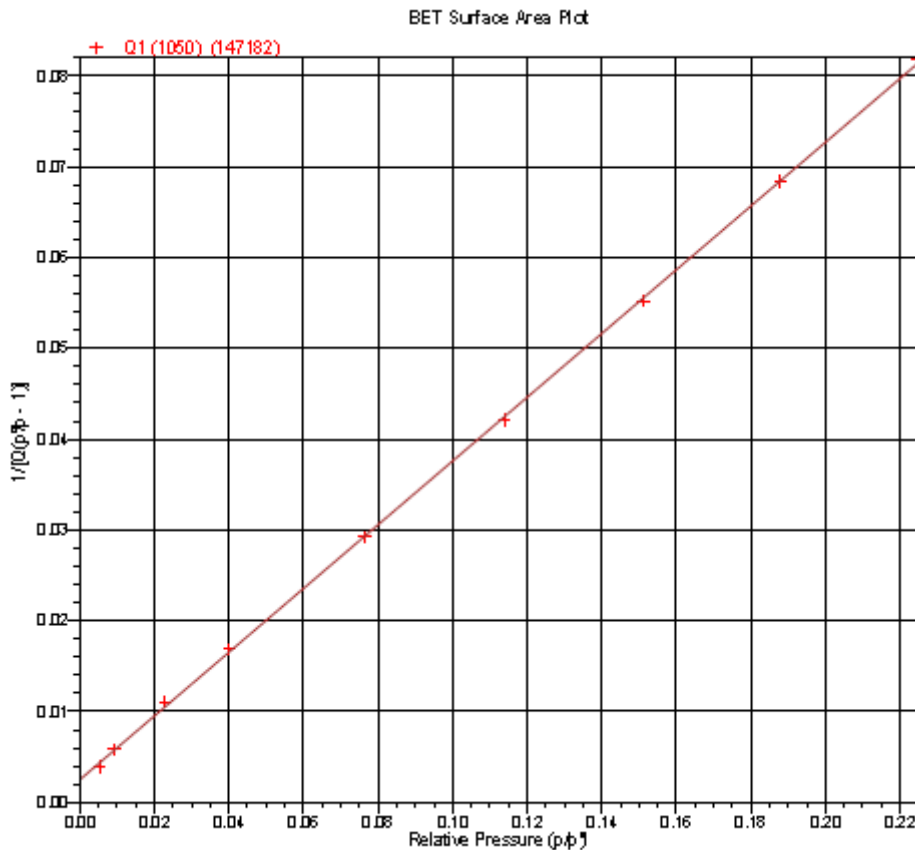


Σχήμα Γ.12: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q1-1050 °C).

Πίνακας Γ.5: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q1-1050 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $12.3126 \pm 0.0575 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.351079 \pm 0.001638 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.002478 \pm 0.000197 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 142.654823
 Qm: $2.8284 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9999238
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

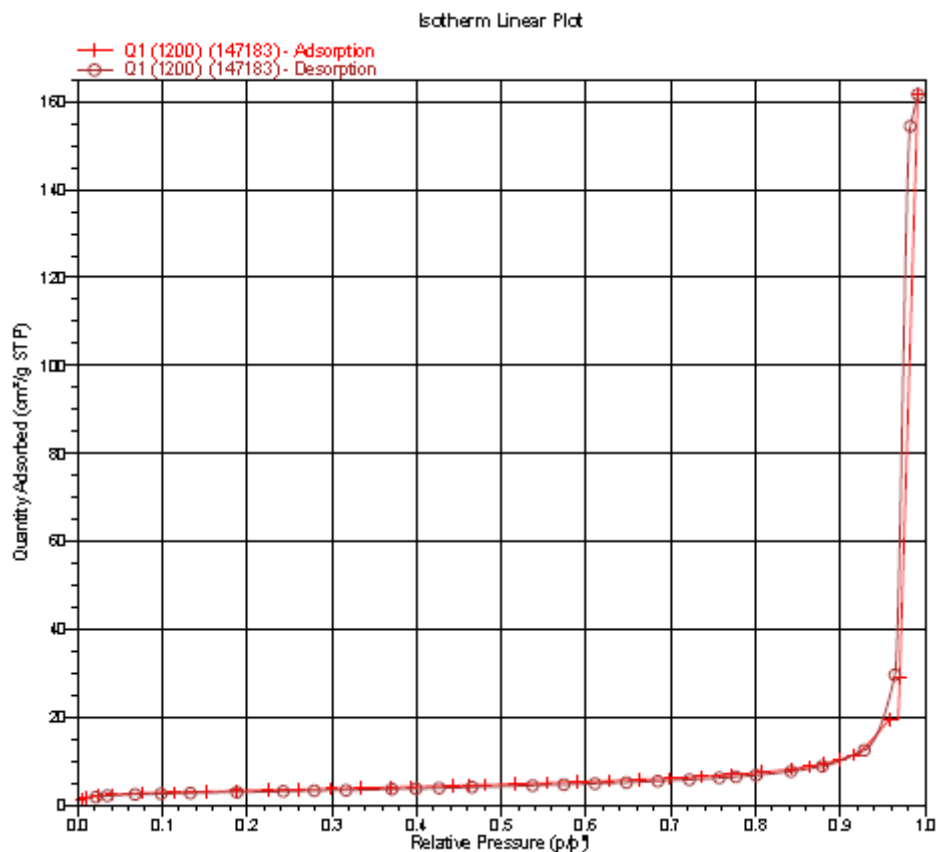
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005235730	1.3433	0.003918
0.009283078	1.6116	0.005814
0.022887634	2.1211	0.011043
0.040092206	2.4810	0.016835
0.076468936	2.8361	0.029191
0.113811428	3.0519	0.042081
0.151281307	3.2268	0.055240
0.187950414	3.3853	0.068369
0.224528047	3.5419	0.081747



Σχήμα Γ.13: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q1-1050 °C).

Δείγμα Q1 (1200 °C):

Στο δείγμα Q1 (1200 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 166.352058, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.15 της καμπύλης είναι ίση με $0.363594 \pm 0.001713 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.002199 \pm 0.000206 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $11.9007 \pm 0.0561 \text{ m}^2/\text{g}$.

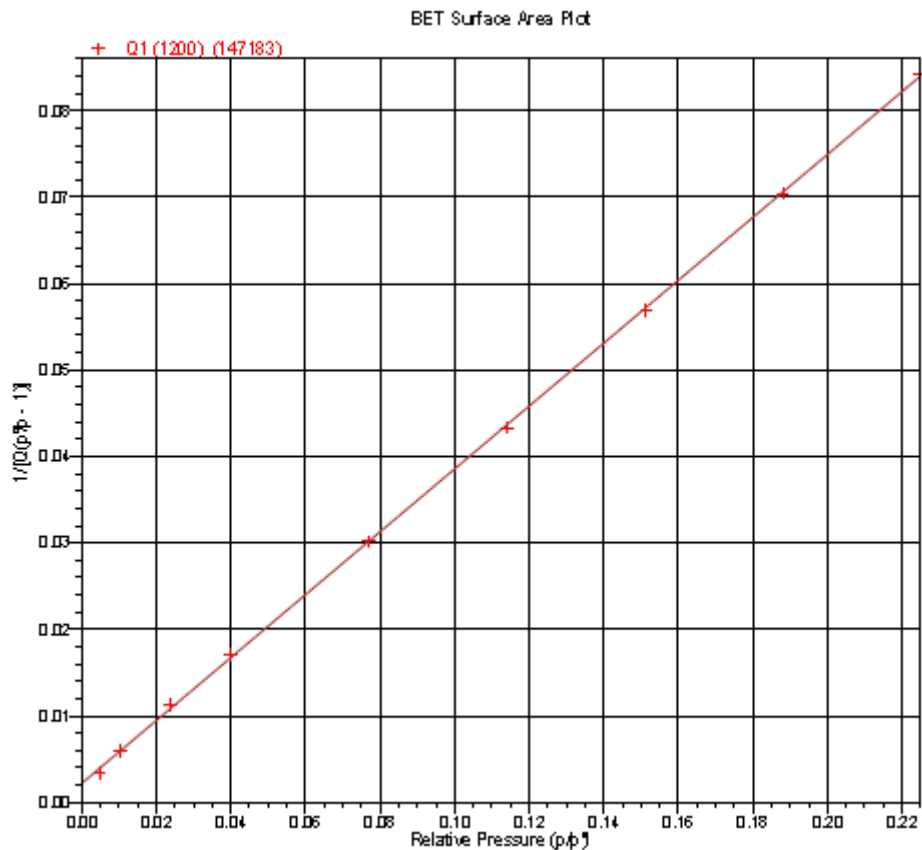


Σχήμα Γ.14: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q1-1200 °C).

Πίνακας Γ.6: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q1-1200 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $11.9007 \pm 0.0561 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.363694 \pm 0.001713 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.002199 \pm 0.000206 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 166.352058
 Qm: $2.7338 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9999223
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

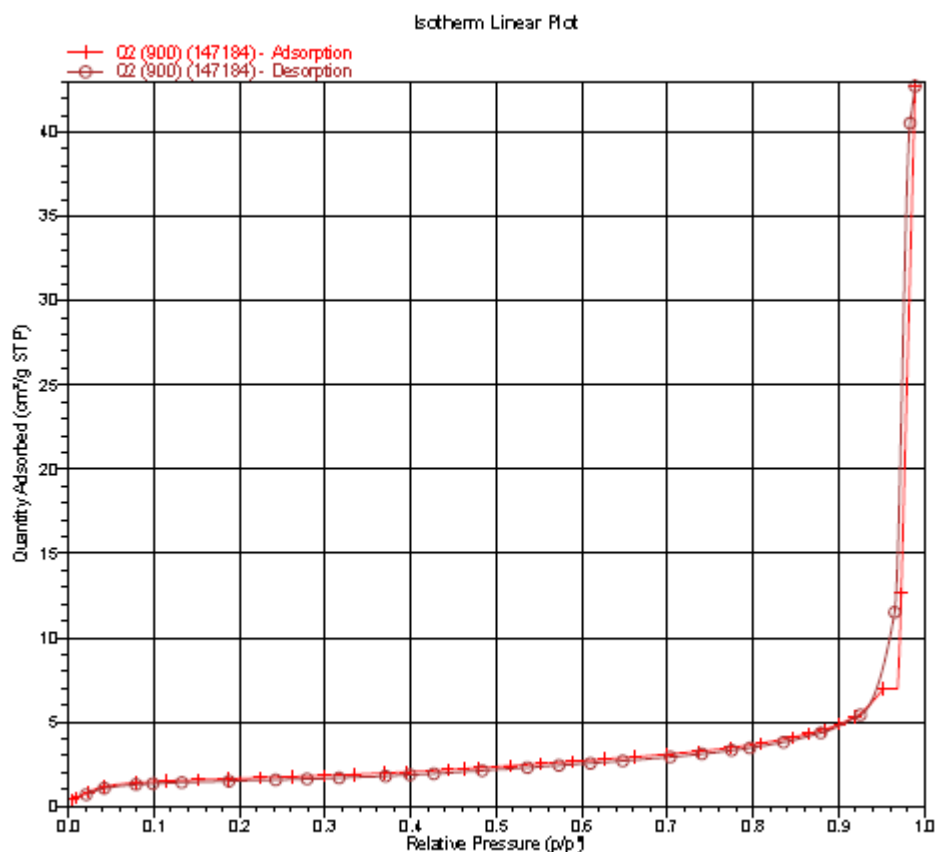
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.004812968	1.4010	0.003452
0.010230352	1.7172	0.006019
0.023642592	2.1384	0.011324
0.039941970	2.4398	0.017052
0.077118098	2.7716	0.030149
0.114017719	2.9700	0.043330
0.151326141	3.1357	0.056864
0.187973057	3.2870	0.070425
0.224643697	3.4367	0.084305



Σχήμα Γ.15: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q1-1200 °C).

Δείγμα Q2 (900 °C):

Στο δείγμα Q2 (900 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 77.010961, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.17 της καμπύλης είναι ίση με $0.701042 \pm 0.013020 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.009223 \pm 0.001568 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $6.1290 \pm 0.1132 \text{ m}^2/\text{g}$.

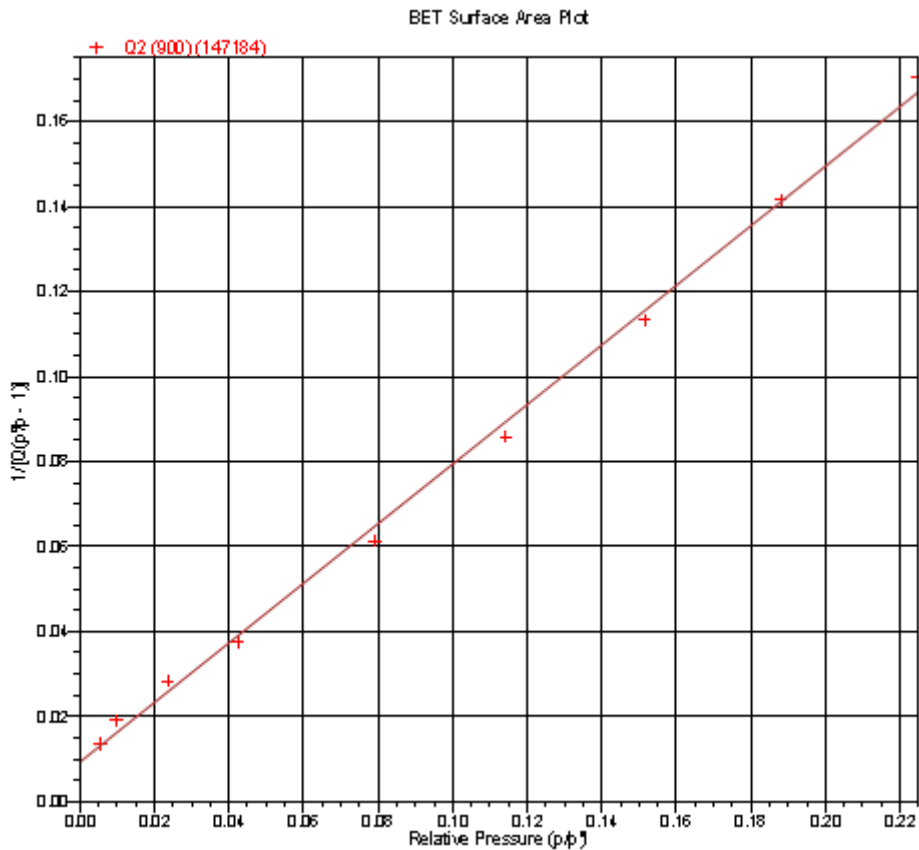


Σχήμα Γ.16: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q2-900 °C).

Πίνακας Γ.7: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q2-900 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $6.1290 \pm 0.1132 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.701042 \pm 0.013020 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.009223 \pm 0.001568 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 77.010961
 Qm: $1.4079 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9987940
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

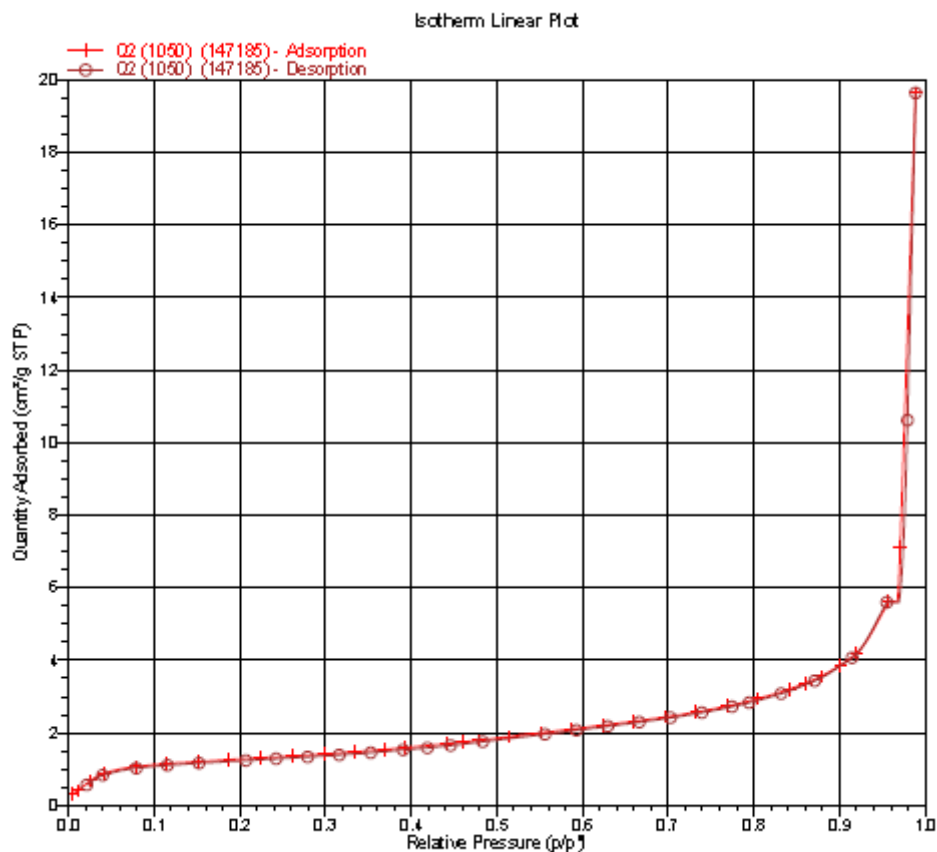
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005370057	0.3974	0.013585
0.009726155	0.5171	0.018994
0.023591755	0.8536	0.028306
0.042417677	1.1766	0.037649
0.079256838	1.4052	0.061257
0.114301219	1.5030	0.085865
0.151410524	1.5759	0.113219
0.188022396	1.6366	0.141487
0.224511938	1.6976	0.170545



Σχήμα Γ.17: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q2-900 °C).

Δείγμα Q2 (1050 °C):

Στο δείγμα Q2 (1050 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 72.785988, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.19 της καμπύλης είναι ίση με $0.910591 \pm 0.015174 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.012685 \pm 0.001824 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $4.7150 \pm 0.0781 \text{ m}^2/\text{g}$.

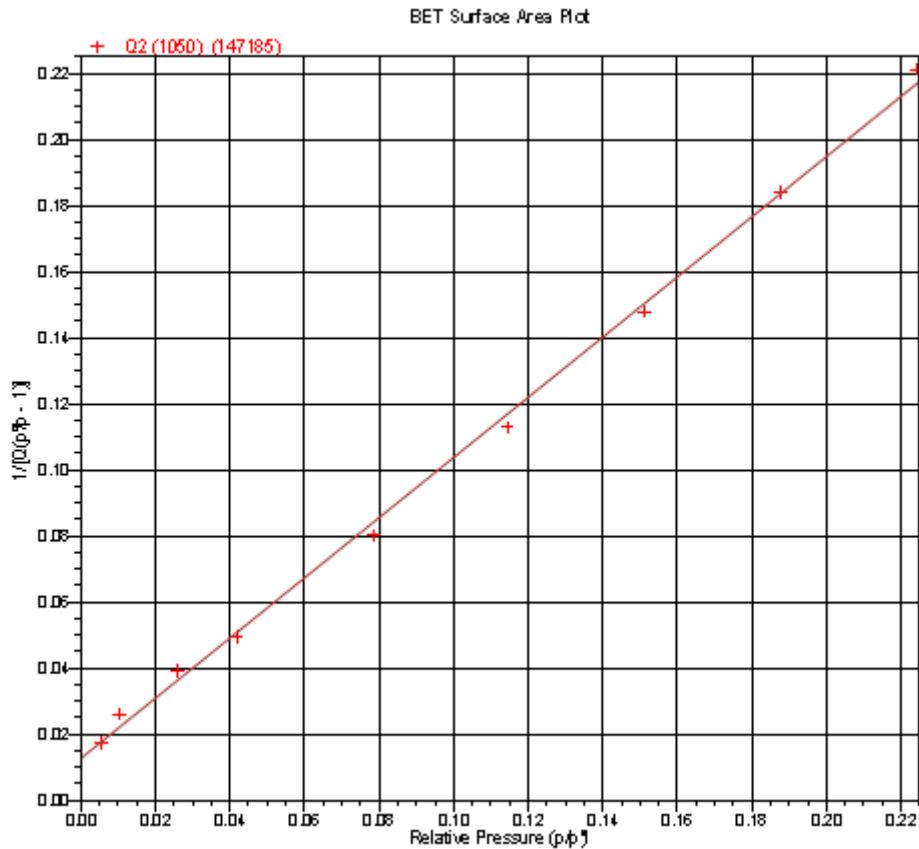


Σχήμα Γ.18: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q2-1050 °C).

Πίνακας Γ.8: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q2-1050 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $4.7150 \pm 0.0781 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.910591 \pm 0.015174 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.012685 \pm 0.001824 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 72.785988
 Qm: $1.0831 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9990295
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

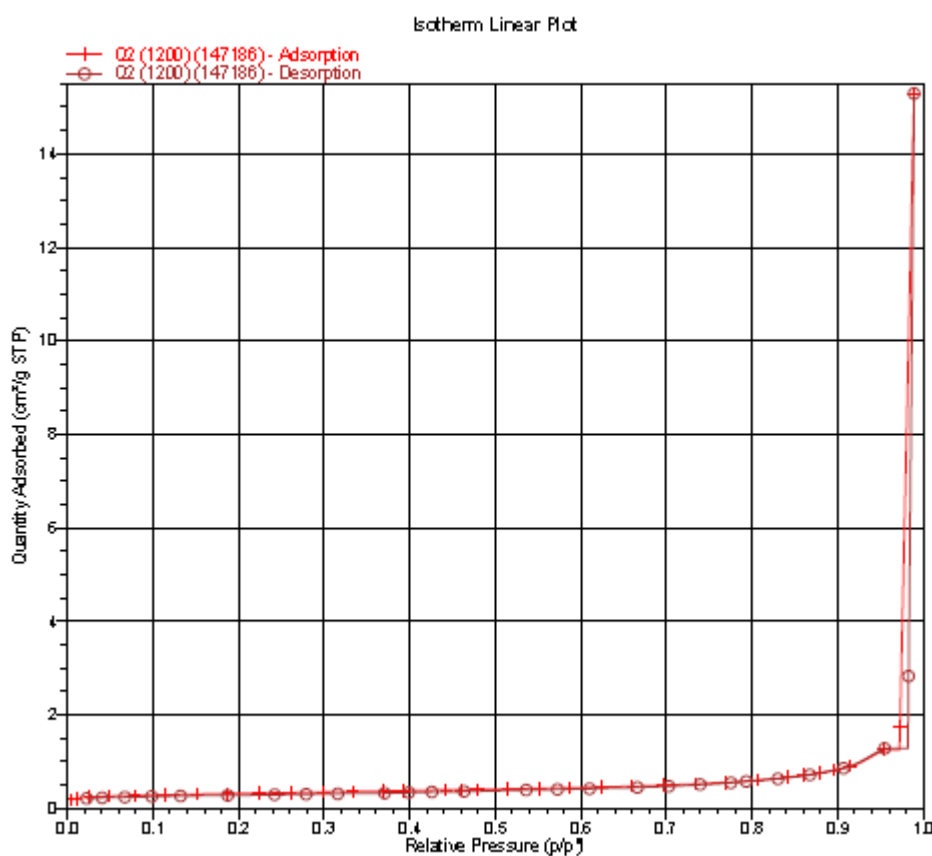
Relative Pressure (p/p^0)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^0/p - 1)]$
0.005400563	0.3099	0.017519
0.010339890	0.4013	0.026036
0.025869247	0.6780	0.039168
0.041819673	0.8806	0.049561
0.078557196	1.0628	0.080220
0.114355029	1.1444	0.112829
0.151120158	1.2041	0.147853
0.187591561	1.2557	0.183882
0.224075880	1.3055	0.221199



Σχήμα Γ.19: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p - 1)]$ (Δείγμα Q2-1050 °C).

Δείγμα Q2 (1200 °C):

Στο δείγμα Q2 (1200 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 646.634051, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.21 της καμπύλης είναι ίση με $3.919858 \pm 0.025677 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.006081 \pm 0.003092 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $1.1088 \pm 0.0073 \text{ m}^2/\text{g}$.

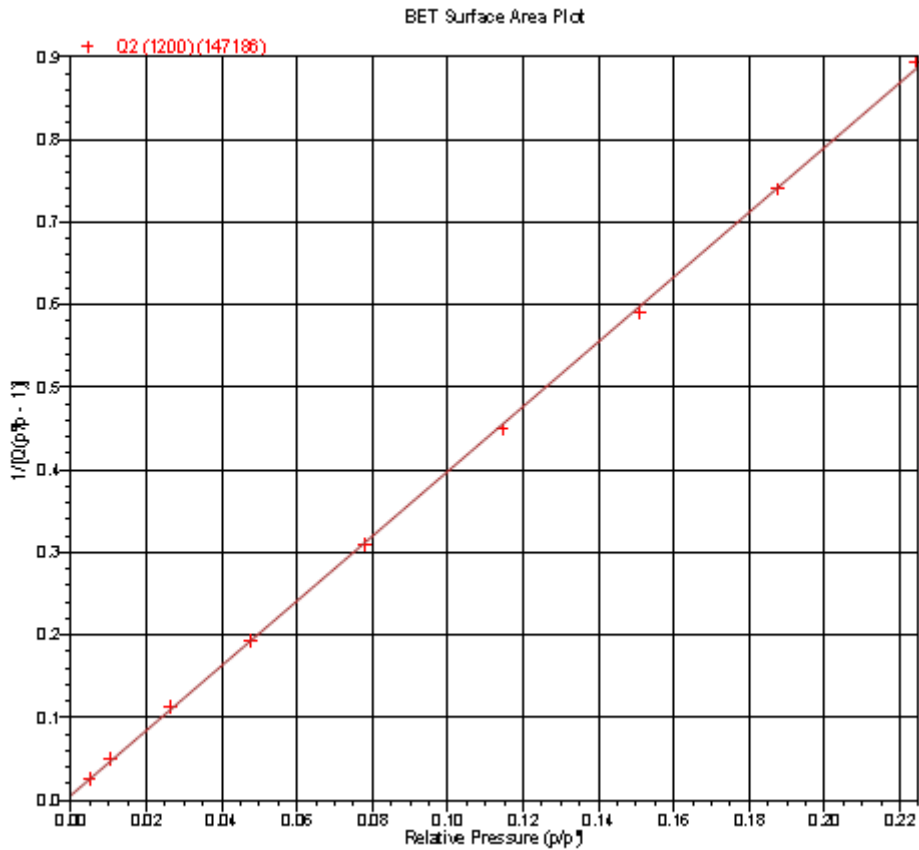


Σχήμα Γ.20: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q2-1200 °C).

Πίνακας Γ.9: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q2-1200 0C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $1.1088 \pm 0.0073 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $3.919858 \pm 0.025677 \text{ g}/\text{m}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.006081 \pm 0.003092 \text{ g}/\text{m}^2 \text{ STP}$
 C: 645.634051
 Qm: $0.2547 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9998499
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

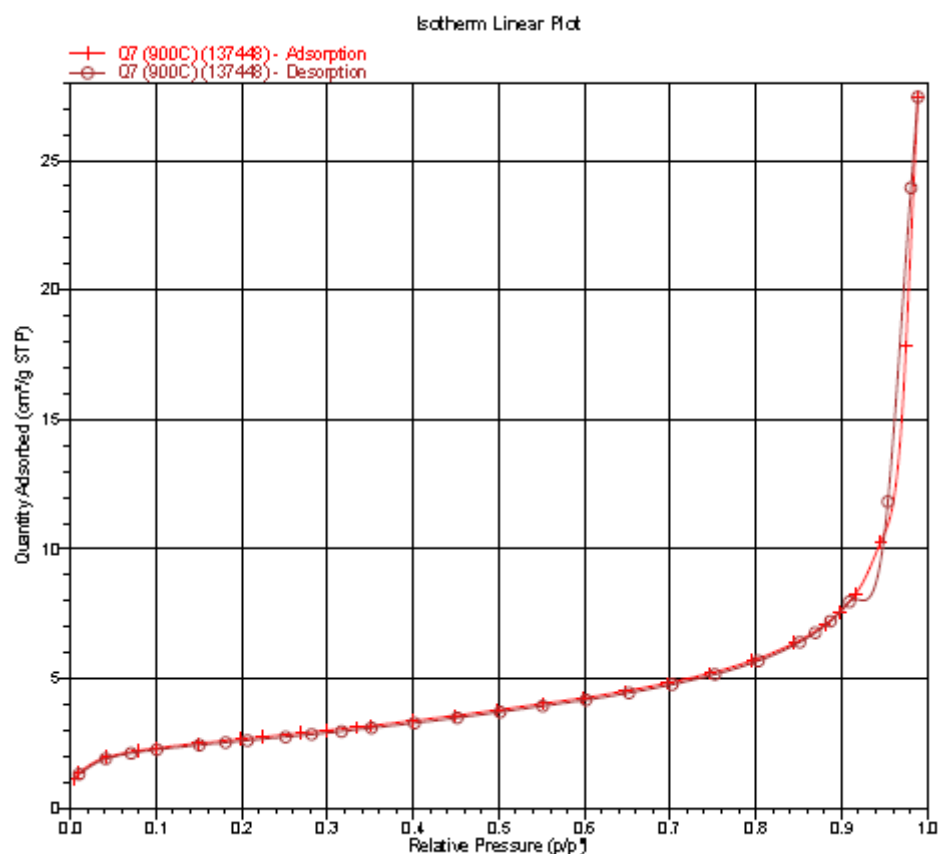
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.004930234	0.1898	0.026100
0.010509127	0.2125	0.049982
0.026395699	0.2392	0.113362
0.047555740	0.2579	0.193595
0.077937799	0.2734	0.309172
0.114528137	0.2881	0.448950
0.151061881	0.3017	0.589863
0.187575438	0.3120	0.739948
0.224069018	0.3229	0.894322



Σχήμα Γ.21: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q2-1200 0C).

Δείγμα Q7 (900 °C):

Στο δείγμα Q7 (900 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 177.055778, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.23 της καμπύλης είναι ίση με $0.454680 \pm 0.001927 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.002582 \pm 0.000246 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $9.5222 \pm 0.0405 \text{ m}^2/\text{g}$.

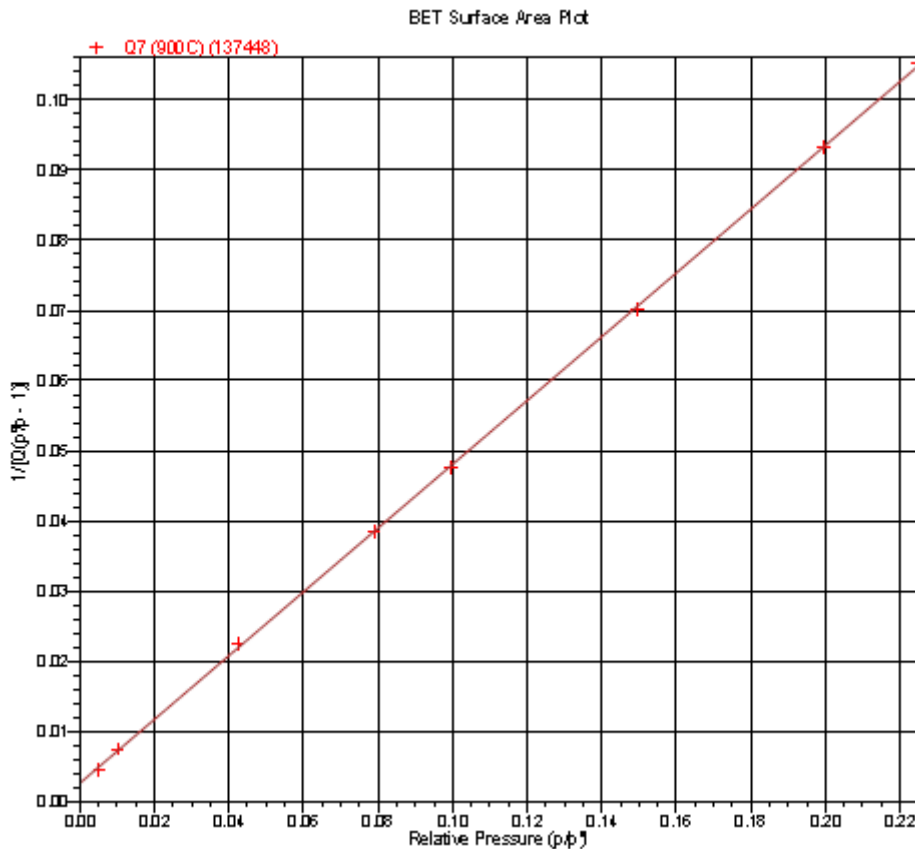


Σχήμα Γ.22: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q7-900 °C).

Πίνακας Γ.10: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q7-900 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $9.5222 \pm 0.0405 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.454580 \pm 0.001927 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.002582 \pm 0.000246 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 177.055778
 Qm: $2.1874 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9999461
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

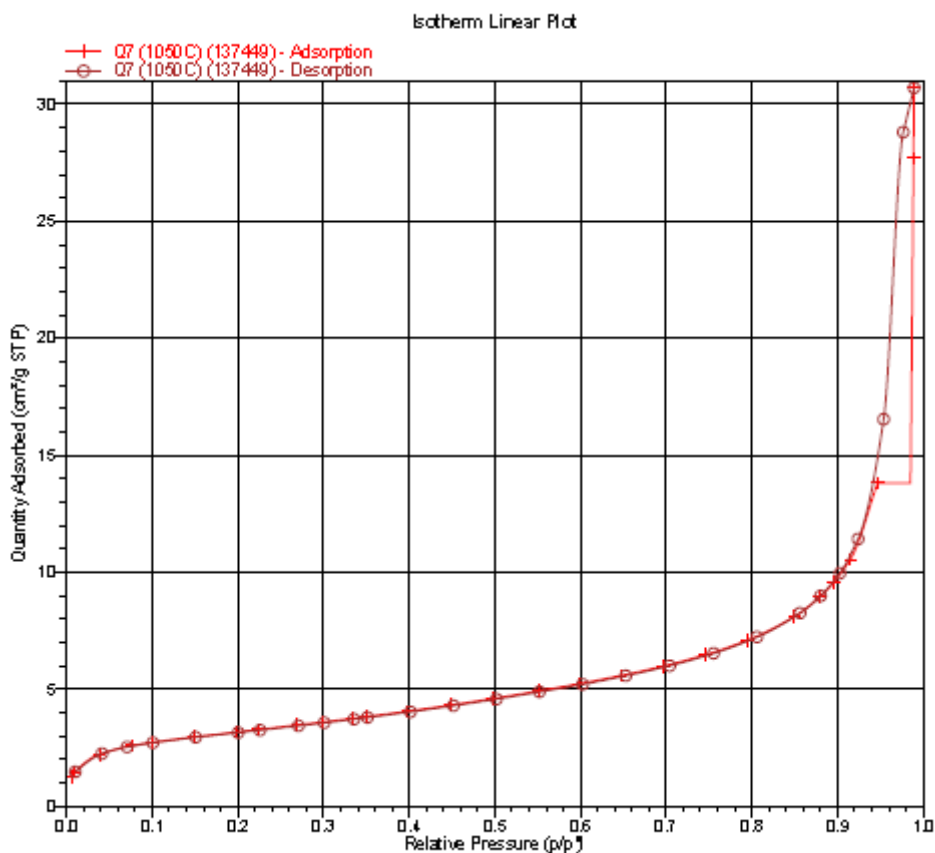
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005184707	1.1614	0.004487
0.010098980	1.3712	0.007440
0.042392452	1.9727	0.022441
0.078857663	2.2268	0.038444
0.099573941	2.3218	0.047628
0.149598041	2.5107	0.070067
0.199528376	2.6739	0.093222
0.224638130	2.7572	0.105077



Σχήμα Γ.23: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q7-900 °C).

Δείγμα Q7 (1050 °C):

Στο δείγμα Q7 (1050 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 132.236497, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.25 της καμπύλης είναι ίση με $0.379397 \pm 0.001594 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.002891 \pm 0.000203 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $11.3872 \pm 0.0479 \text{ m}^2/\text{g}$.

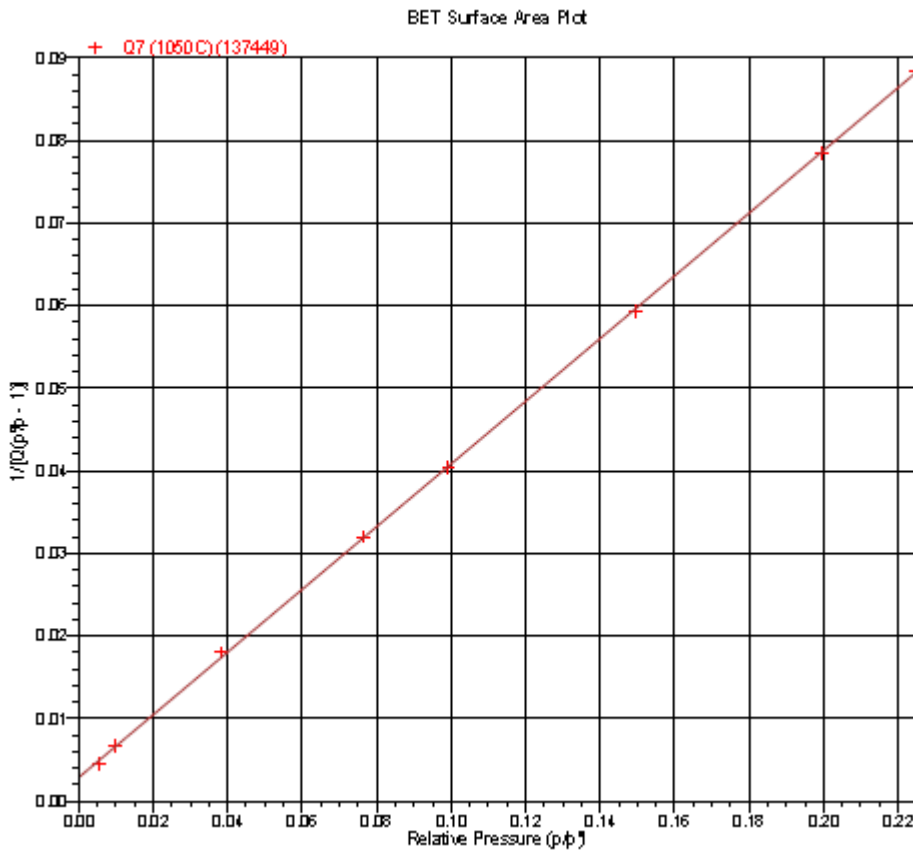


Σχήμα Γ.24: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q7-1050 °C).

Πίνακας Γ.11: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q7-1050 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: 11.3872 ± 0.0479 m²/g
 Slope: 0.379397 ± 0.001594 g/cm² STP
 Y-Intercept: 0.002891 ± 0.000203 g/cm² STP
 C: 132.236497
 Qm: 2.6158 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 0.9999470
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

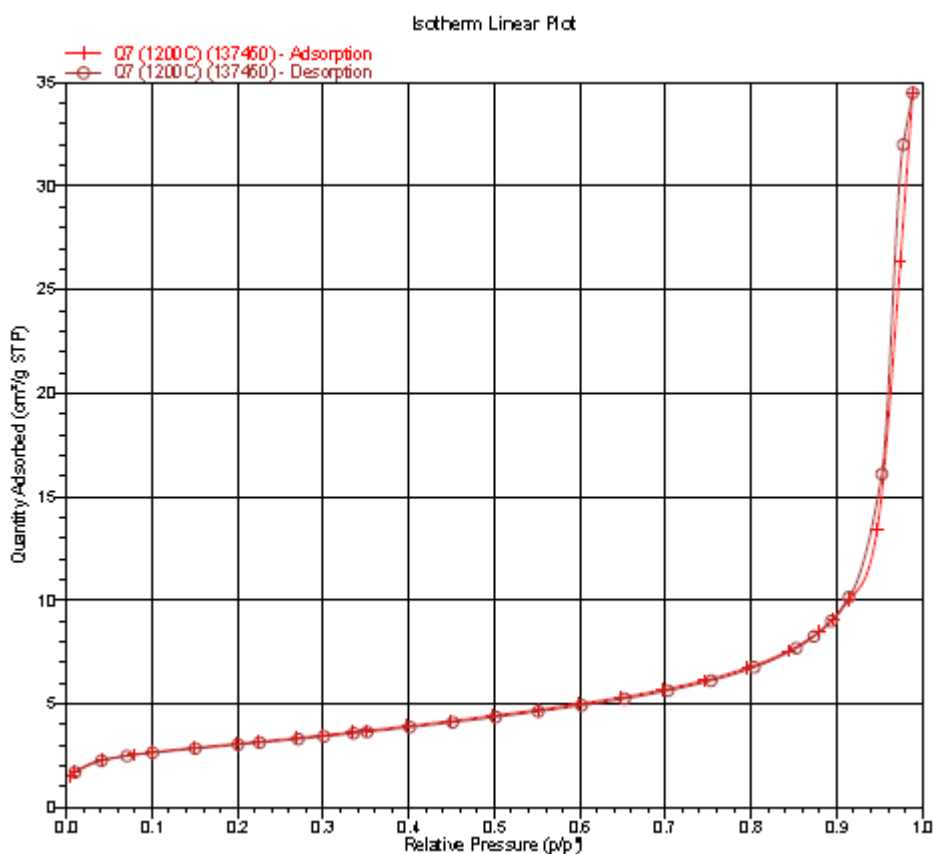
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005595143	1.2398	0.004538
0.009739417	1.4635	0.006721
0.038320257	2.2133	0.018003
0.076507151	2.5901	0.031985
0.099183946	2.7257	0.040396
0.149470680	2.9644	0.059283
0.199384184	3.1743	0.078455
0.224697920	3.2793	0.088327



Σχήμα Γ.25: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q7-1050 °C).

Δείγμα Q7 (1200 °C):

Στο δείγμα Q7 (1200 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 203.834492, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.27 της καμπύλης είναι ίση με $0.396596 \pm 0.002106 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.001955 \pm 0.000225 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $10.9226 \pm 0.0581 \text{ m}^2/\text{g}$.

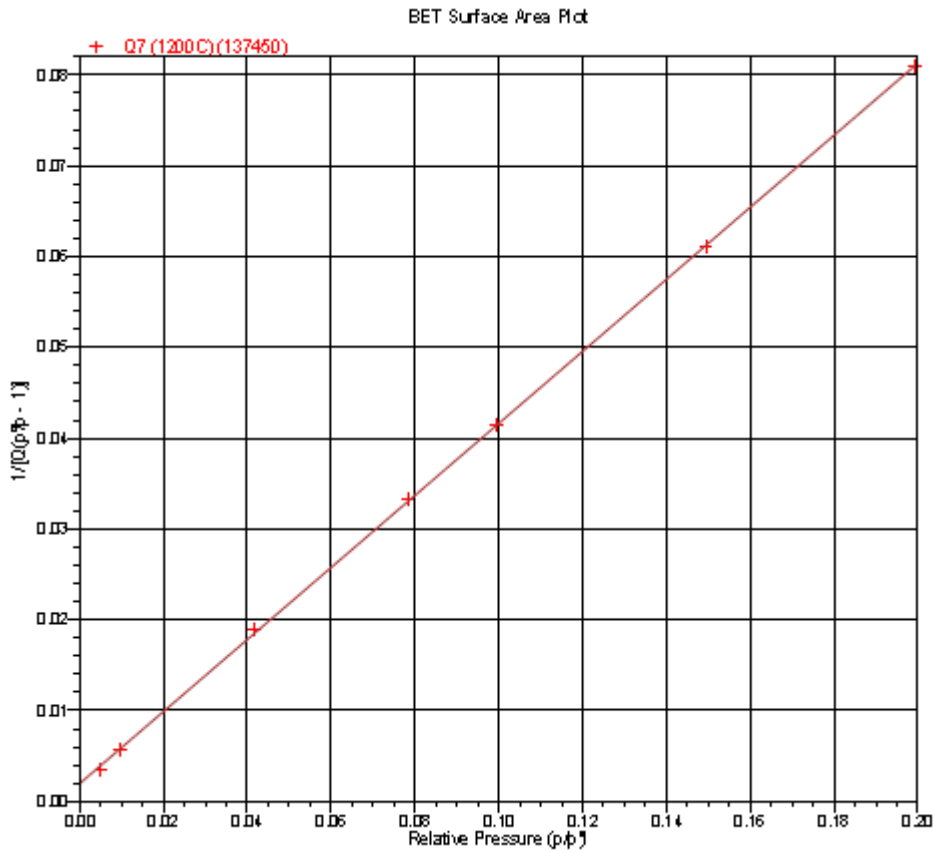


Σχήμα Γ.26: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q7-1200 °C).

Πίνακας Γ.12: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q7-1200 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: 10.9226 ± 0.0581 m²/g
 Slope: 0.396596 ± 0.002106 g/cm² STP
 Y-Intercept: 0.001955 ± 0.000225 g/cm² STP
 C: 203.834402
 Qm: 2.5091 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 0.9999295
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

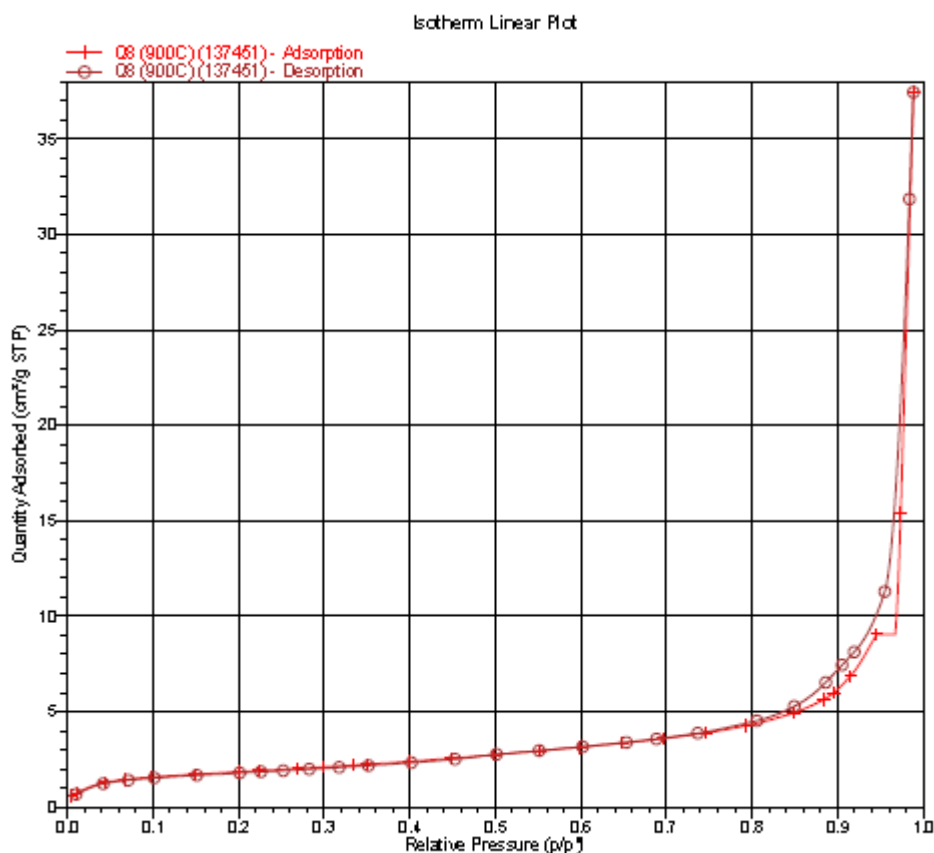
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005059508	1.4856	0.003423
0.009677179	1.7031	0.005738
0.041559649	2.2862	0.018967
0.078300122	2.5527	0.033279
0.099371438	2.6621	0.041447
0.149506034	2.8787	0.061066
0.199410678	3.0774	0.080937



Σχήμα Γ.27: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q7-1200 °C).

Δείγμα Q8 (900 °C):

Στο δείγμα Q8 (900 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 95.685458, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.29 της καμπύλης είναι ίση με $0.636984 \pm 0.007380 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.006727 \pm 0.000592 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $6.7627 \pm 0.0778 \text{ m}^2/\text{g}$.

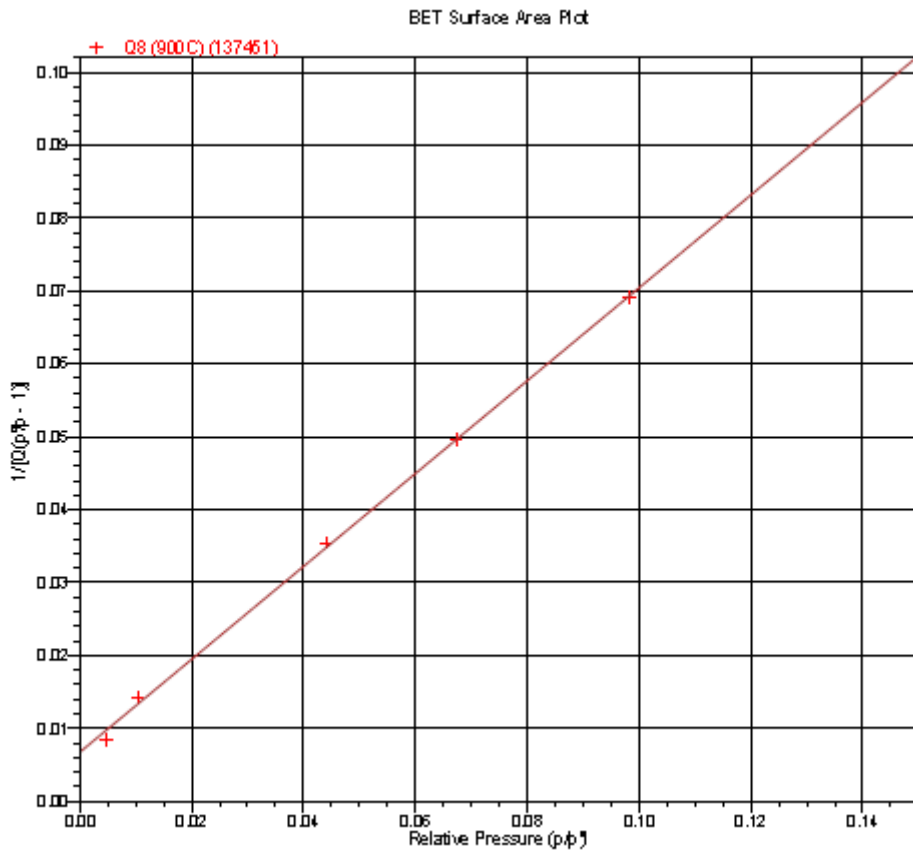


Σχήμα Γ.28: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q8-900 °C).

Πίνακας Γ.13: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q8-900 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $6.7627 \pm 0.0778 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.636984 \pm 0.007380 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.006727 \pm 0.000592 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 95.685468
 Q_m : $1.5535 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9997316
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

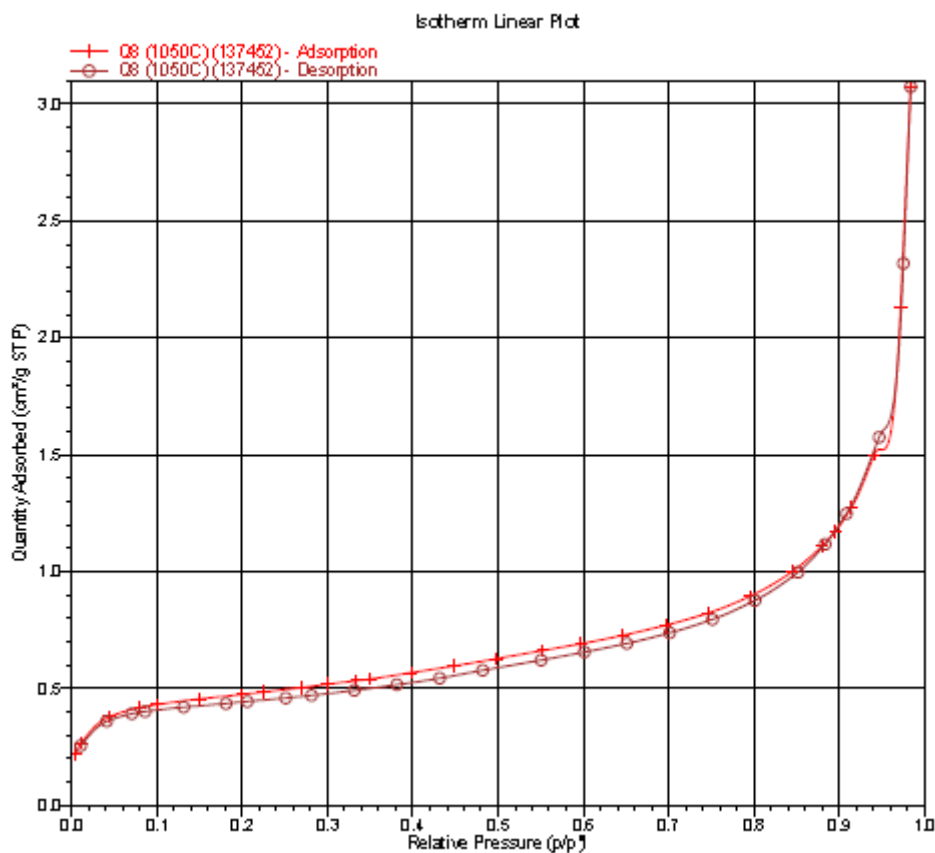
Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.004802821	0.5728	0.008425
0.010374017	0.7326	0.014309
0.044003887	1.2989	0.035437
0.067327634	1.4541	0.049643
0.098246309	1.5775	0.069063
0.149630187	1.7257	0.101964



Σχήμα Γ.29: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q8-900 °C).

Δείγμα Q8 (1050 °C):

Στο δείγμα Q8 (1050 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 198.501134, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.31 της καμπύλης είναι ίση με $2.451731 \pm 0.023331 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.012414 \pm 0.001415 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $1.7666 \pm 0.0168 \text{ m}^2/\text{g}$.

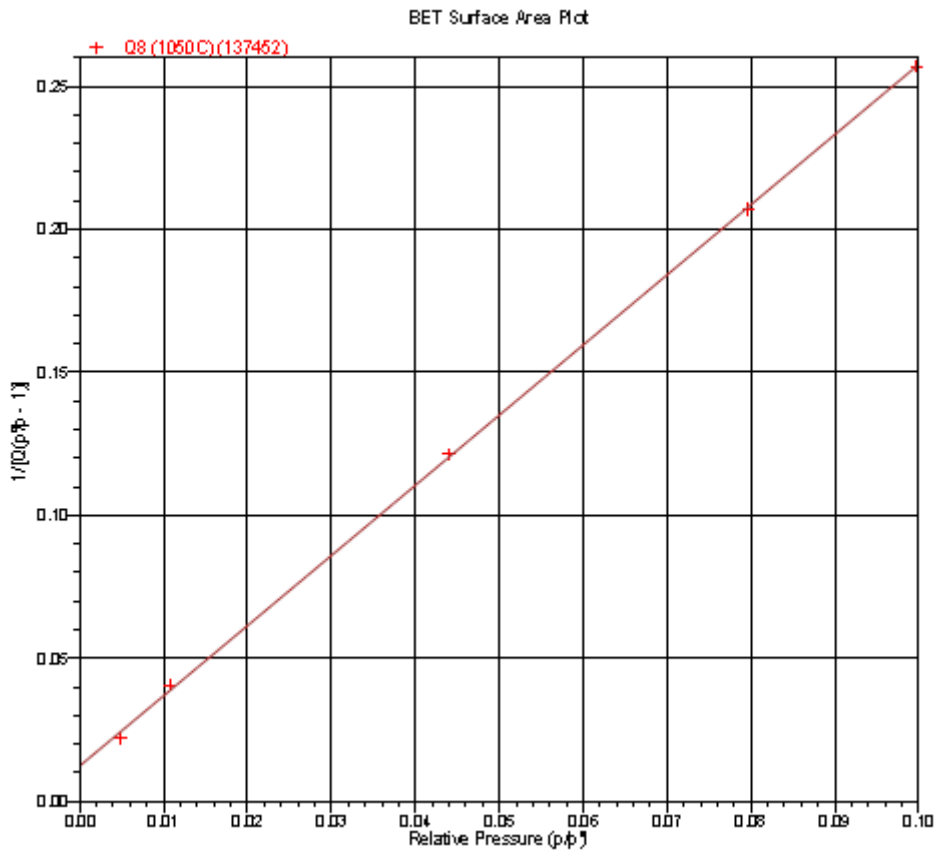


Σχήμα Γ.30: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q8-1050 °C).

Πίνακας Γ.14: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q8-1050 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $1.7666 \pm 0.0168 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $2.451731 \pm 0.023331 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.012414 \pm 0.001415 \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ STP}$
 C: 198.501134
 Q_m : $0.4058 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9998642
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

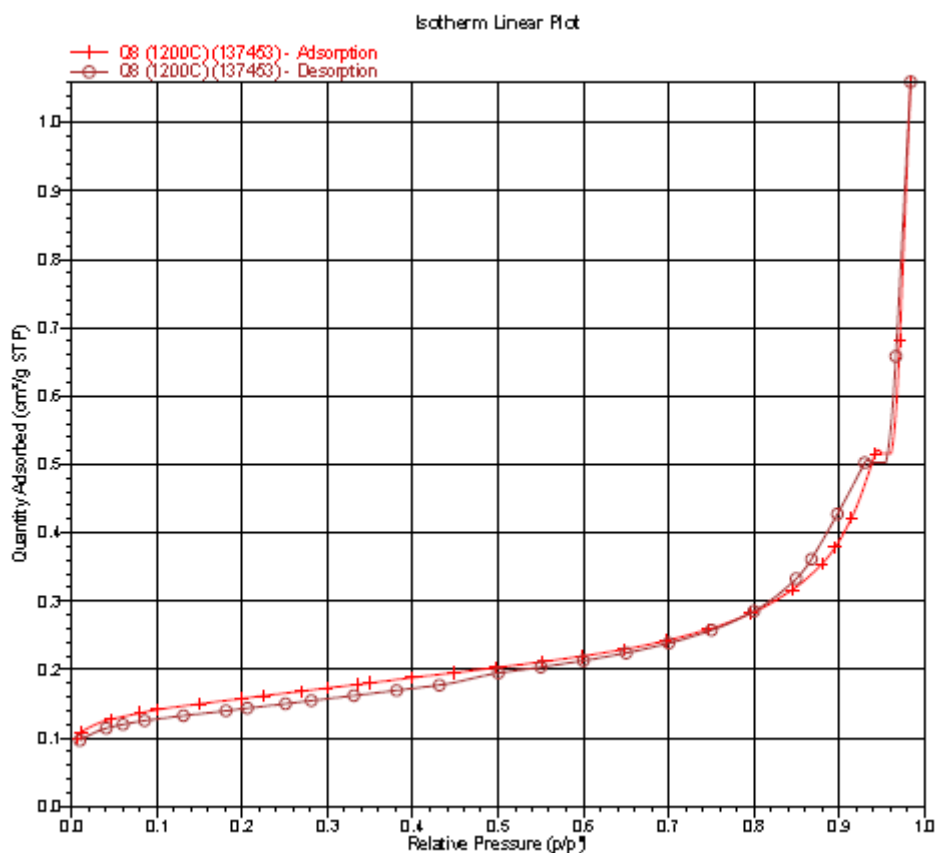
Relative Pressure (p/p^0)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^0/p - 1)]$
0.004819350	0.2217	0.021844
0.010687488	0.2656	0.040666
0.044000710	0.3794	0.121314
0.079705967	0.4180	0.207181
0.099770653	0.4313	0.256989



Σχήμα Γ.31: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q8-1050 °C).

Δείγμα Q8 (1200 °C):

Στο δείγμα Q8 (1200 °C) προέκυψαν αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας λόγω του μικρού μεγέθους πόρων. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι σύμφωνες με καμπύλες τύπου II δηλαδή μη πορώδεις. Η σταθερά C ισούται με 455.387722, γεγονός που δείχνει μικρή αντίδραση του αζώτου με την επιφάνεια του υλικού. Η κλίση στο σχήμα Γ.33 της καμπύλης είναι ίση με $7.730390 \pm 0.058616 \text{ g/cm}^3$ και η τομή του άξονα Y $0.017013 \pm 0.003574 \text{ g/cm}^3$. Ως εκ τούτου η επιφάνεια BET $0.5619 \pm 0.0043 \text{ m}^2/\text{g}$.

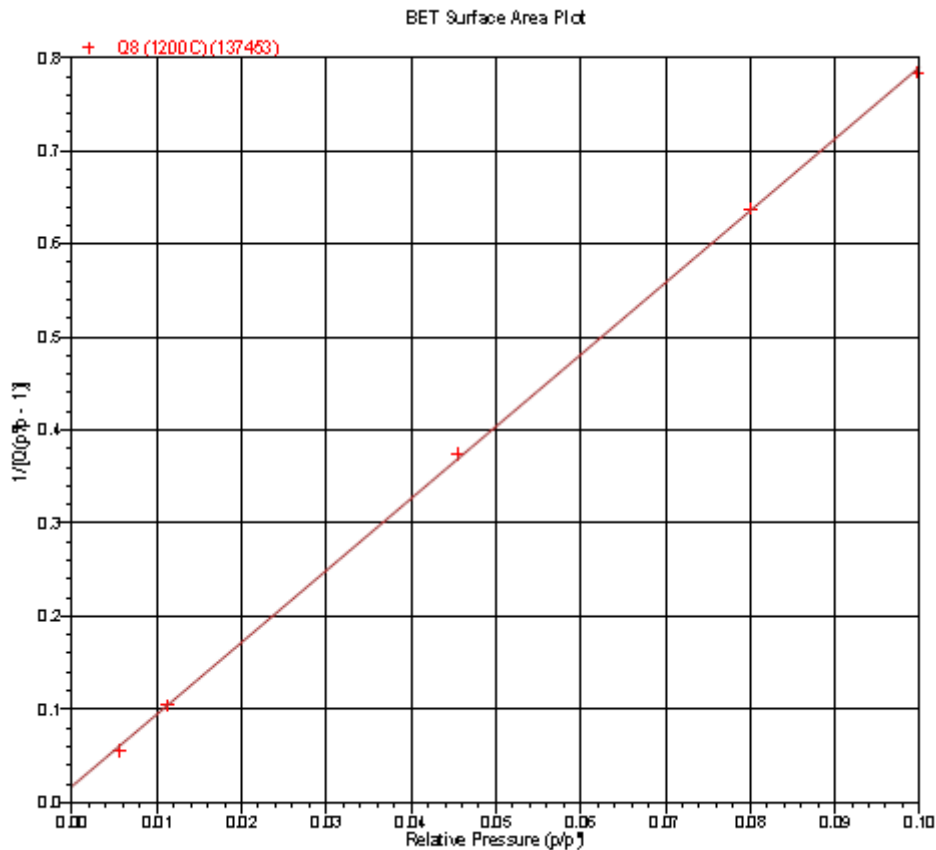


Σχήμα Γ.32: Καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Δείγμα Q8-1200 °C).

Πίνακας Γ.15: Αναφοράς-τιμών ειδικής επιφάνειας BET (Δείγμα Q8-1200 °C).

BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $0.5619 \pm 0.0043 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $7.730390 \pm 0.058818 \text{ g}/\text{km}^2 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.017013 \pm 0.003574 \text{ g}/\text{km}^2 \text{ STP}$
 C: 466.387722
 Qm: $0.1291 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9999138
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p ⁰)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ⁰ /p - 1)]
0.005546144	0.1000	0.055766
0.011219210	0.1090	0.104100
0.045459439	0.1272	0.374359
0.080085362	0.1365	0.637868
0.099750206	0.1413	0.784192



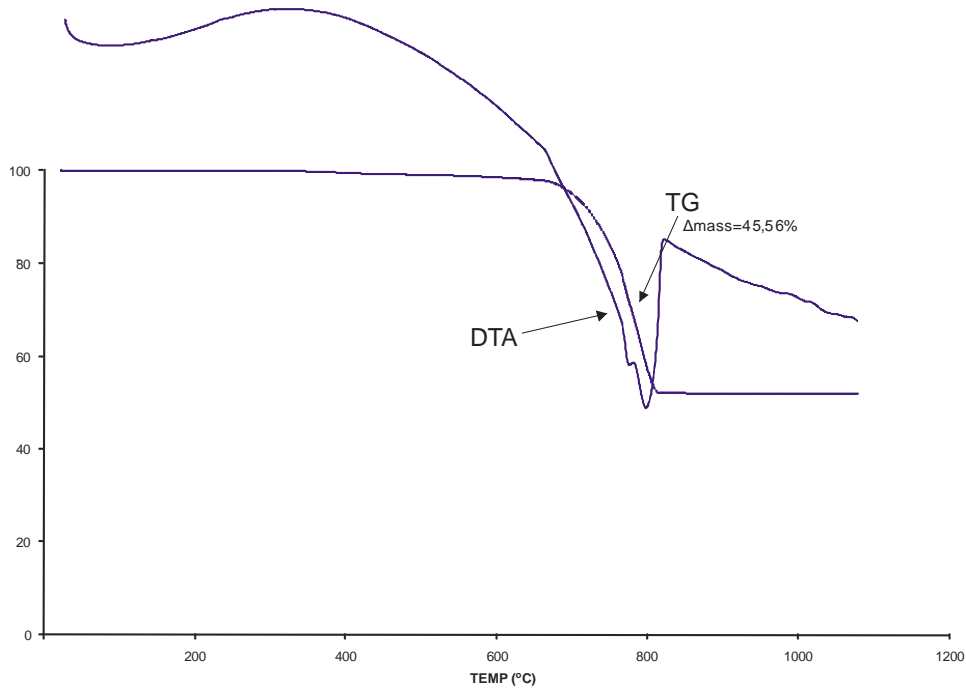
Σχήμα Γ.33: Καμπύλη συσχέτισης μερικής πίεσης με $p/p^0 - 1/[q(p^0/p-1)]$ (Δείγμα Q8-1200 °C).

Παράρτημα Δ

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

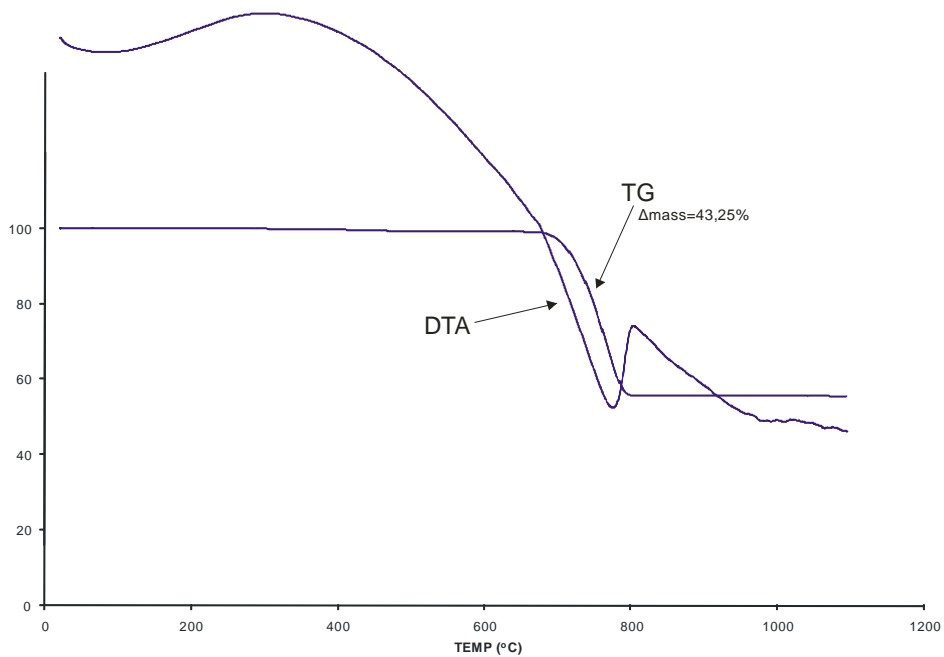
**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ**

Δείγμα L1

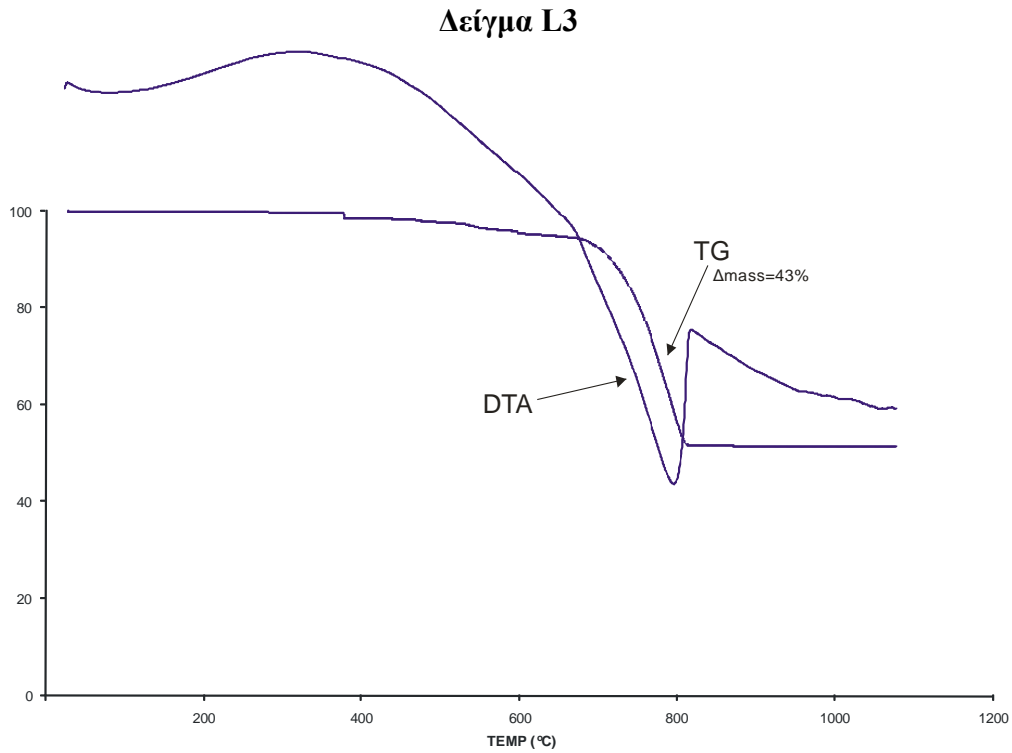


Σχήμα Δ.1: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση αυτή του δολομίτη. Η διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων εκτιμάται σε ποσοστό 45,66%.

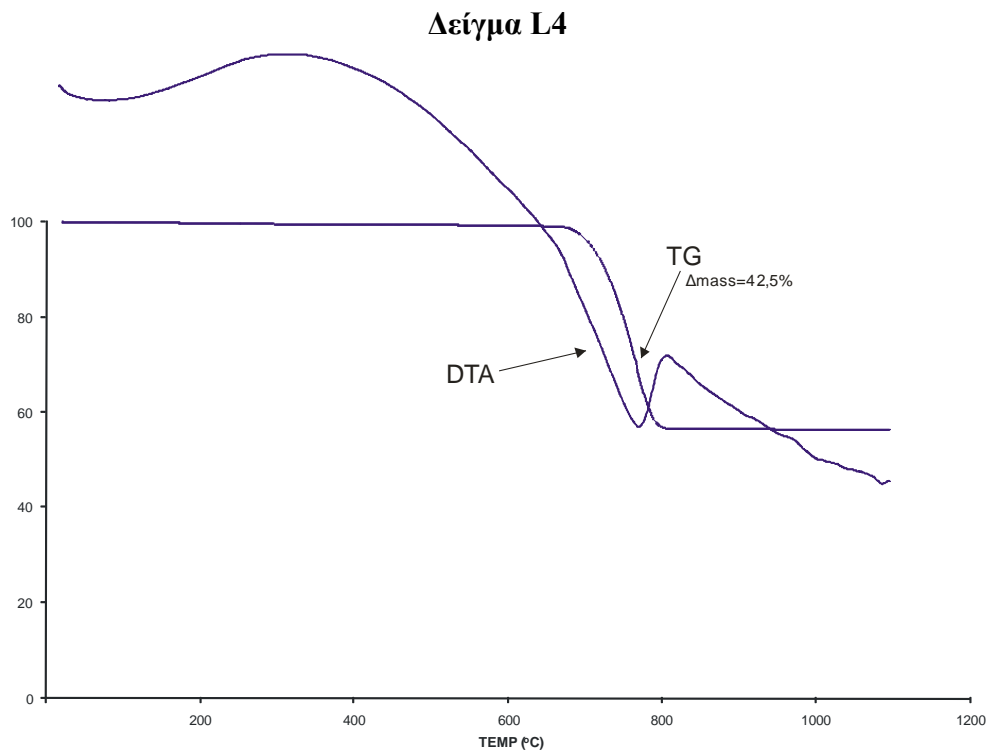
Δείγμα L2



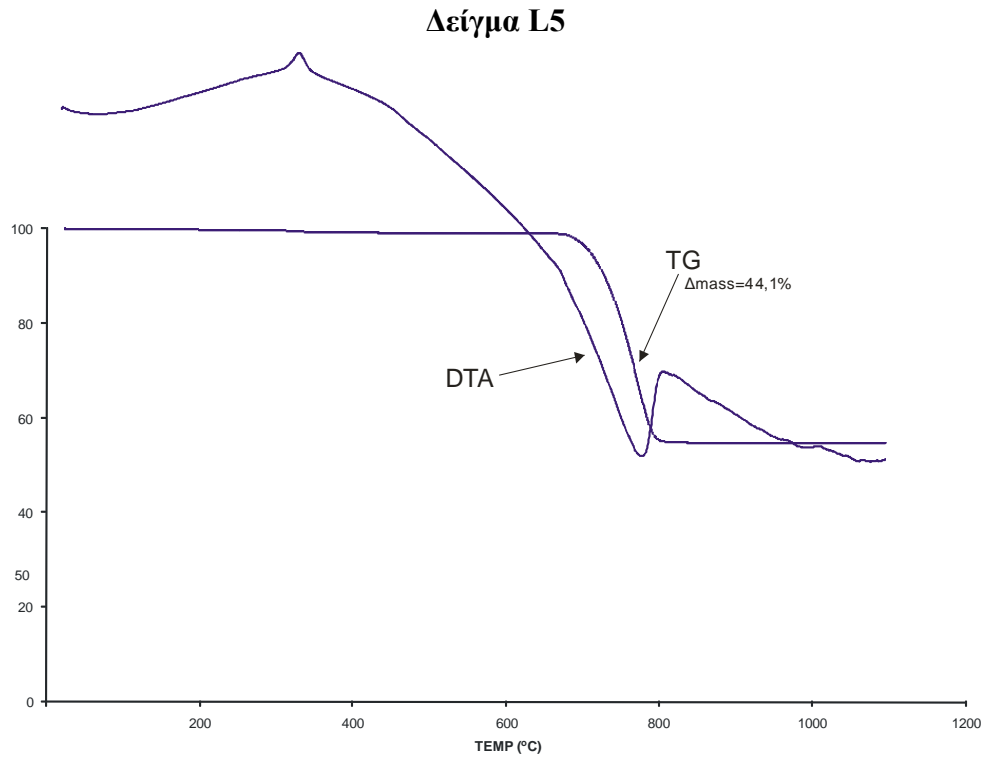
Σχήμα Δ.2: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 43,25%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχθών προσμίξεων.



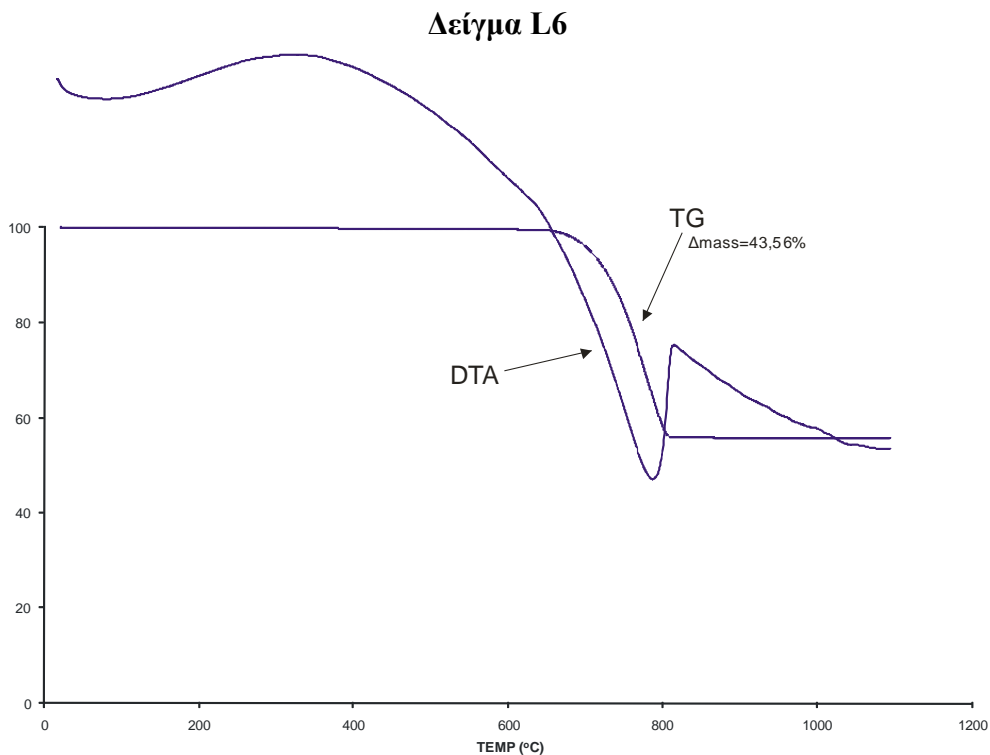
Σχήμα Δ.3: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 43%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχθών προσμίξεων.



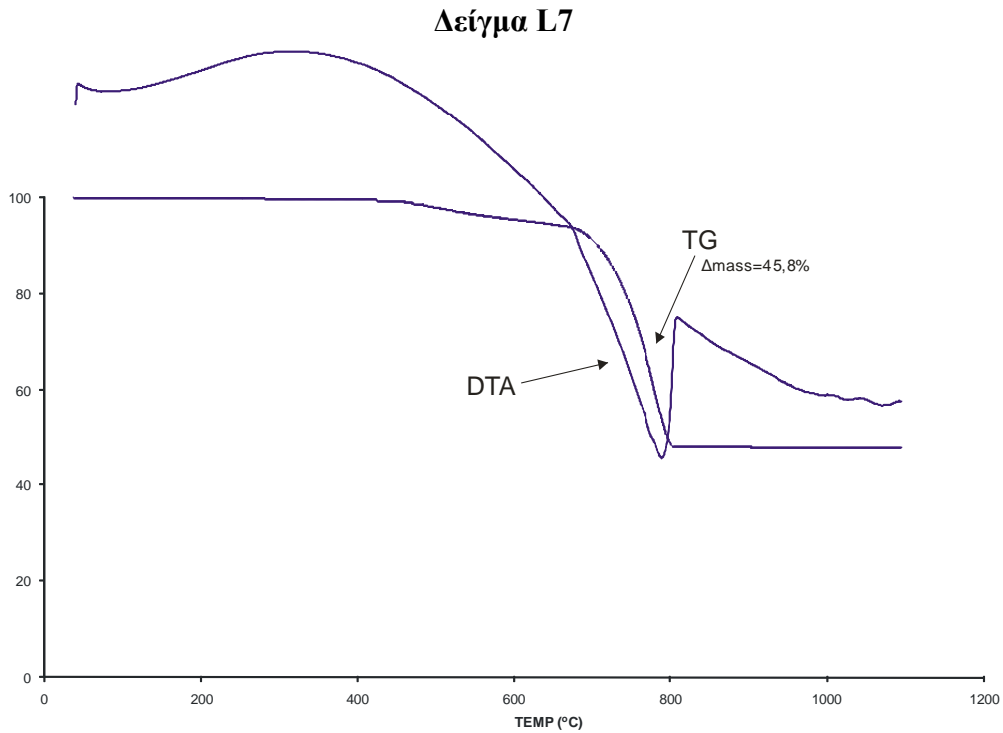
Σχήμα Δ.4: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 42,5%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχθών προσμίξεων.



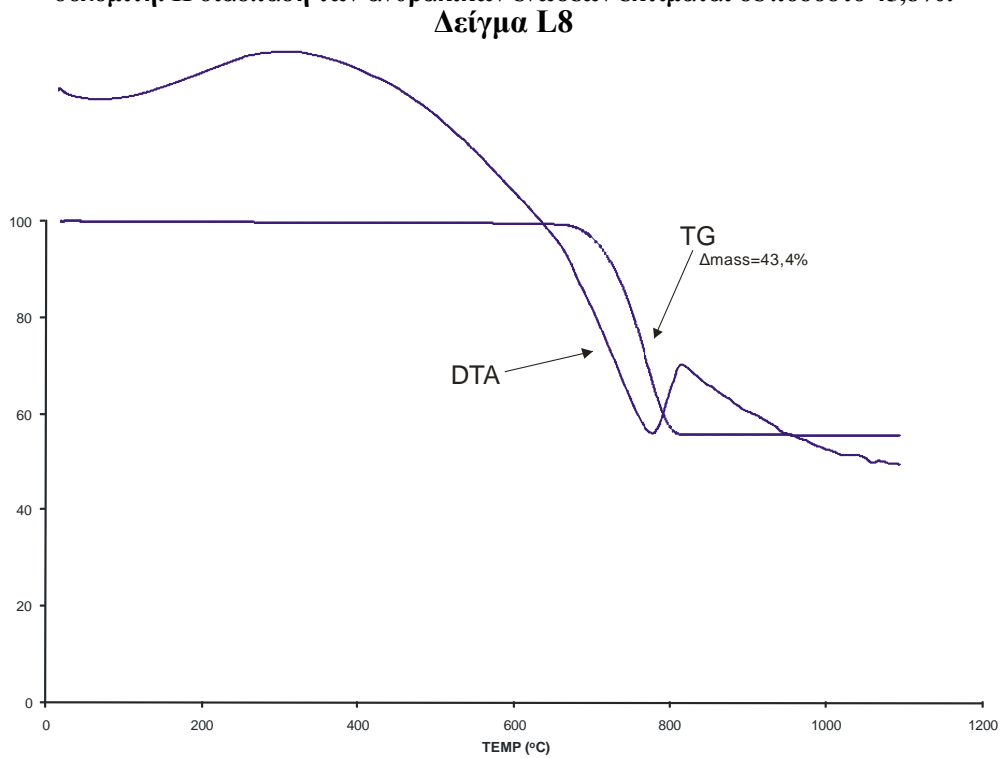
Σχήμα Δ.5: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 44,1%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχνών προσμίξεων.



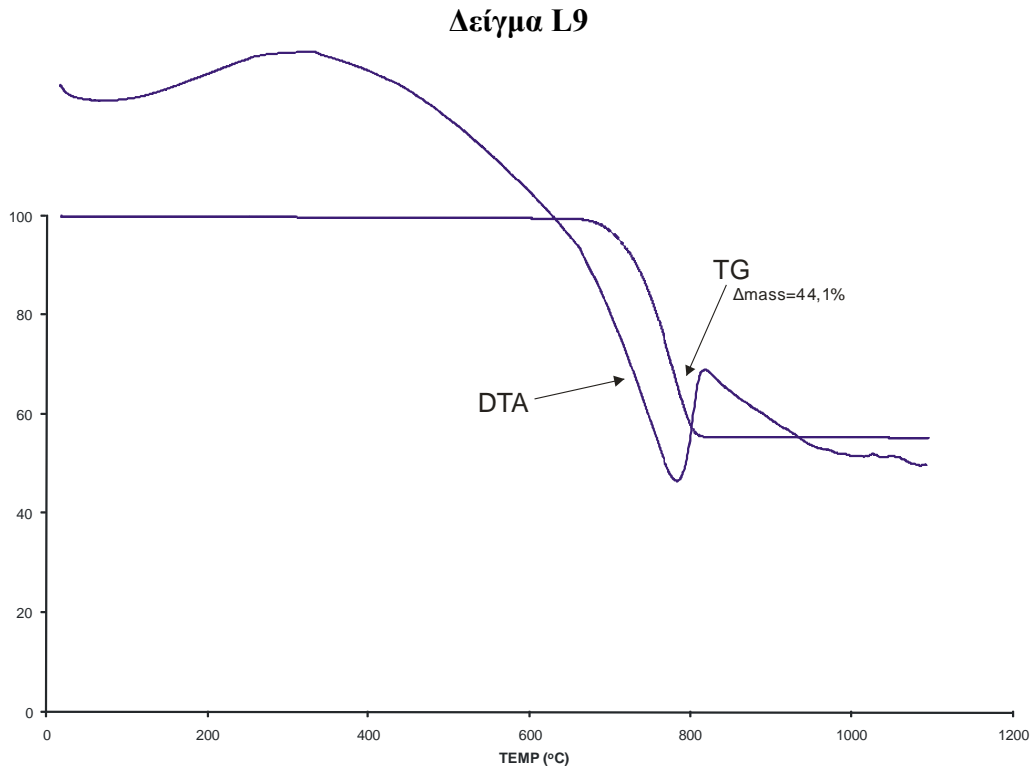
Σχήμα Δ.6: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 43,56%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχνών προσμίξεων.



Σχήμα Δ.7: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση αυτή του δολομίτη. Η διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων εκτιμάται σε ποσοστό 45,8%.

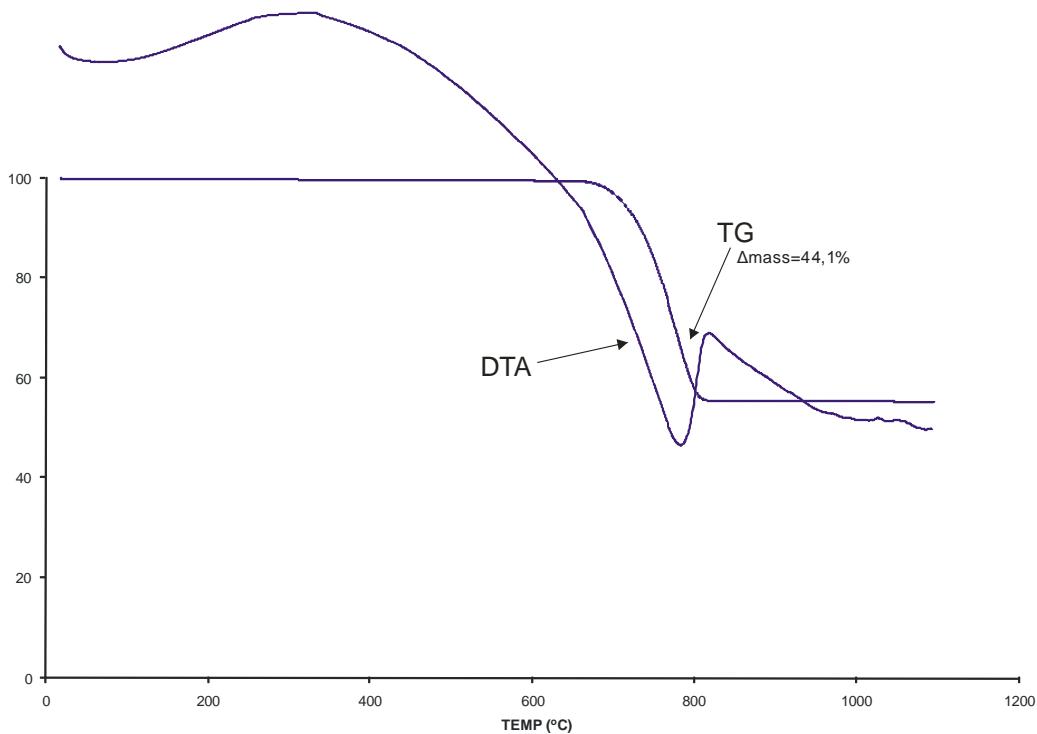


Σχήμα Δ.8: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 43,4%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχθών προσμίξεων.



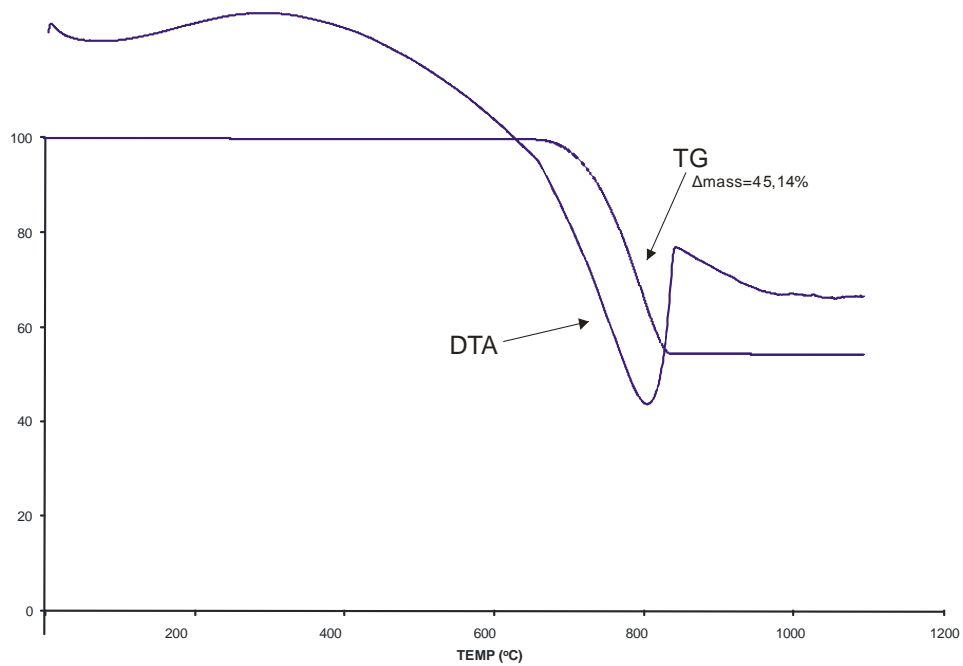
Σχήμα Δ.9: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 44,1%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχνών προσμίξεων κυρίως Mg.

Δείγμα L10



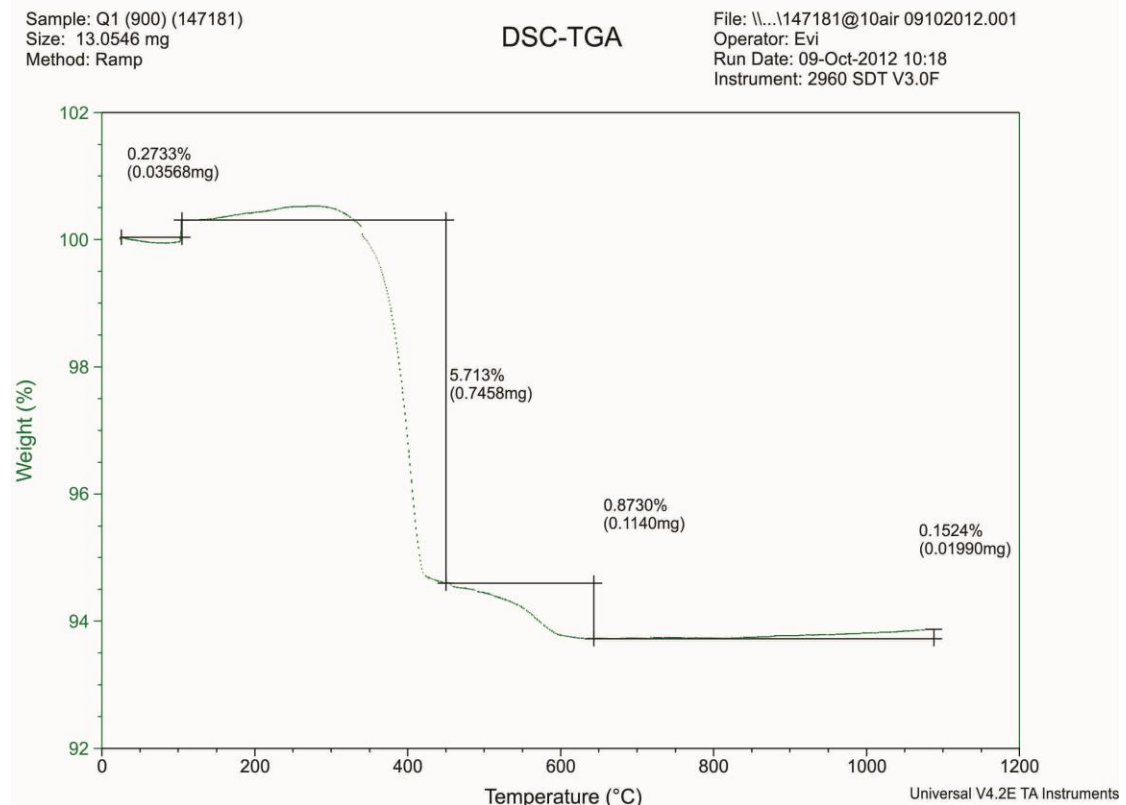
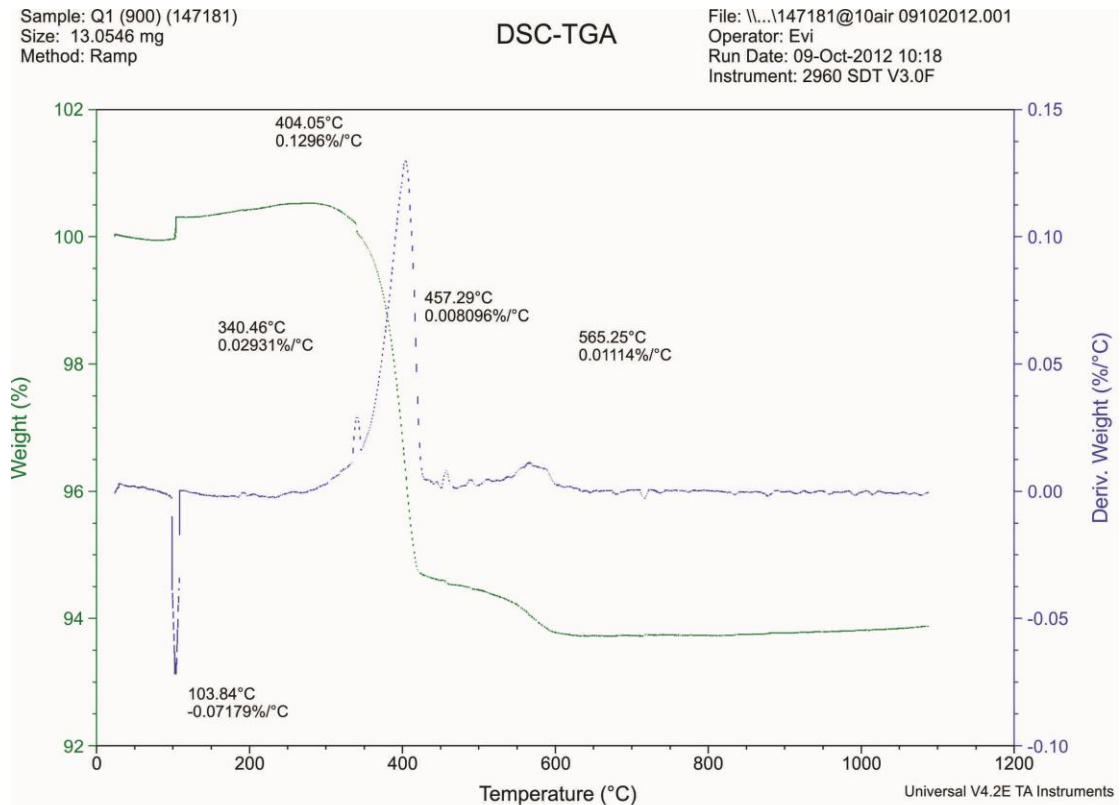
Σχήμα Δ.10: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 44,1%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχνών προσμίξεων.

Δείγμα L11



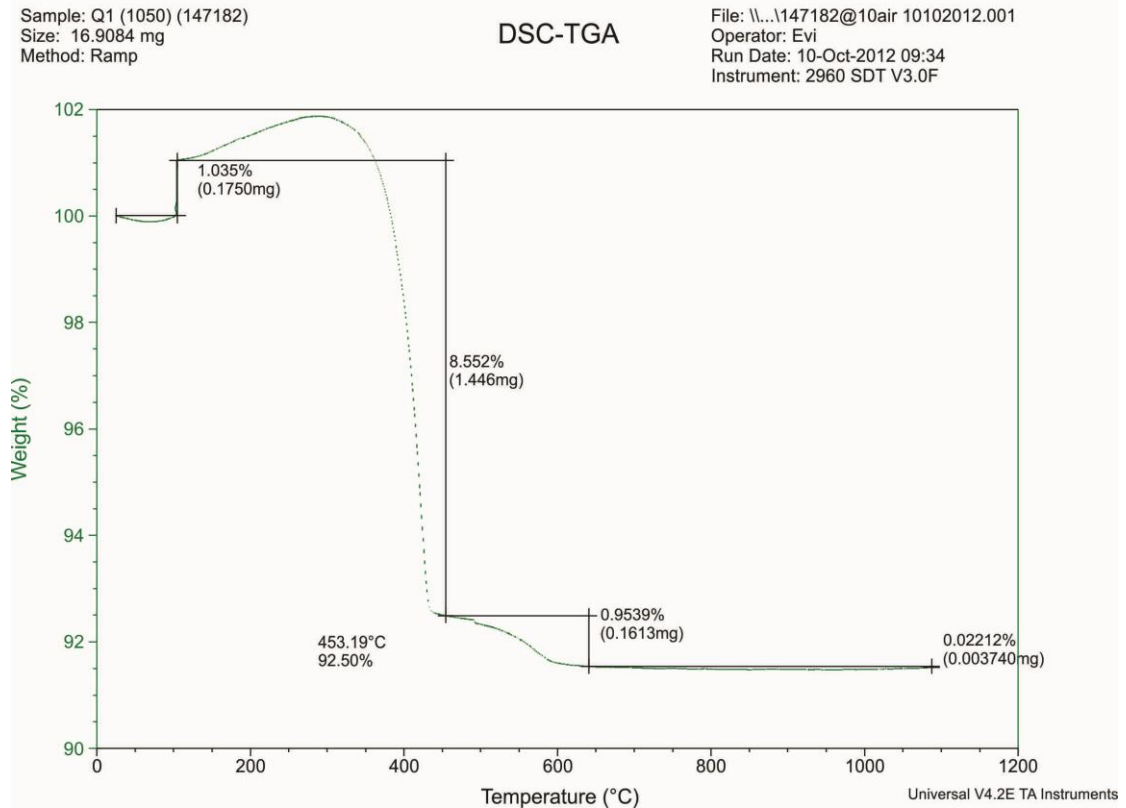
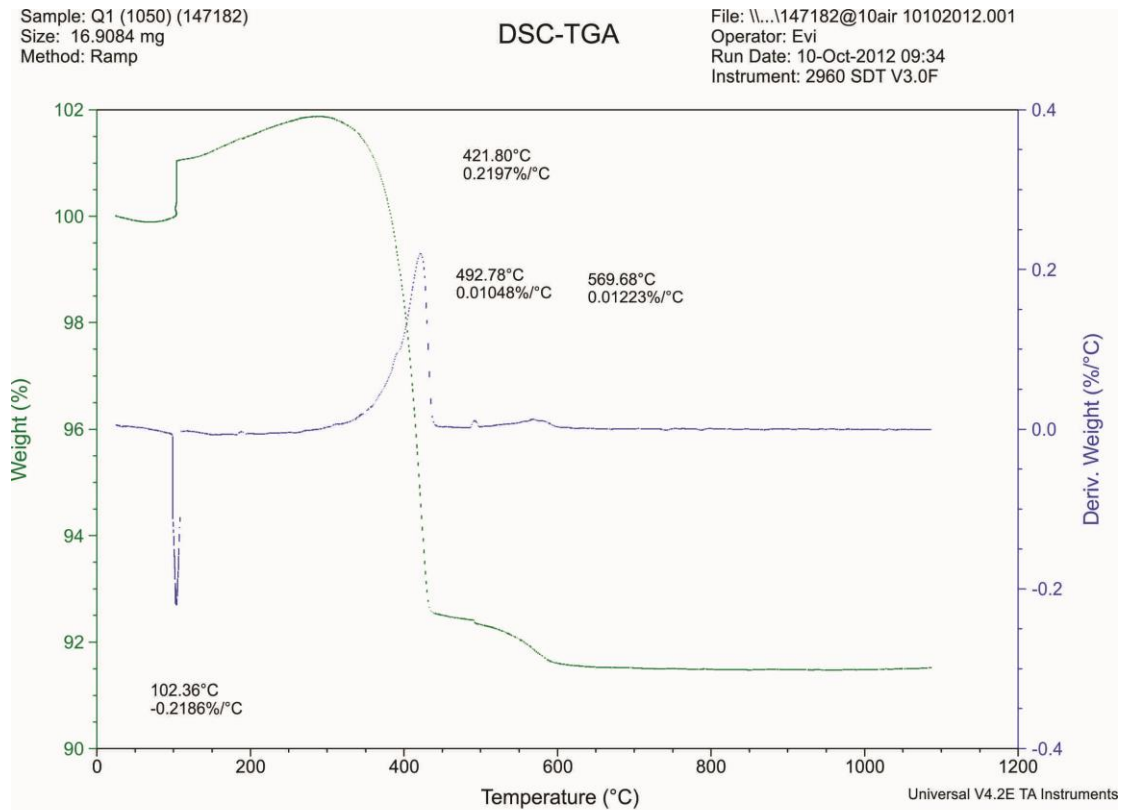
Σχήμα Δ.11: Η εκτίμηση TG/DTA θερμικών καμπυλών δείχνει την κυρίαρχη φάση ως ασβεστίτη με ποσοστό 45,14%. Η διαφοροποίηση από την ιδανική τιμή ασβεστίτη δείχνει την παρουσία ιχνών προσμίξεων.

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΑΣΒΕΣΤΗ**

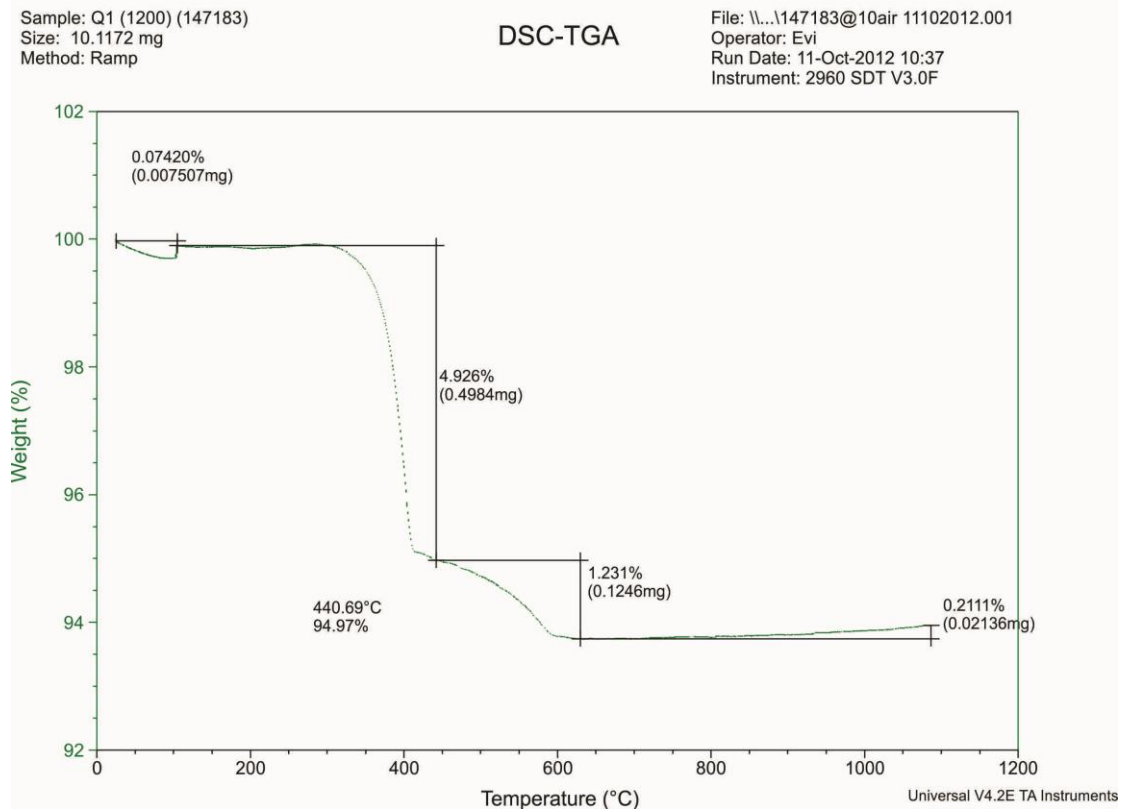
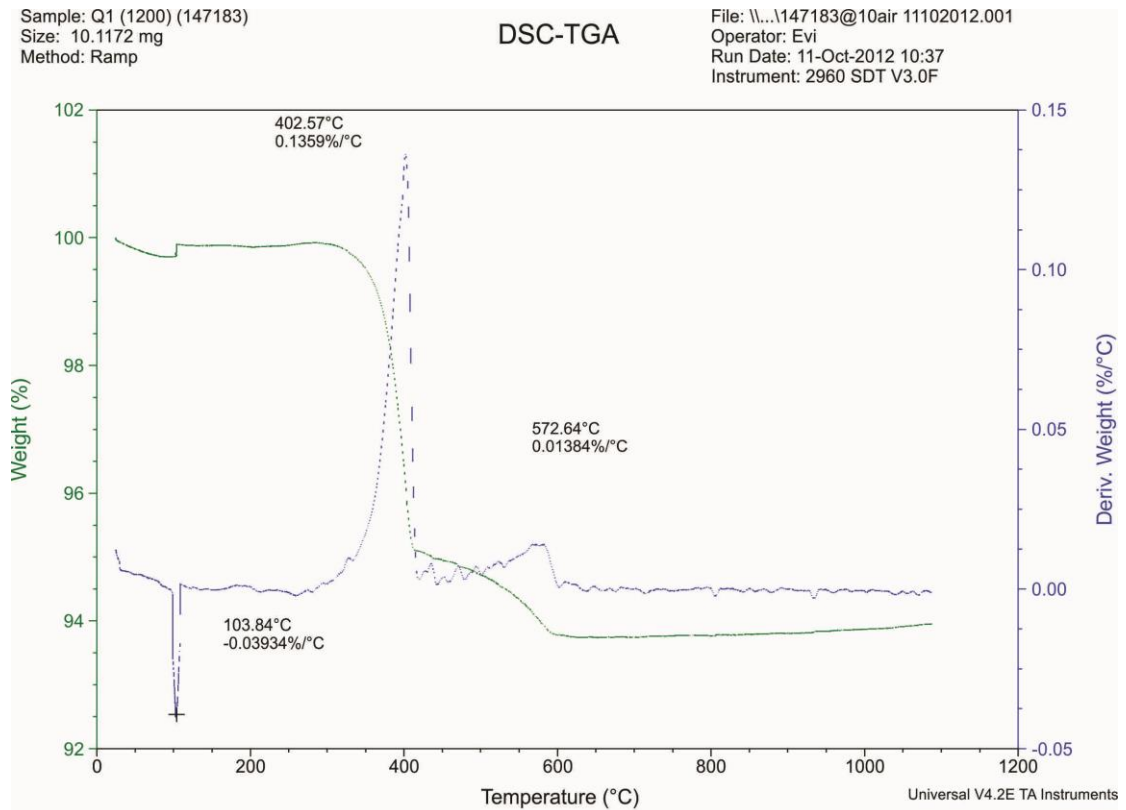


Σχήμα Δ.12: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q1 (900 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).

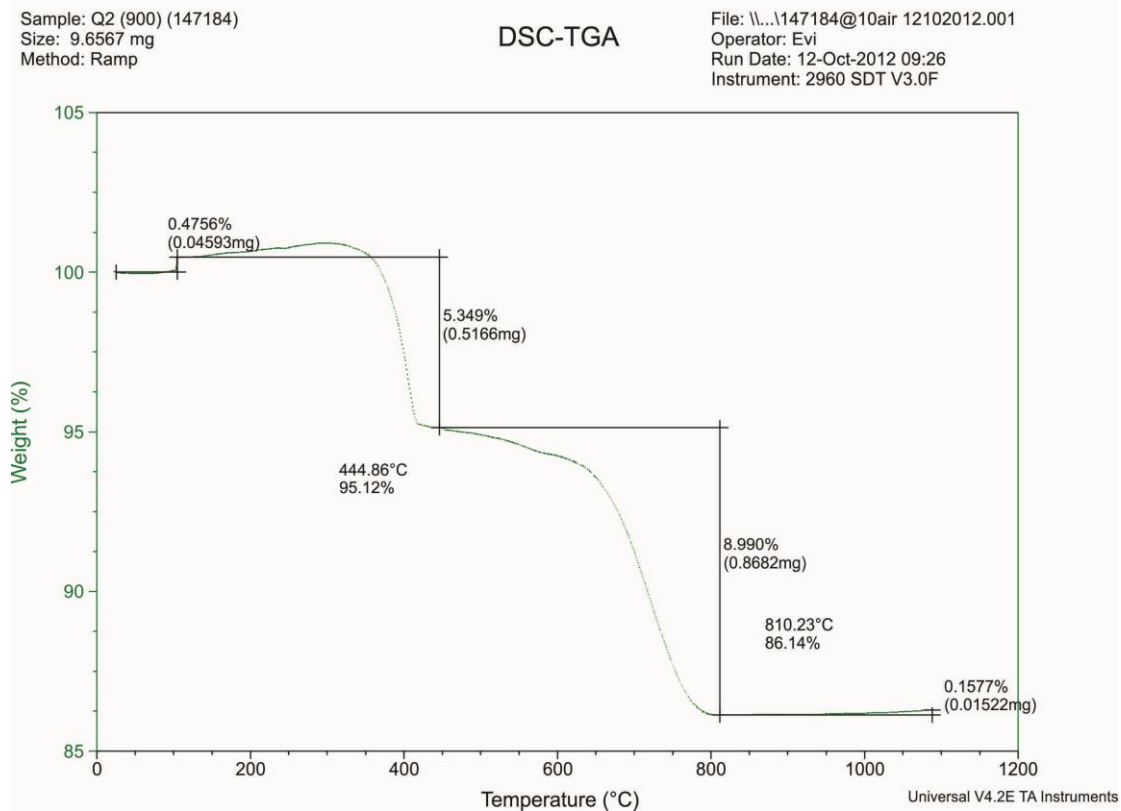
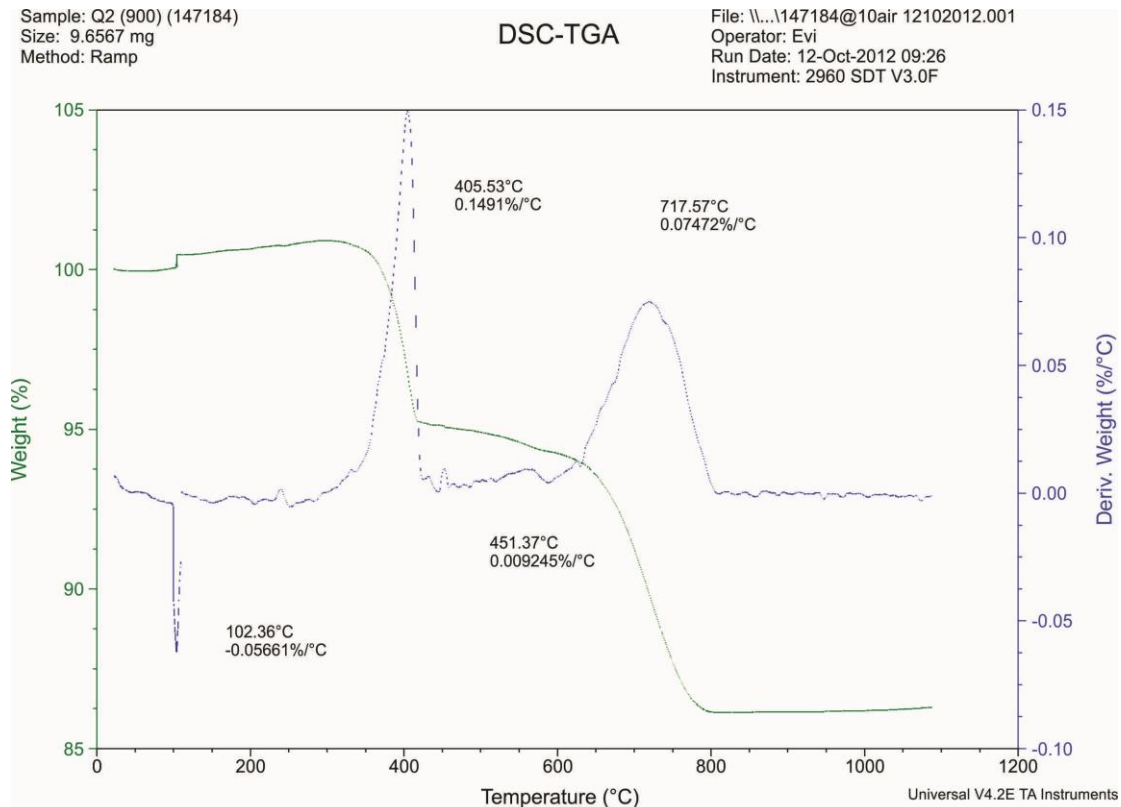
Παρ. Δ: Θερμική Ανάλυση



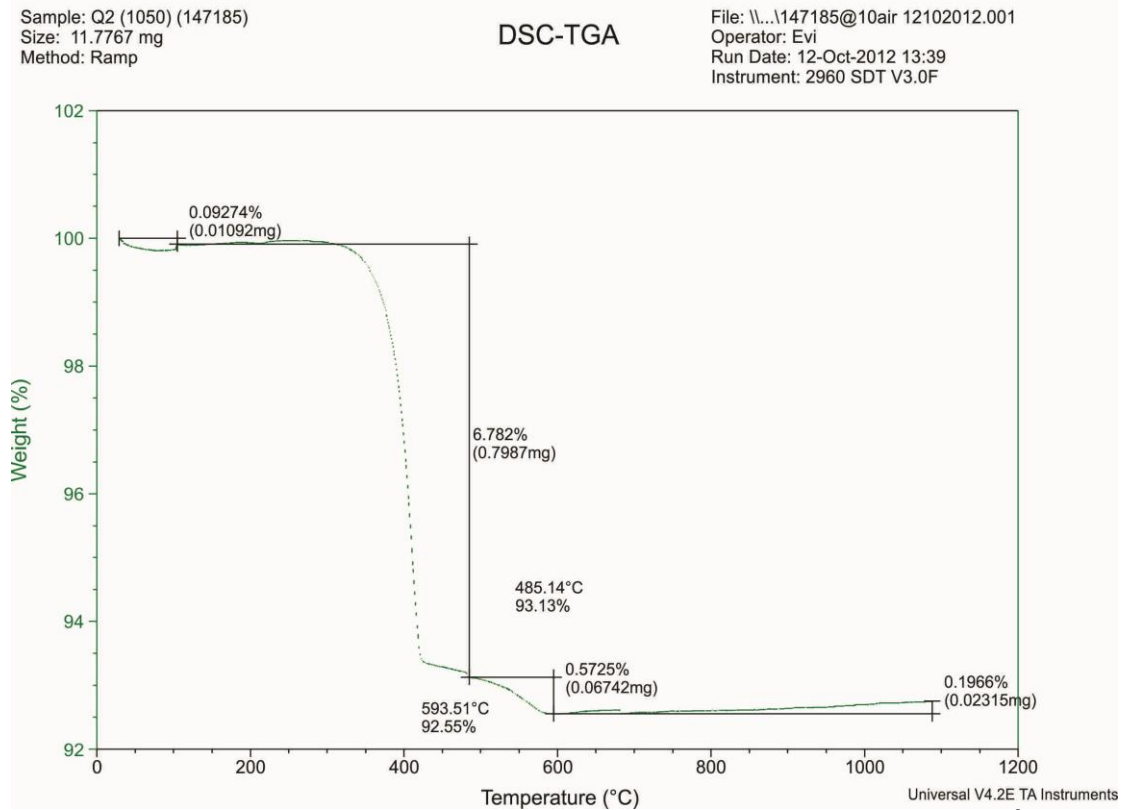
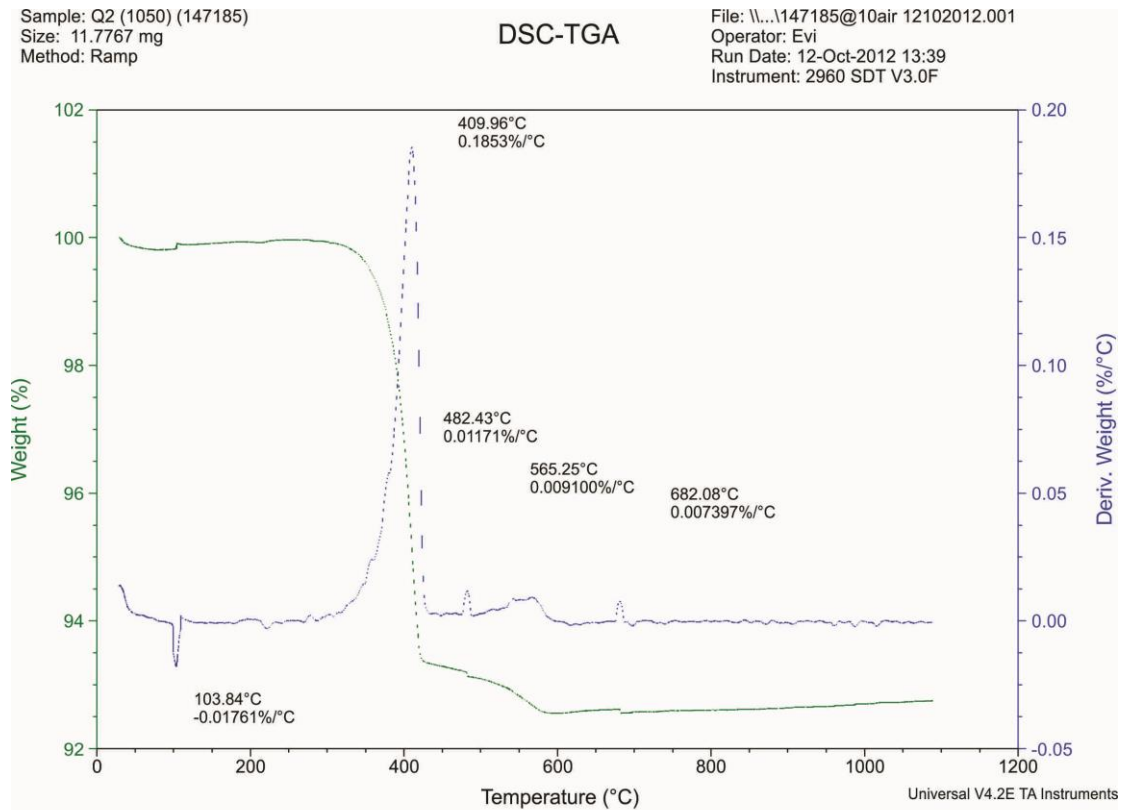
Σχήμα Δ.13: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q1 (1050 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



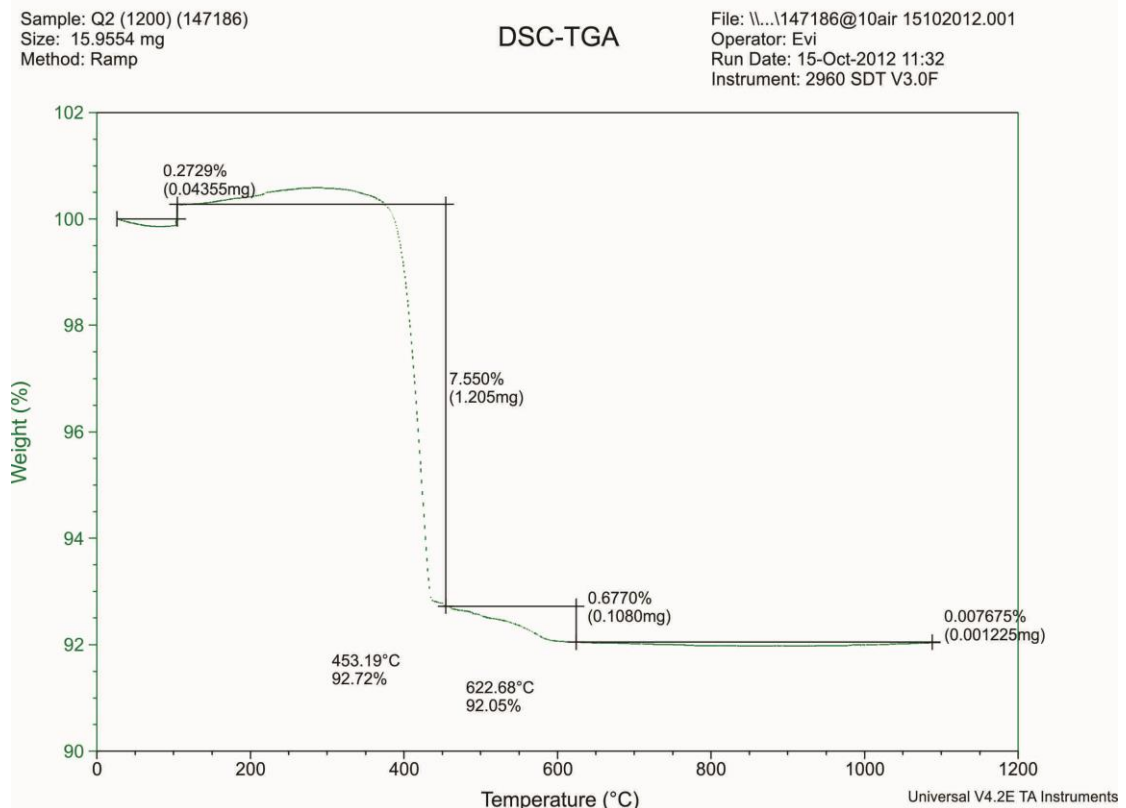
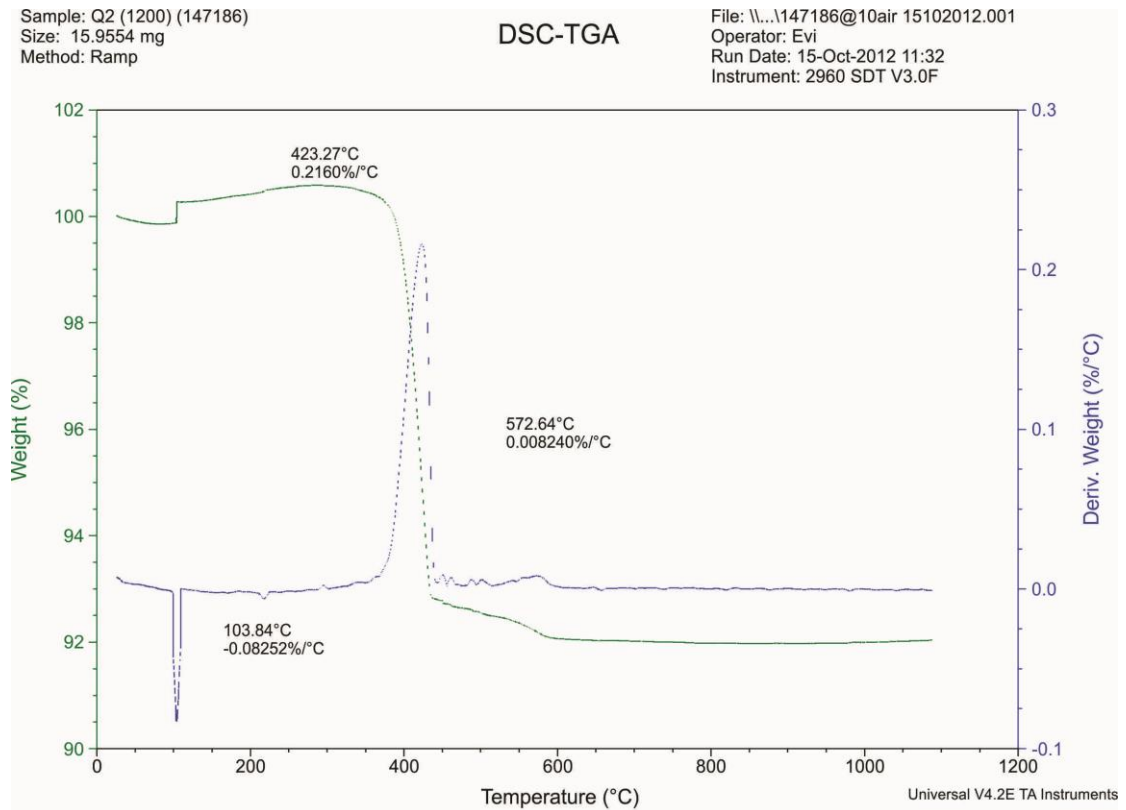
Σχήμα Δ.14: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q1 (1200 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



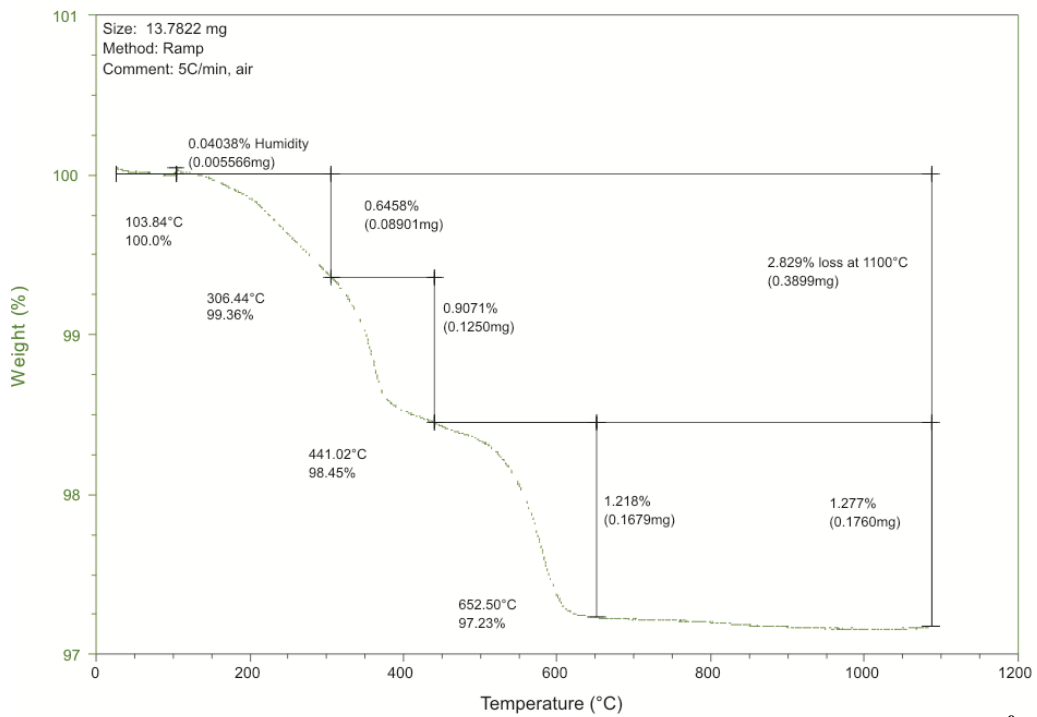
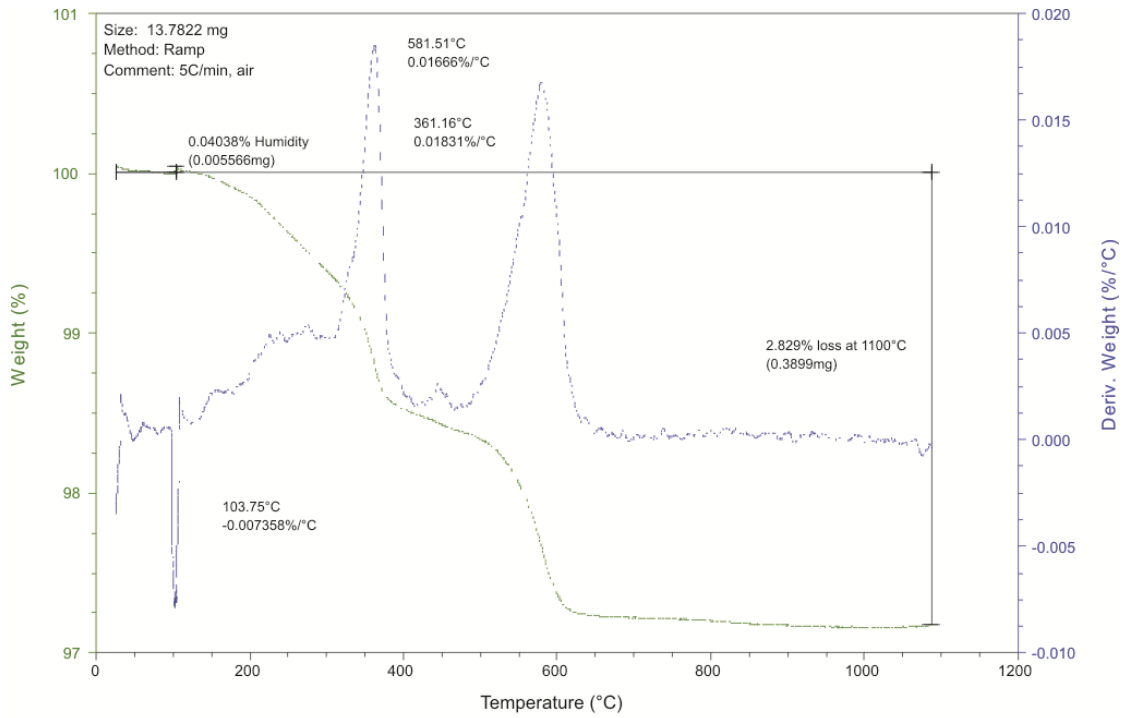
Σχήμα Δ.15: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q2 (900 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



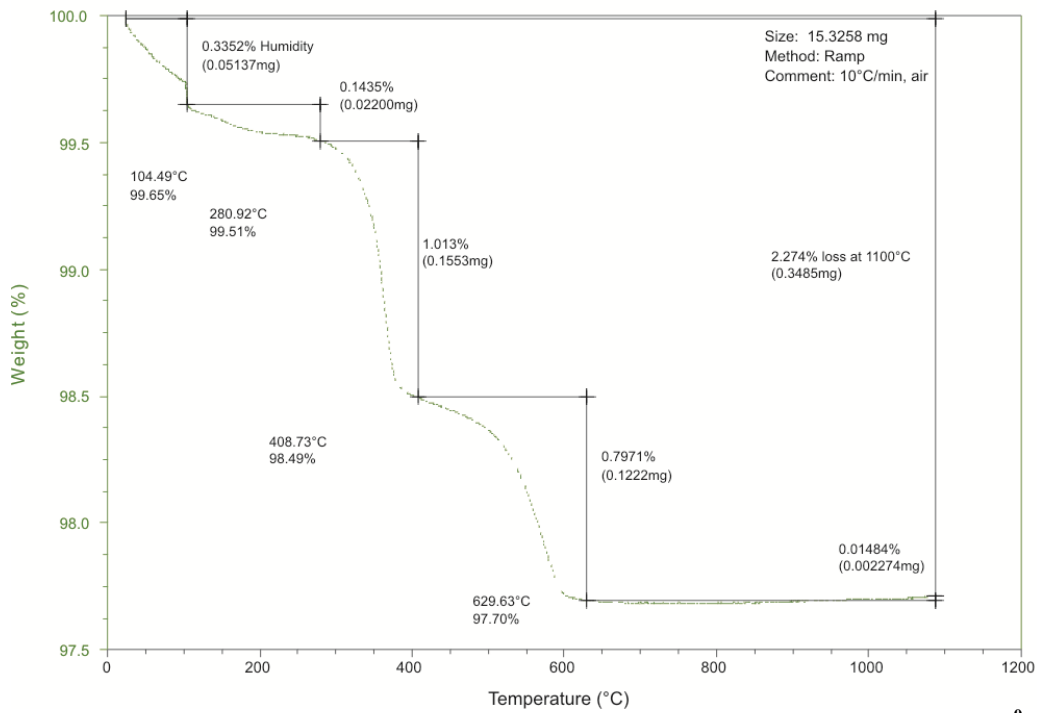
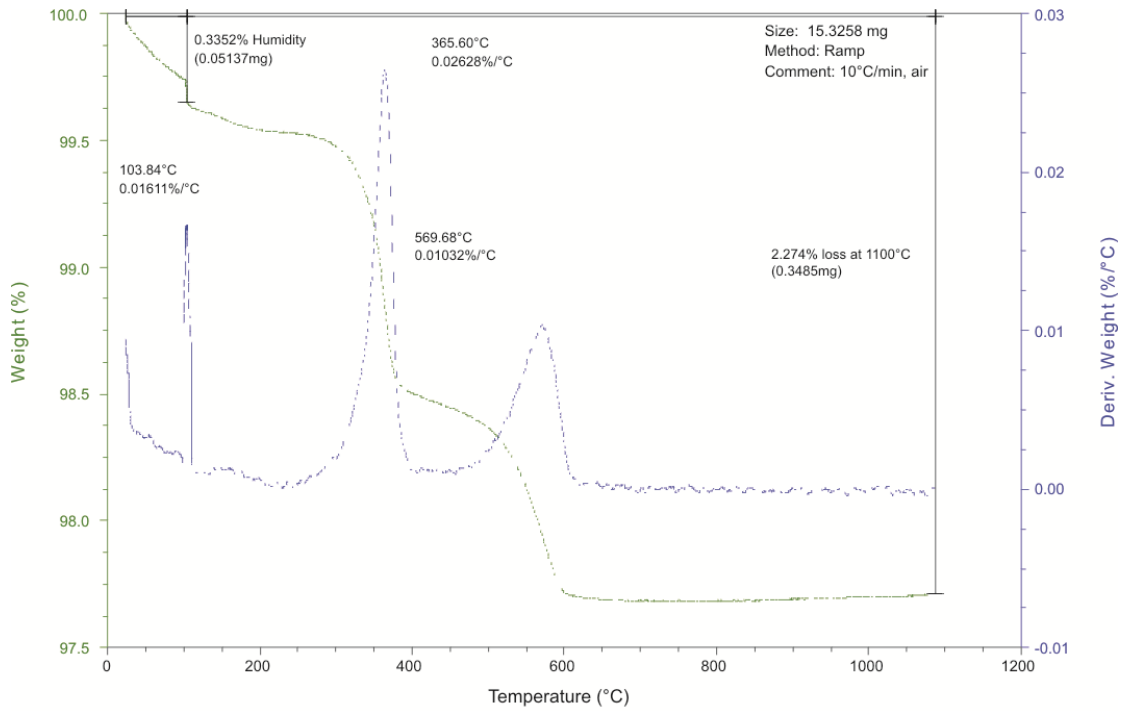
Σχήμα Δ.16: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q2 (1050 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



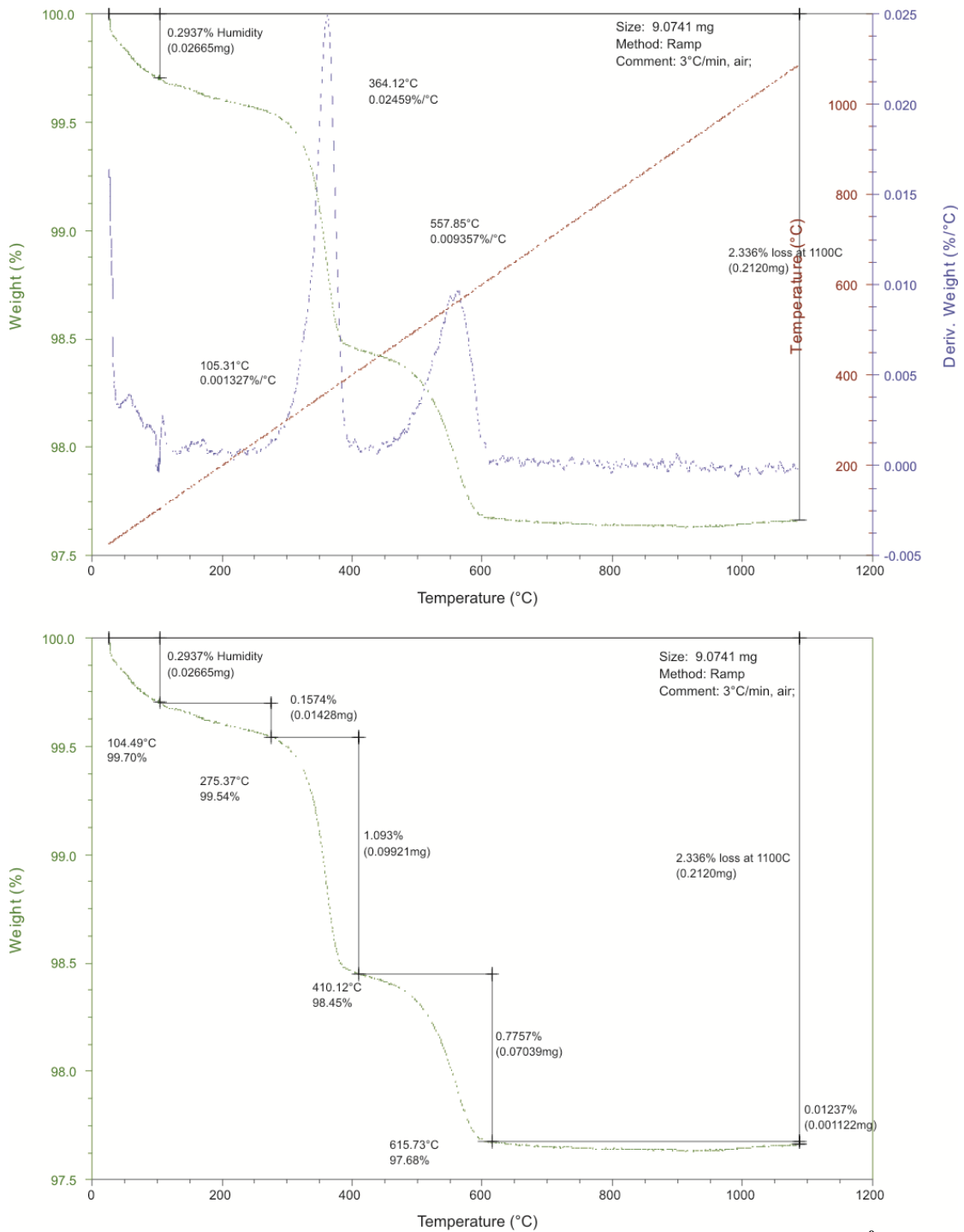
Σχήμα Δ.17: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q2 (1200 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



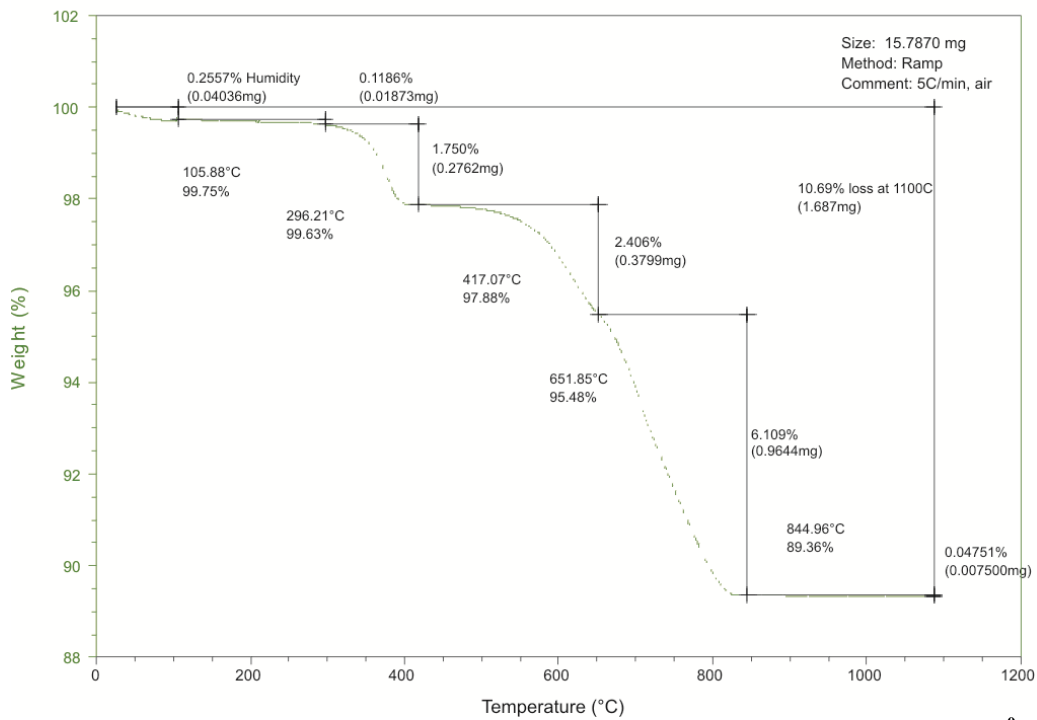
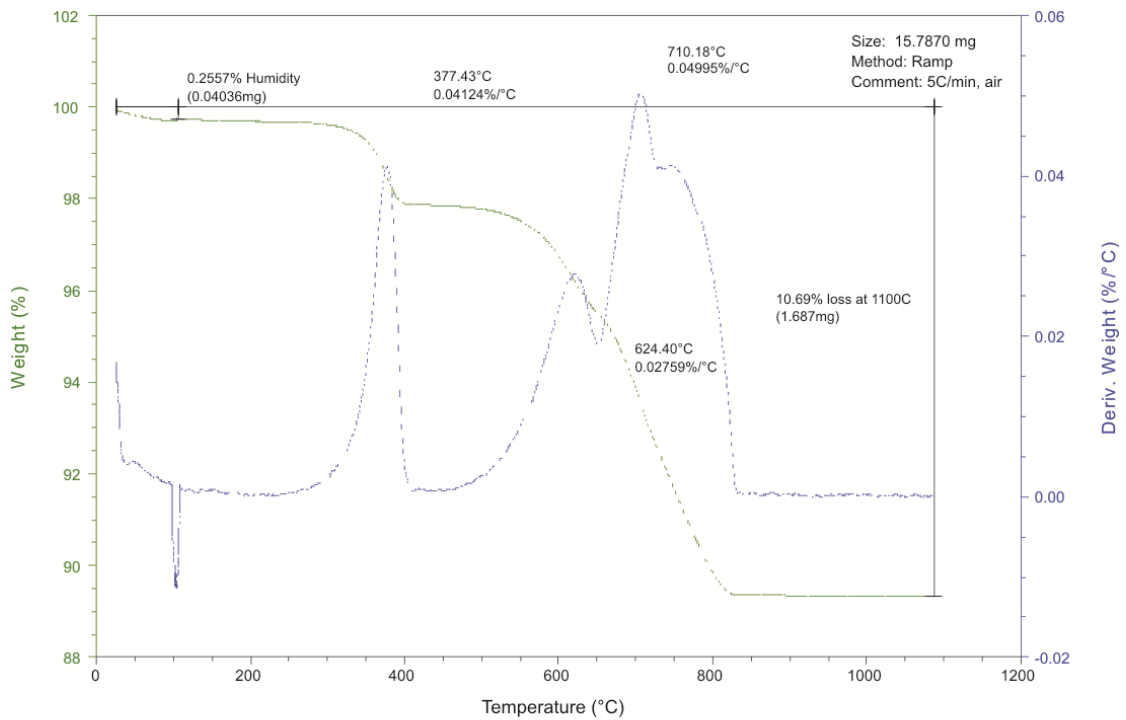
Σχήμα Δ.18: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q7 (900 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



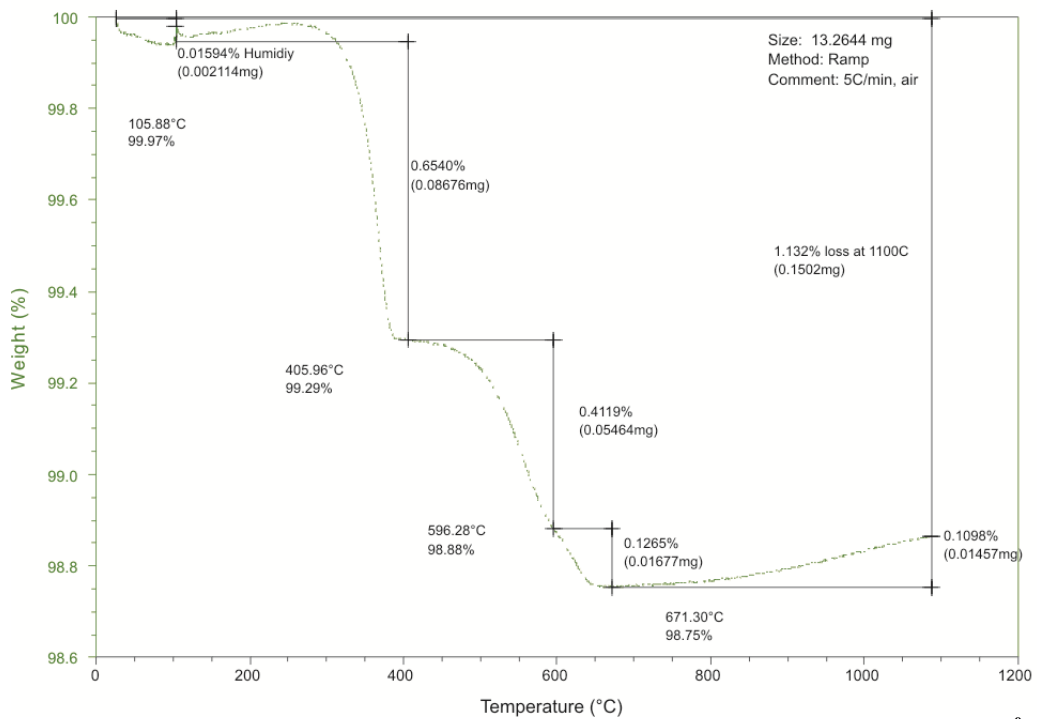
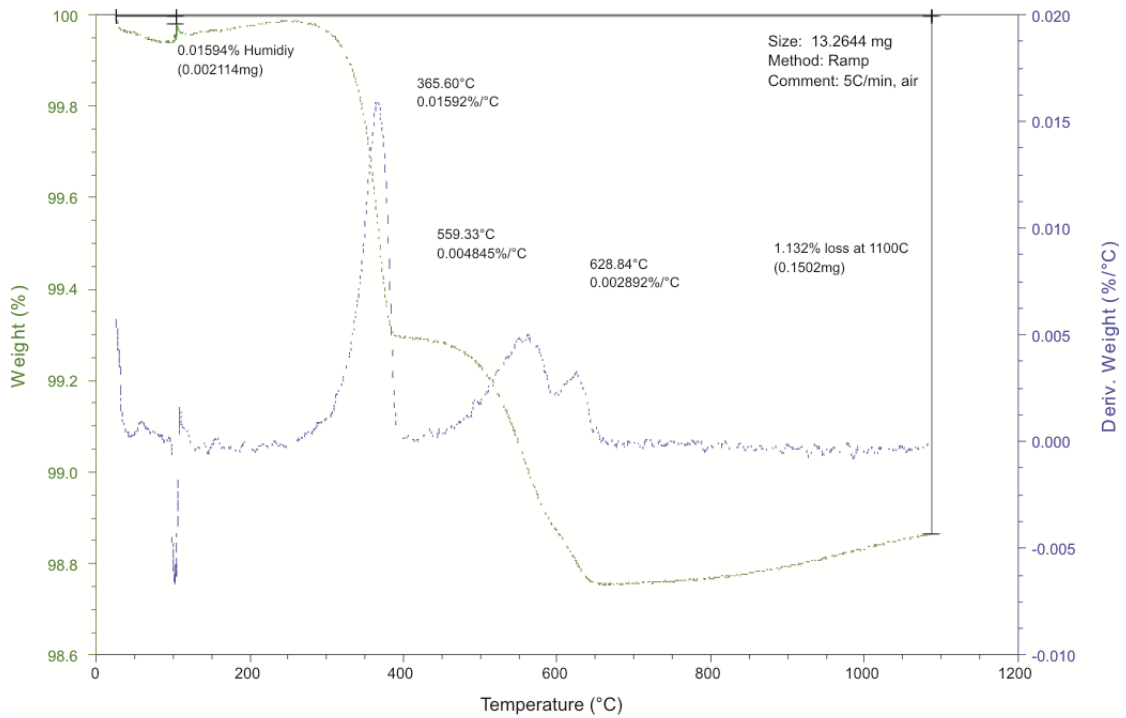
Σχήμα Δ.19: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q7 (1050 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



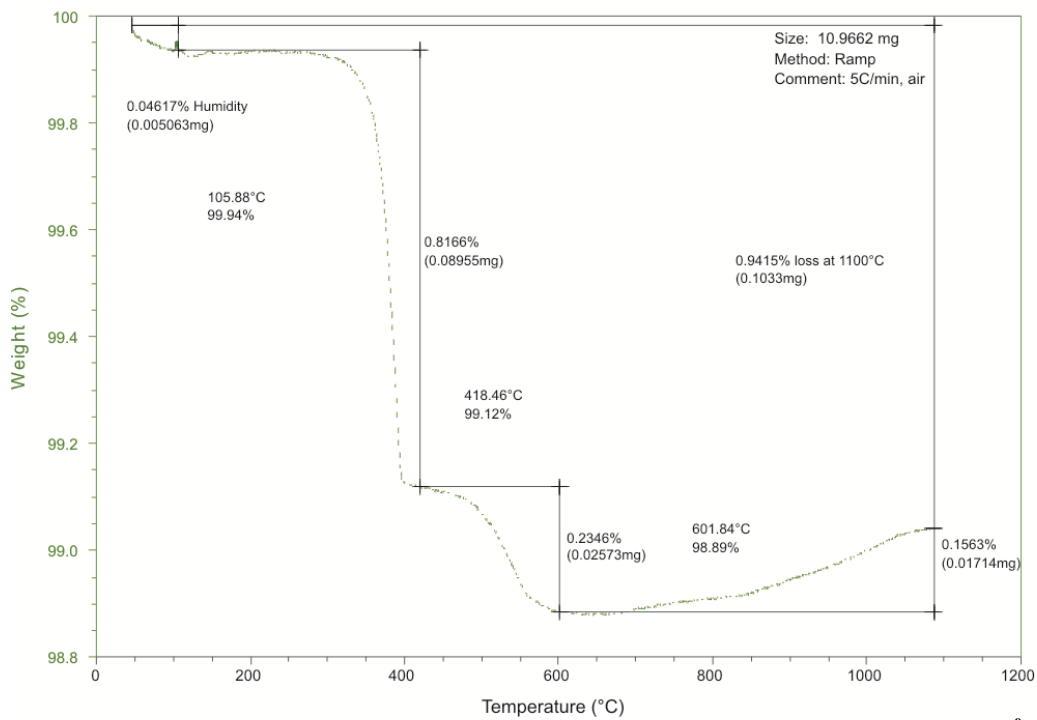
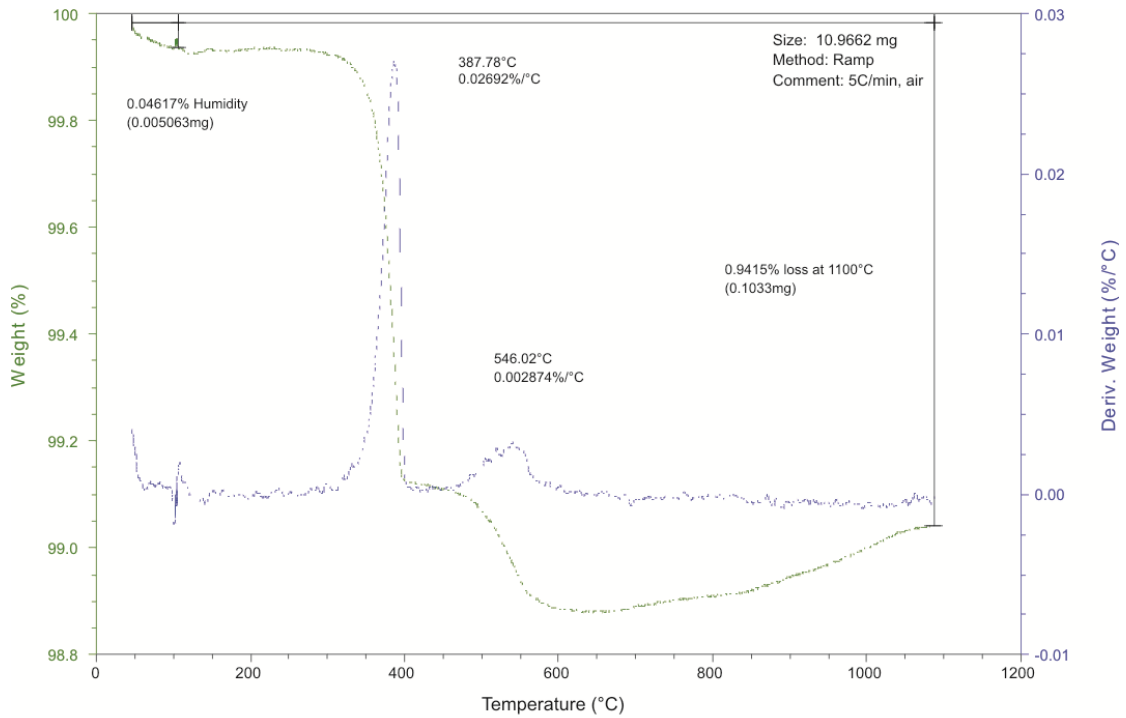
Σχήμα Δ.20: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q7 (1200 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



Σχήμα Δ.21: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q8 (900 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).



Σχήμα Δ.22: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q8 (1050 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).

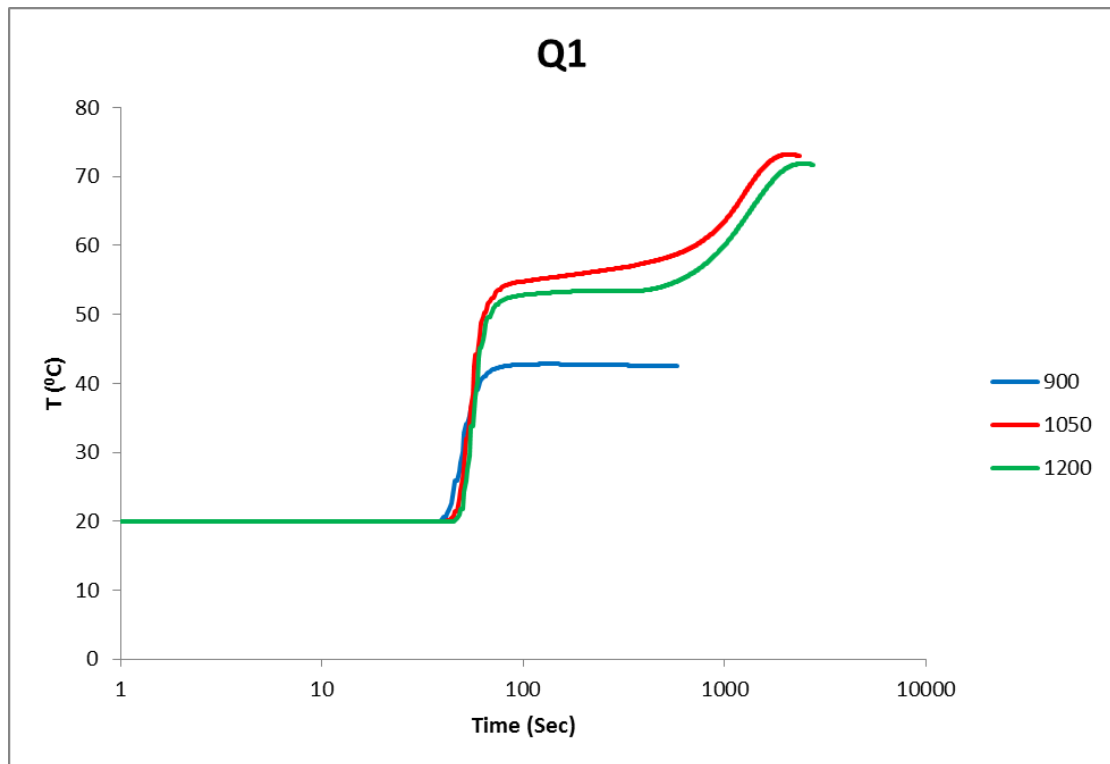


Σχήμα Δ.23: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DSC για το δείγμα Q8 (1200 °C). Απεικονίζονται οι (πάνω διάγραμμα) δομικές μετατροπές και οι αντίστοιχες (κάτω διάγραμμα) απώλειες βάρους (βλ. Επίσης Κεφάλαιο 11, πίνακα 11.4).

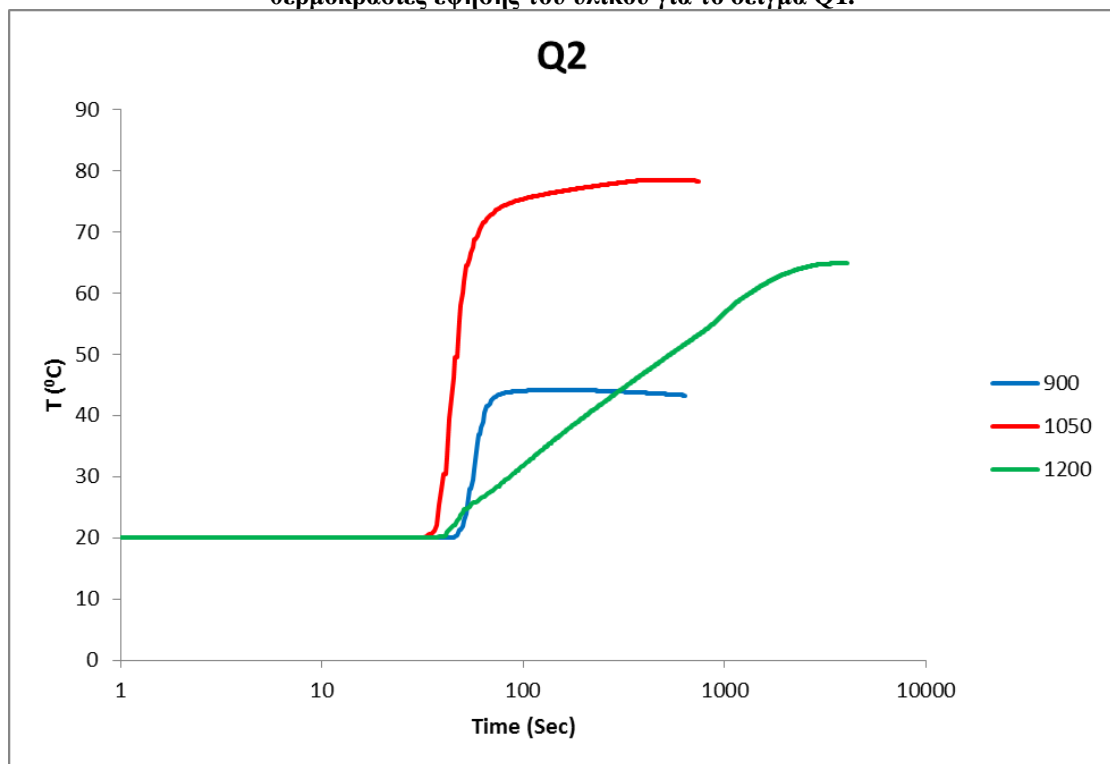
Παράρτημα Ε

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

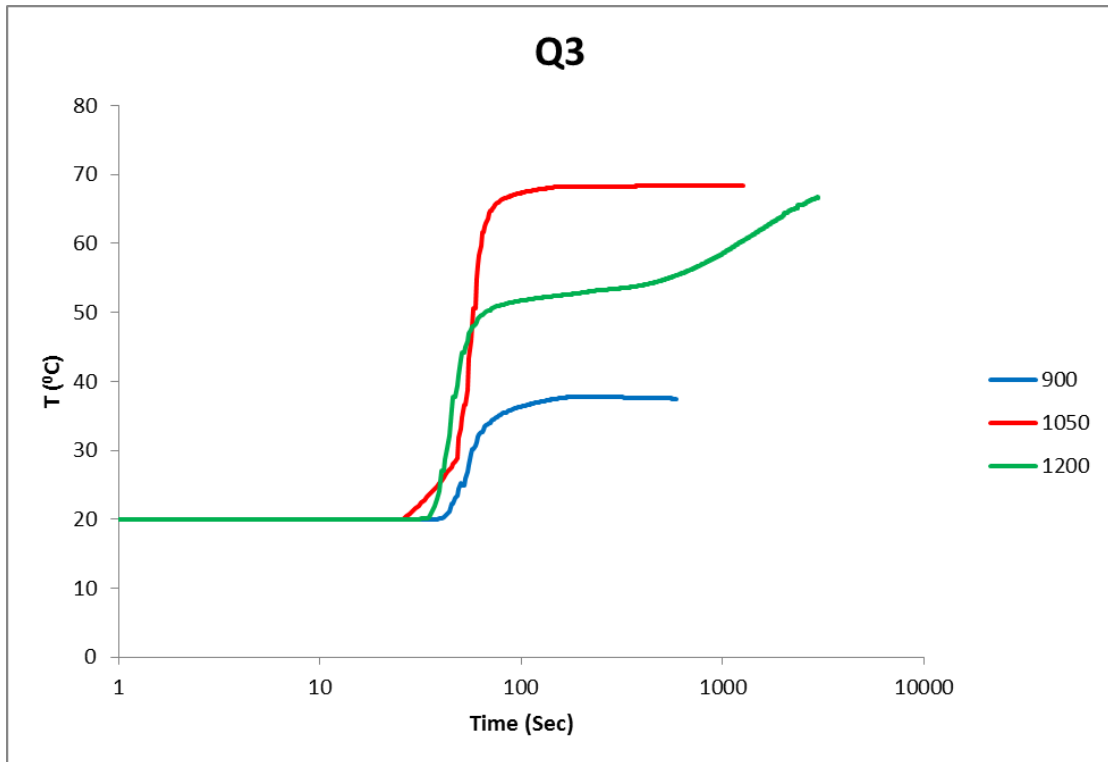
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΦΡΕΣΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**



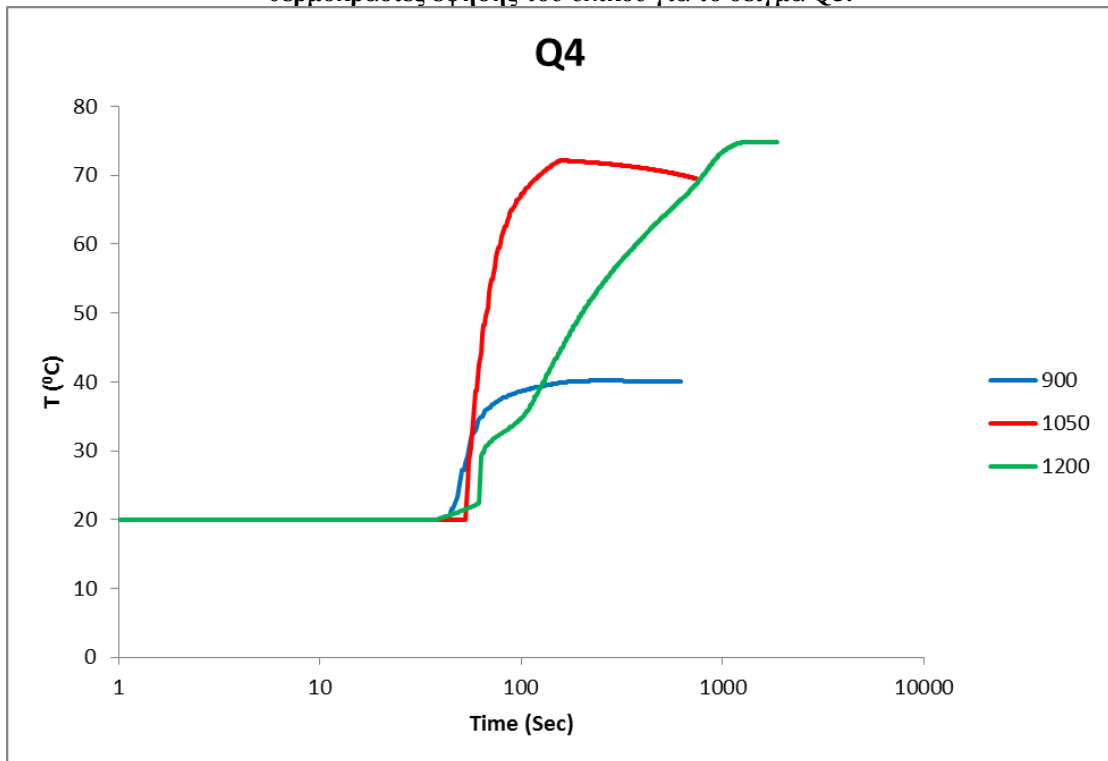
Σχήμα Ε.1: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q1.



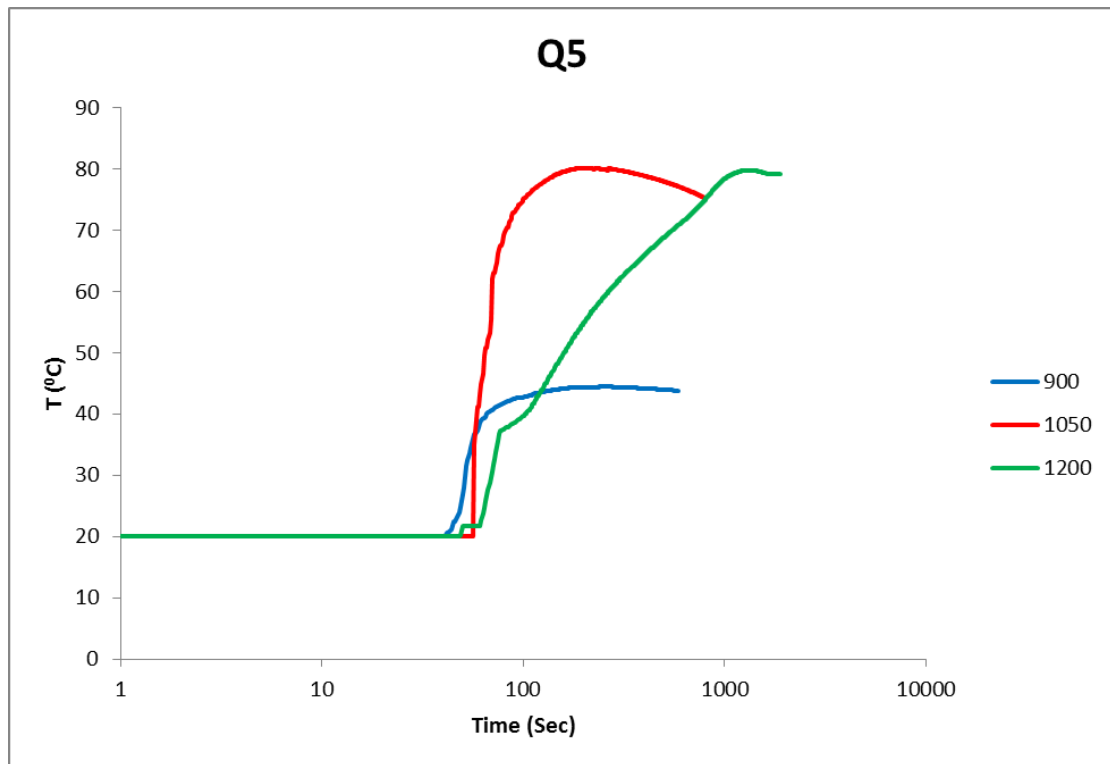
Σχήμα Ε.2: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q2.



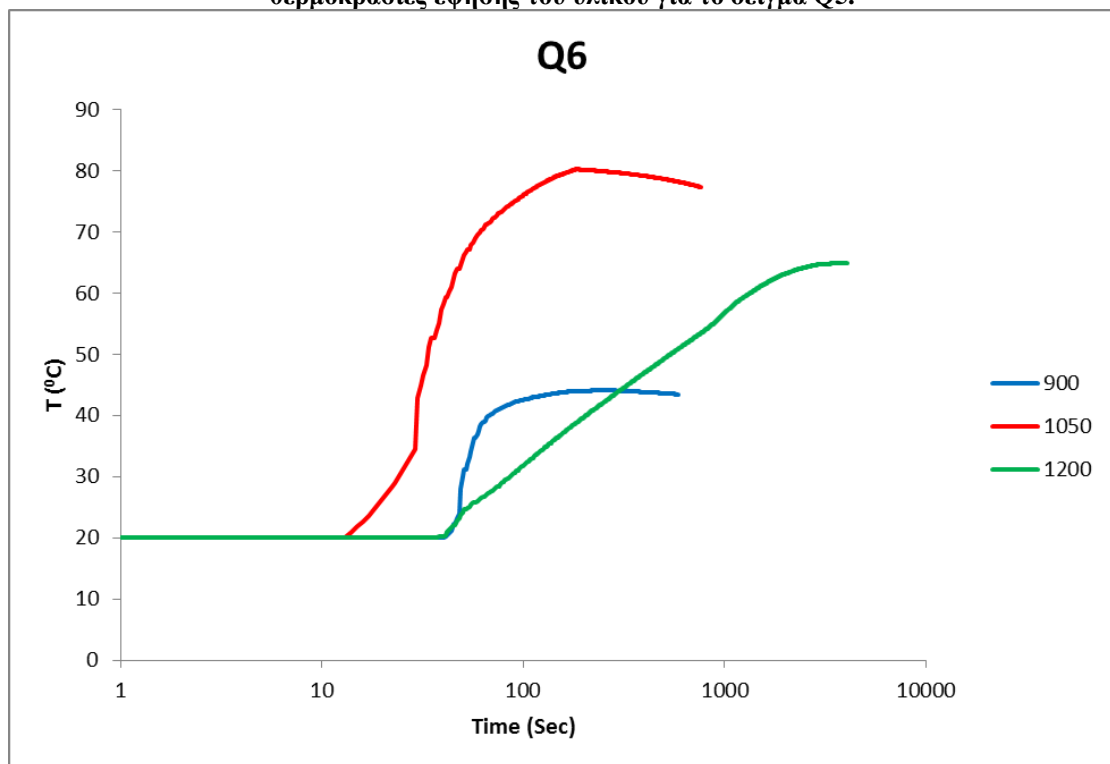
Σχήμα Ε.3: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q3.



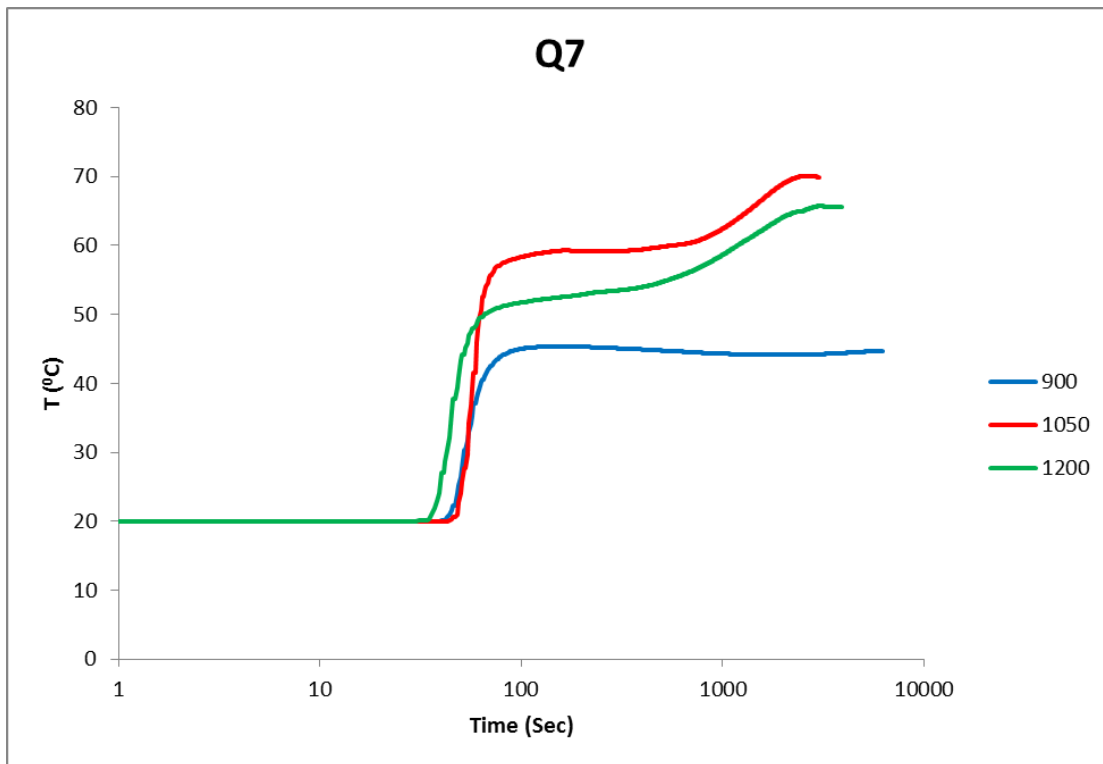
Σχήμα Ε.4: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q4.



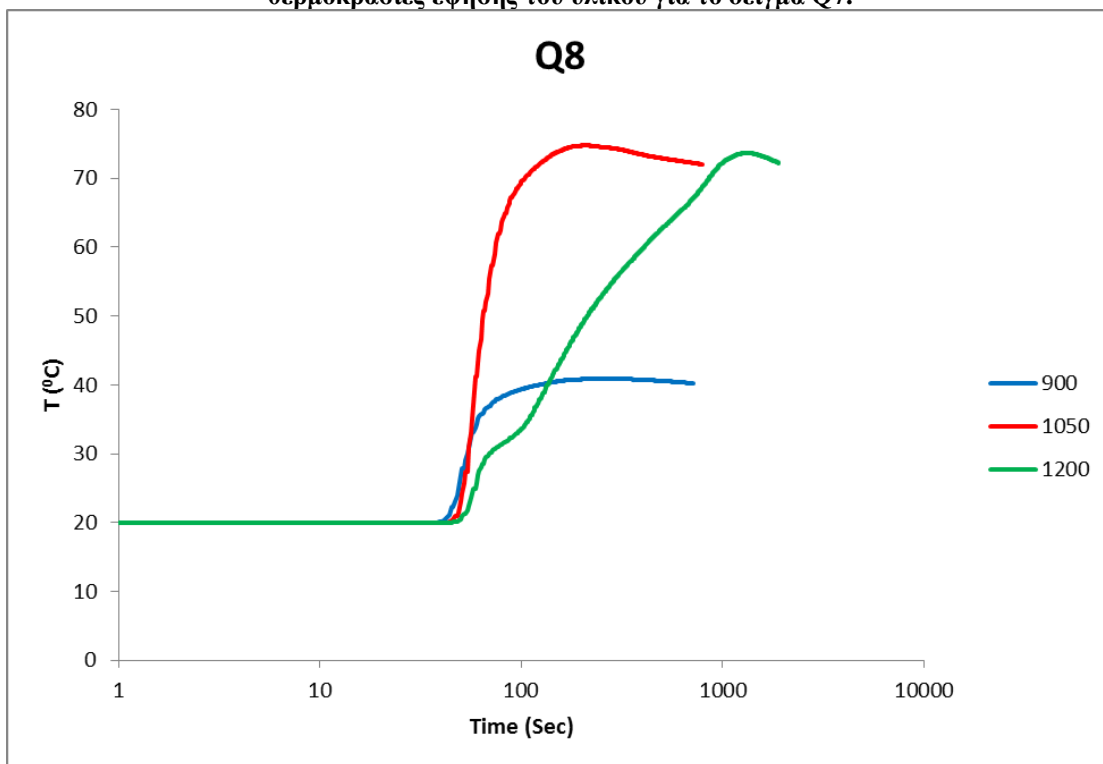
Σχήμα Ε.5: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q5.



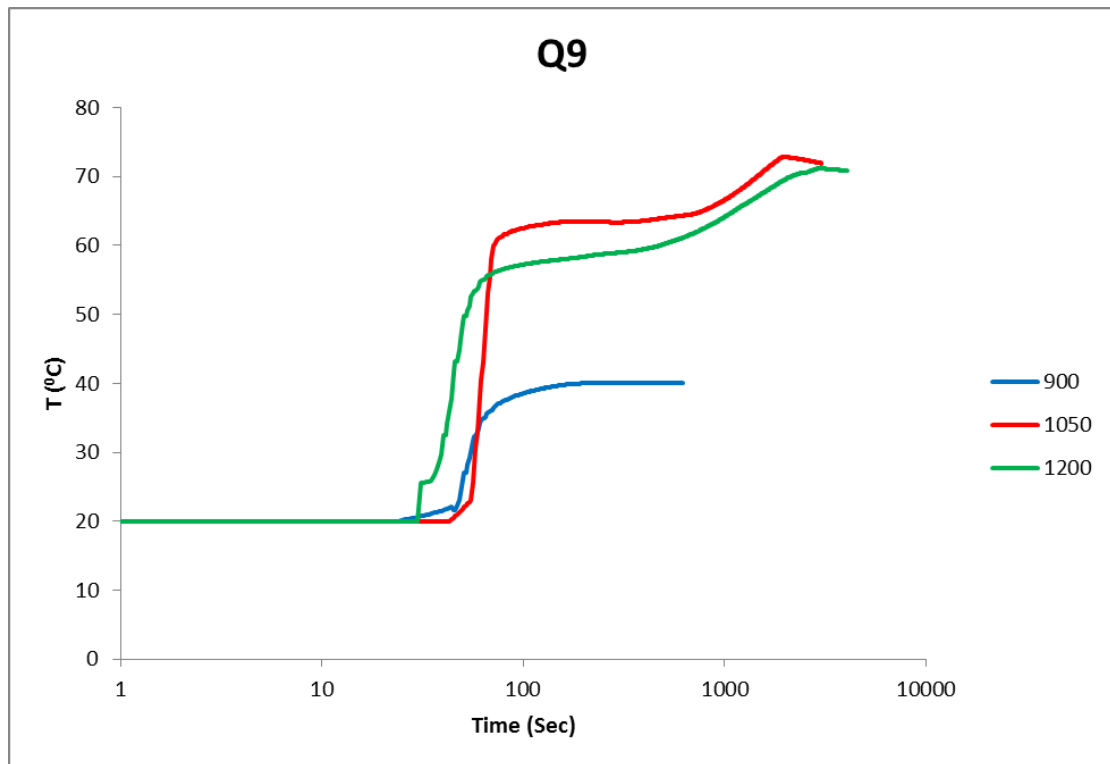
Σχήμα Ε.6: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q6.



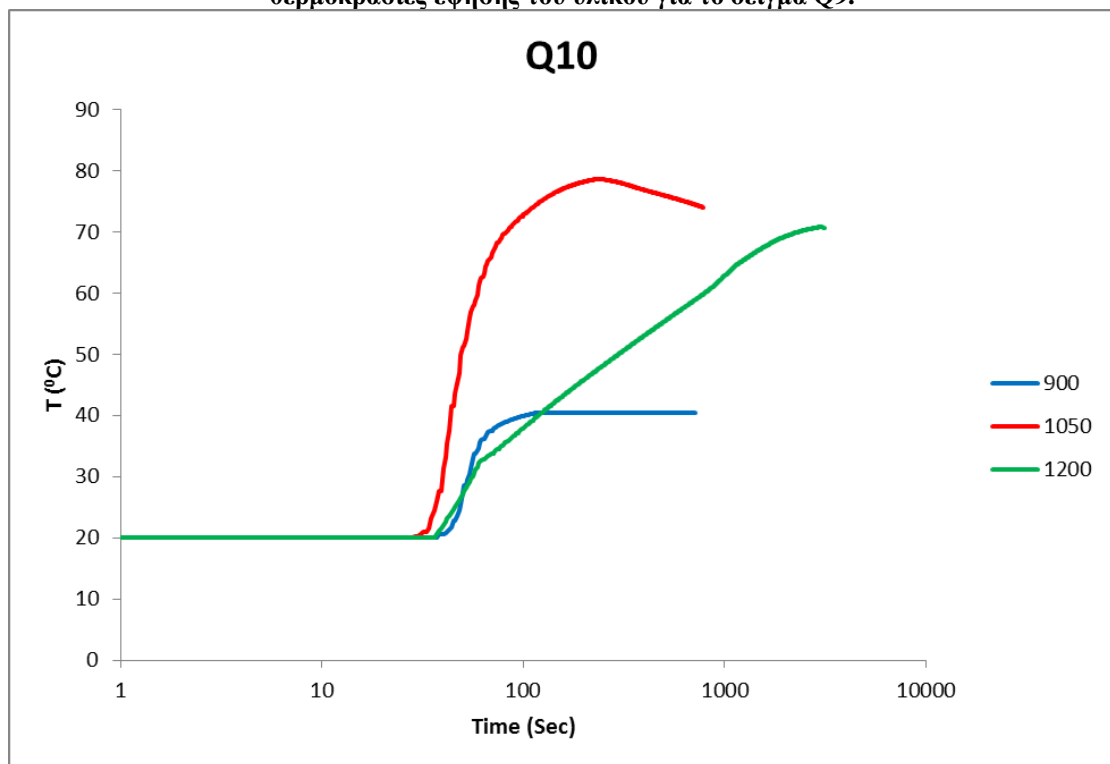
Σχήμα Ε.7: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q7.



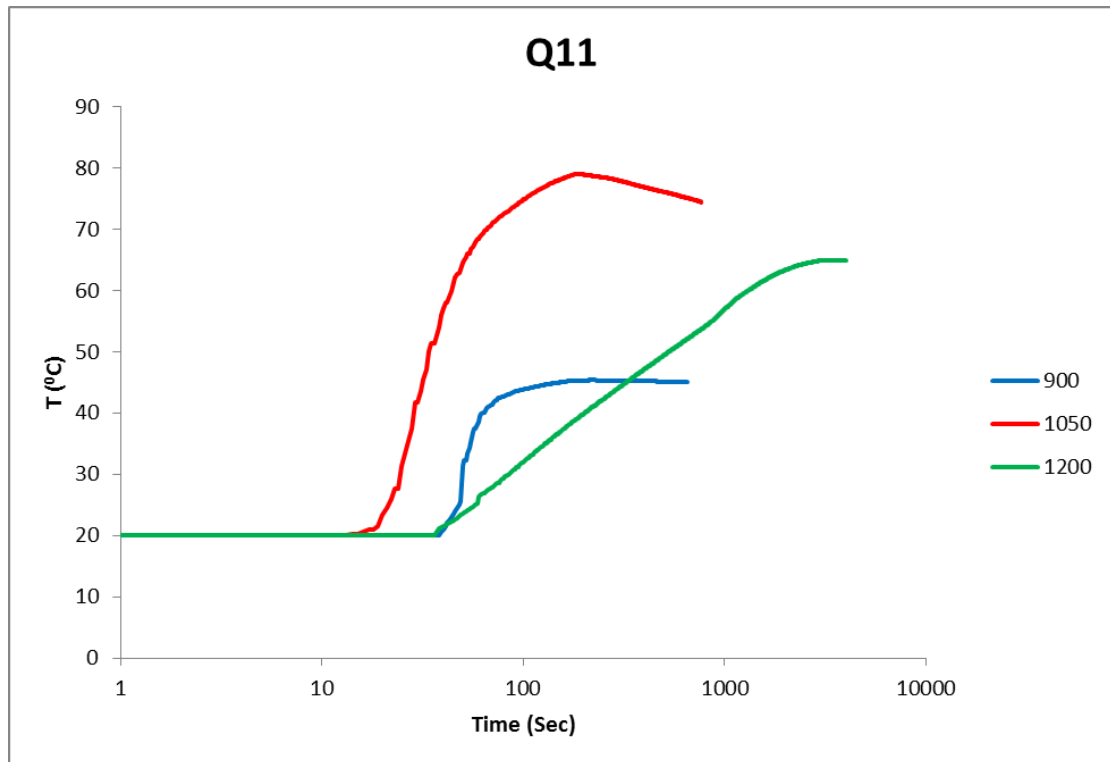
Σχήμα Ε.8: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q8.



Σχήμα Ε.9: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q9.

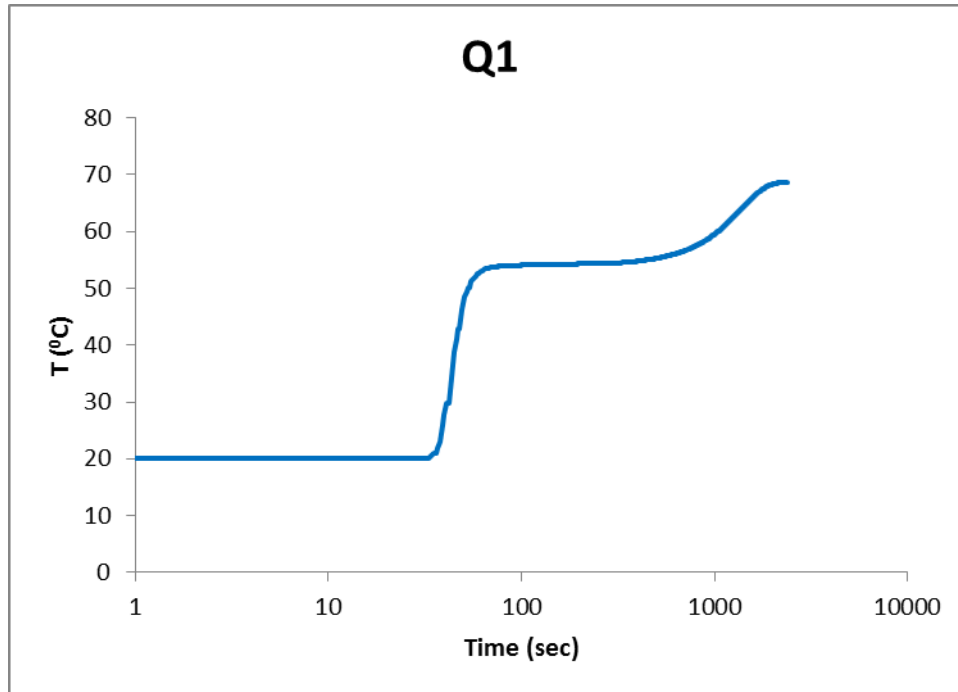


Σχήμα Ε.10: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q10.

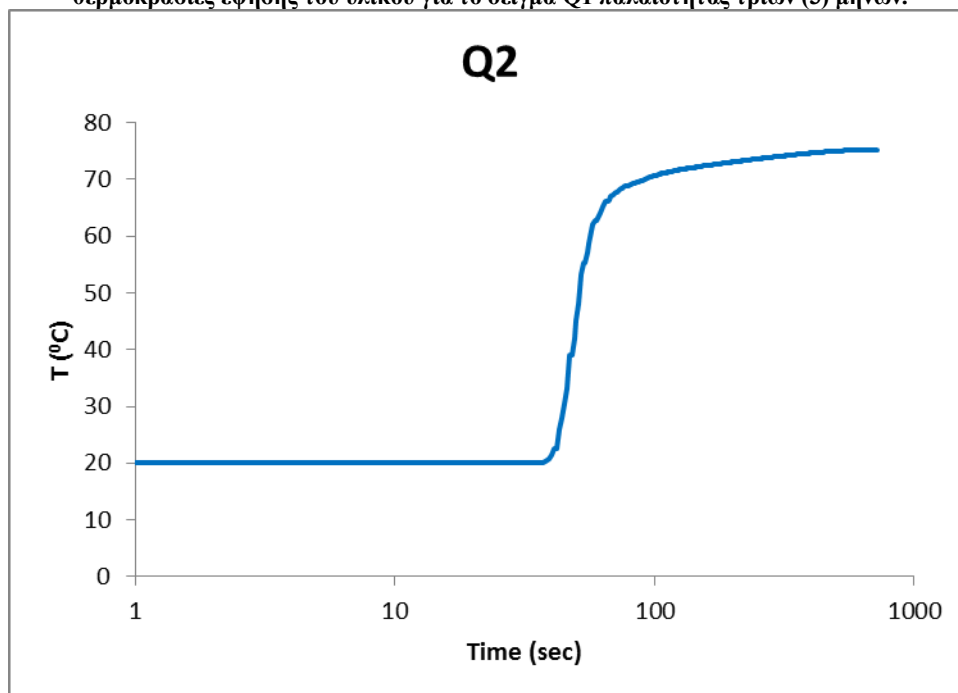


Σχήμα Ε.11: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q11.

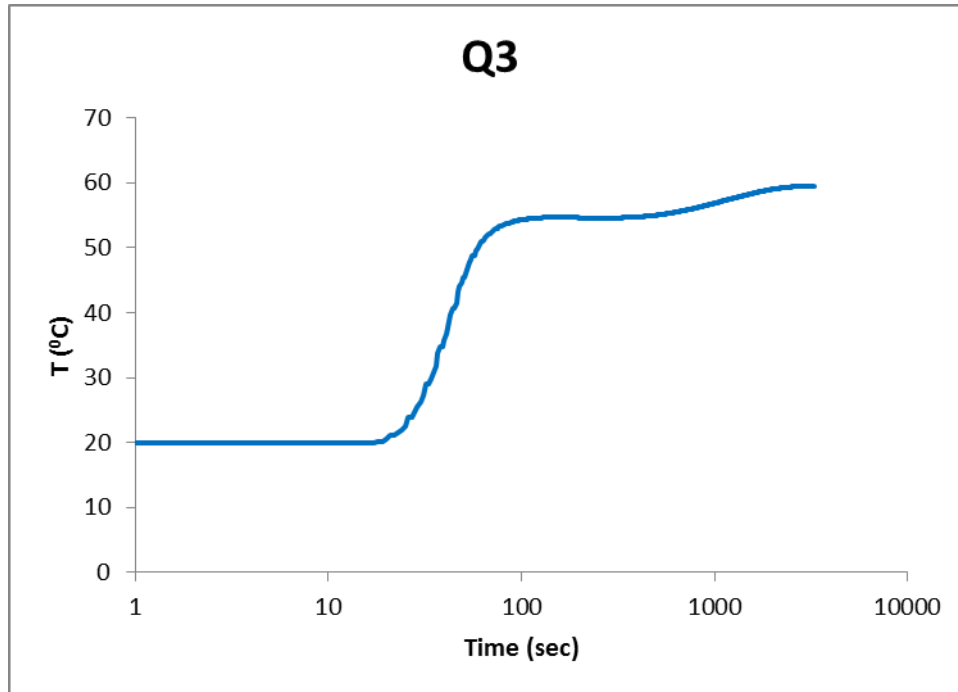
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΜΗΝΩΝ**



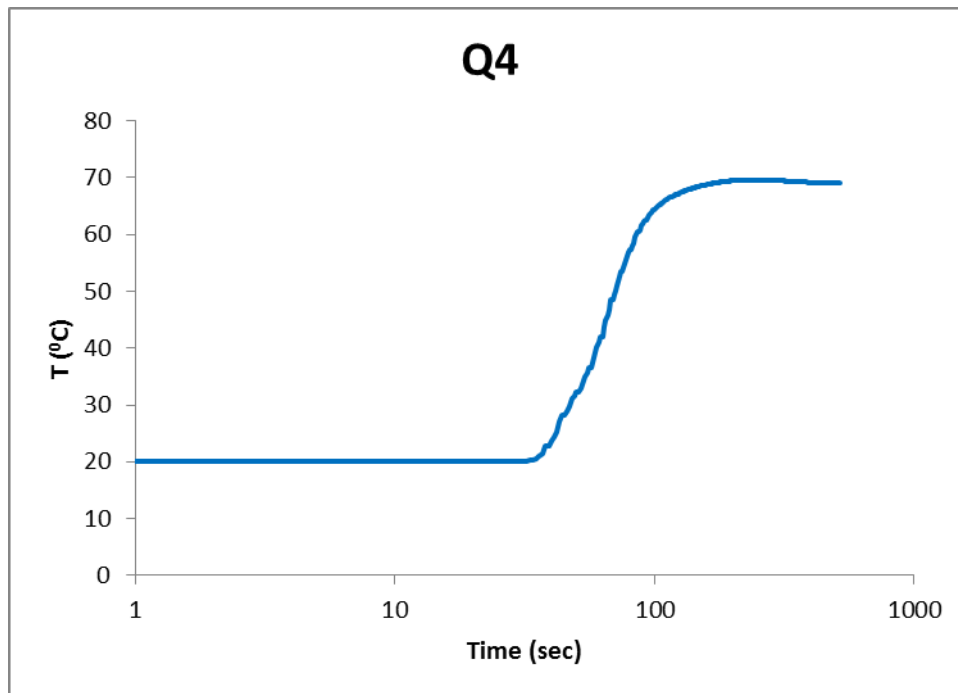
Σχήμα Ε.12: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q1 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



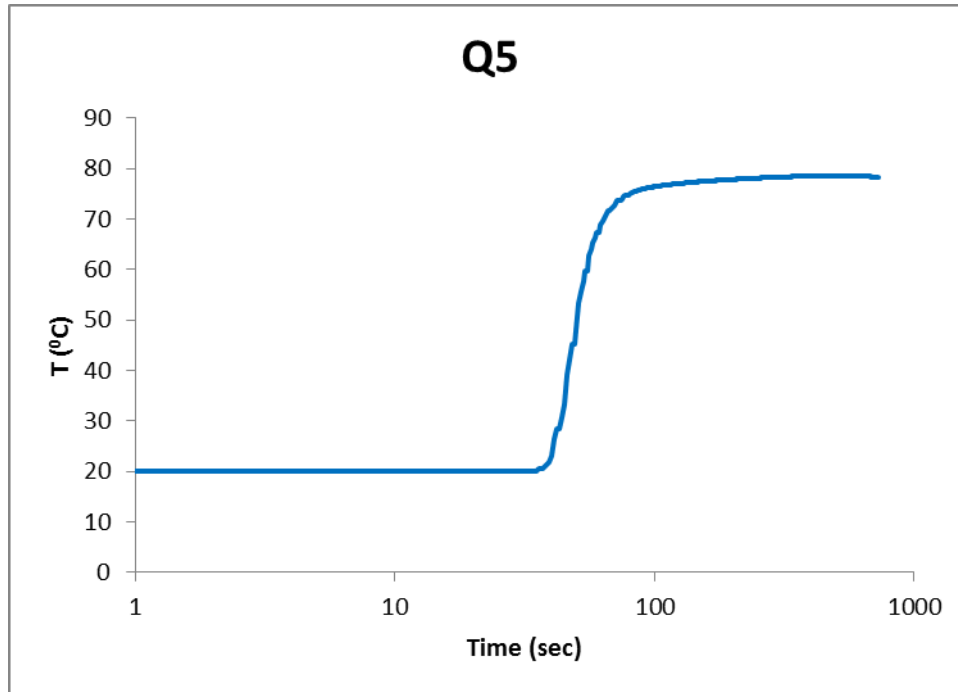
Σχήμα Ε.13: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q2 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



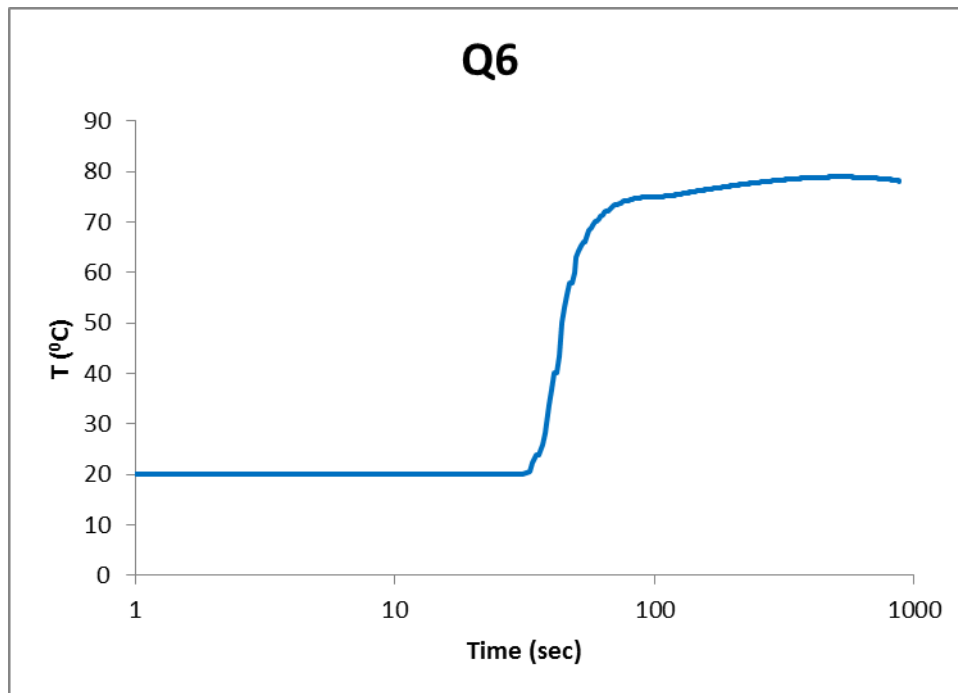
Σχήμα Ε.14: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q3 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



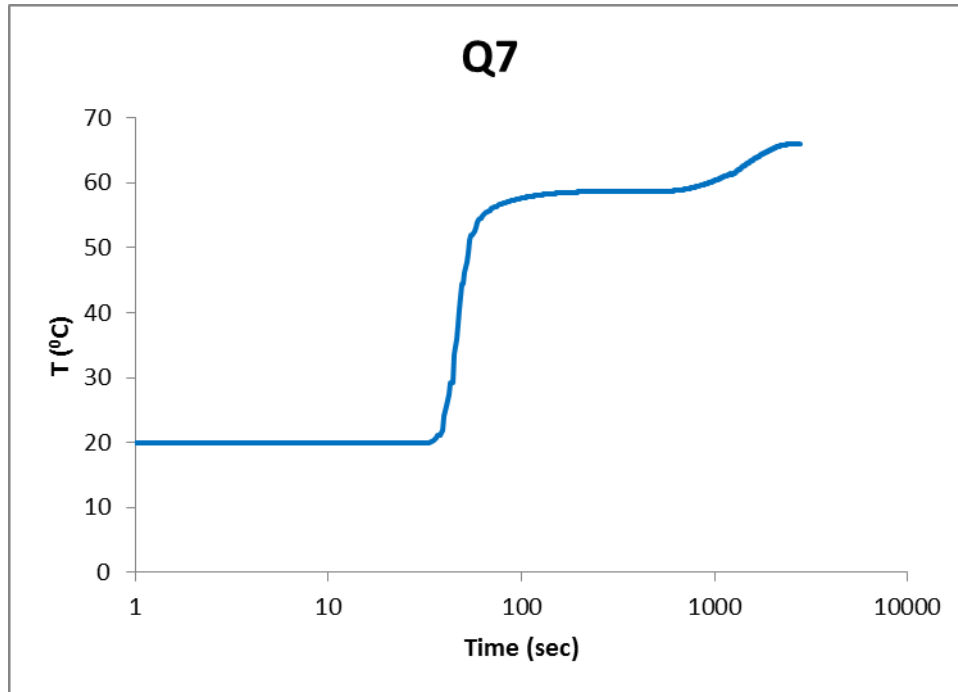
Σχήμα Ε.15: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q4 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



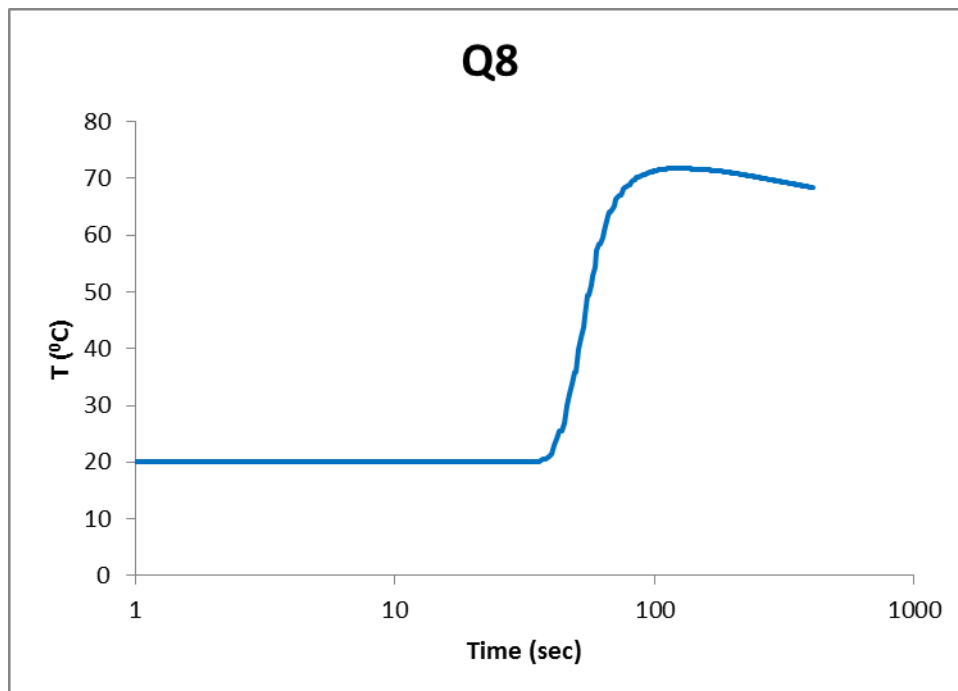
Σχήμα Ε.16: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q5 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



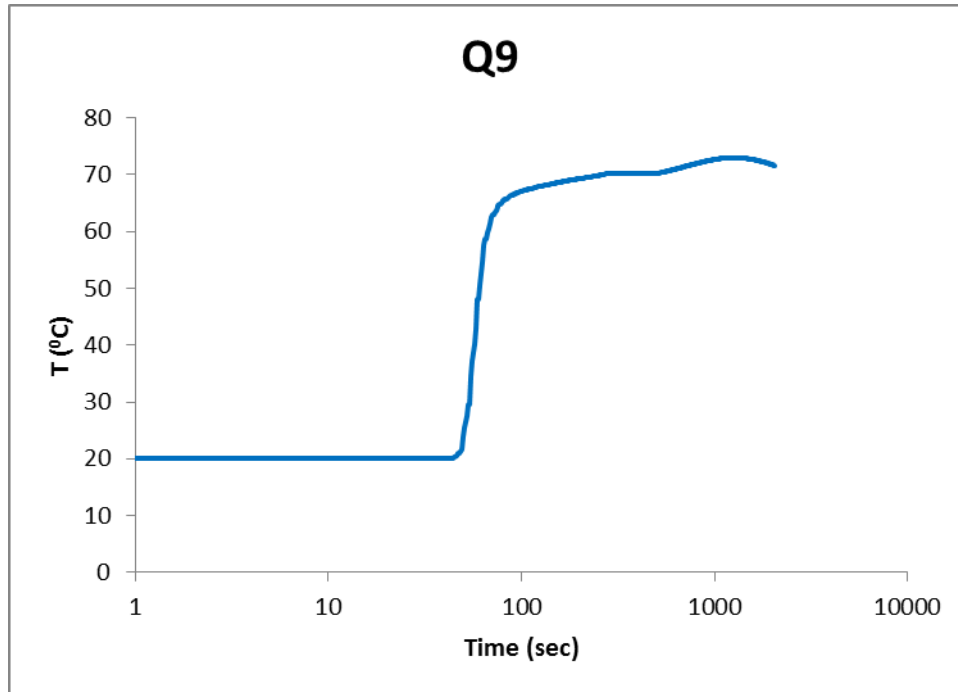
Σχήμα Ε.17: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q6 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



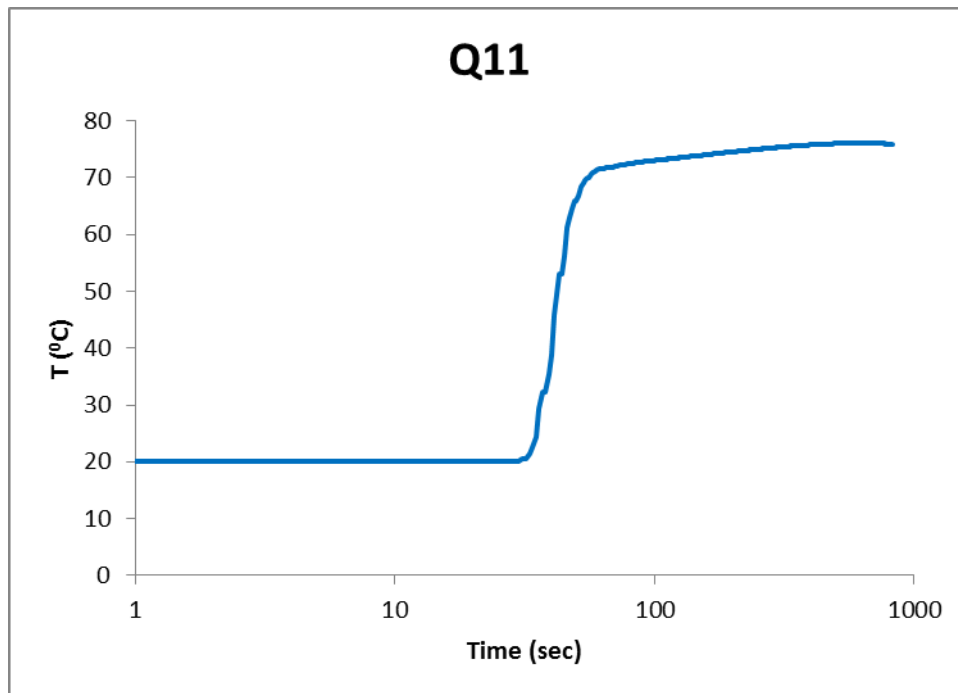
Σχήμα Ε.18: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q7 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



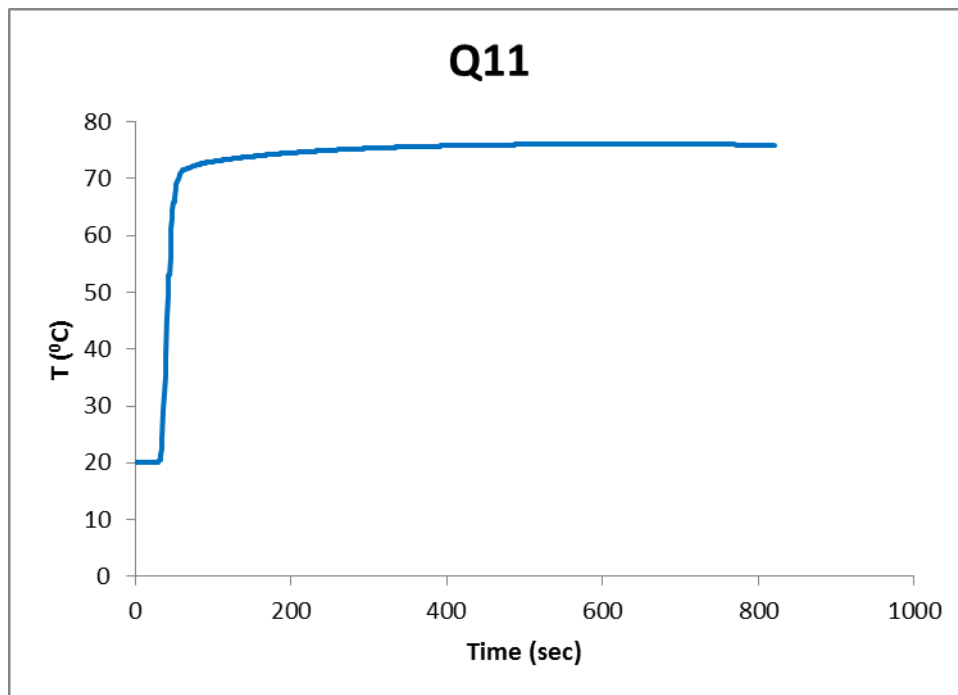
Σχήμα Ε.19: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q8 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



Σχήμα Ε.20: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q9 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



Σχήμα Ε.21: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q10 παλαιότητας τριών (3) μηνών.



Σχήμα Ε.22: Διάγραμμα που απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης του υλικού για το δείγμα Q11 παλαιότητας τριών (3) μηνών.