



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ
ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΟΥΚΑΛΗΣ ΙΩΣΗΦ

ΘΕΜΑ

**«ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΙΑΤΟΜΙΤΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ ΜΑΡΓΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ
ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΚΑΙ ΡΕΘΥΜΝΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ
ΑΣΒΕΣΤΟΥ»**

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

**ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)
ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ (ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)
ΧΡΙΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)**

XANIA2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στη διερεύνηση της καταλληλότητας μαργαϊκών ασβεστολίθων και διατομιτών για παραγωγή υδραυλικής άσβεστο.

Αρχικά περιγράφονται τα γενικά χαρακτηριστικά των ασβεστόλιθων και των διατομιτών, η γένεση τους οι χρήσεις τους. Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής αναφορά στην υδραυλική άσβεστο, τους παράγοντες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής της, την φυσική και χημική συμπεριφορά της, τις φάσεις που δημιουργούνται, καθώς επίσης την τεχνολογία παραγωγής της (κλίβανοι) και τις χρήσεις της.

Γίνεται περιγραφή του τρόπου δειγματοληψίας, των γεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, και του χώρου της δειγματοληψίας.

Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής μελέτη για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων (μαργαϊκών ασβεστολίθων και διατομιτών) η οποία περιλαμβάνει ορυκτολογική ανάλυση, προσδιορισμό του ασβεστίτη με ασβεστίμετρο και με οξέα, απώλεια πύρωσης, παρατήρηση με διοφθάλμιο στερεοσκόπιο, θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για το ποια και κατά πόσο είναι ικανά να δώσουν υδραυλική άσβεστο.

Έπειτα ποσότητα από τα δείγματα προετοιμάζεται για την παραγωγή δοκιμίων με βάση την υδραυλική άσβεστο (απώλεια πύρωσης) και μετράται η προσρόφηση H_2O . Στη συνέχεια ποσότητες από το προϊόν αναμειγνύεται σε διάφορες αναλογίες με άμμο λατομείου και παρασκευάζονται κυλινδρικά δοκίμια με σκοπό να εξεταστεί η αντοχή τους σε θλίψη. Από τα θραυσμένα δοκίμια συλλέγονται δείγματα με σκοπό να εξετασθούν ορυκτολογικά για να δούμε αν τυχόν έχουν προκύψει ένυδρες φάσεις της υδραυλικής ασβέστου.

Τέλος εξάγονται συμπεράσματα για τα αποτελέσματα των αναλύσεων και των δοκιμών καθώς και για το κατά πόσο είναι ικανοποιητικά.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία, μου ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Μαρκόπουλο Θεόδωρο και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του οποίου είναι και διευθυντής. Η εργασία είχε ως αντικείμενο την αξιολόγηση μαργαϊκών ασβεστολίθων από την περιοχή Γαράζο του Νομού Ρεθύμνου καθώς και διατομιτών από την περιοχή Πρασσά του Νομού Ηρακλείου ως προς την καταλληλότητα τους για παραγωγή υδραυλικής ασβέστου.

Θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Καταρχήν τον κύριο Μαρκόπουλο Θεόδωρο επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας για την καθοριστική βοήθεια του στην προσπάθειά μου. Επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Περδικάτση Βασίλειο για το μεγάλο ενδιαφέρον και την στήριξη που μου έδειξε σε όλη την διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο και ιδιαίτερα για την σύνταξη αυτής της εργασίας και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Χριστίδη Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθεια και την παρουσία του στην Εξεταστική επιτροπή.

Επίσης ευχαριστώ το προσωπικό όλων των Εργαστηρίων του τμήματος και ειδικότερα τον λέκτορα κύριο Αλεβίζο Γεώργιο, τους κ.κ. Κλεφτάκη Σπύρο Τριανταφύλλου Γεώργιο, τις κυρίες Ροτόντο Πάολα, Πεντάρη Δέσποινα, Ρεπούσκου Ευτυχία και Μακρή Παγώνα για την πρακτική τους βοήθεια καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους γονείς μου και τον αδελφό μου για την στήριξη και την βοήθεια που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 :ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ

1.1 Γενικά.....	1
1.2 Γένεση.....	1
1.3 Χαρακτηριστικά των ασβεστολίθων.....	2
1.4 Μάργα.....	3
1.5 Χρήσεις των ασβεστολίθων.....	3
1.5.1 Παραγωγή άσβεστου.....	3
1.5.2 Αδρανή υλικά.....	4
1.5.3 Παραγωγή σιδήρου.....	4
1.5.4 Υαλουργία.....	4
1.5.5 Γεωργία.....	4
1.5.6 Τσιμεντοβιομηχανία.....	5
1.5.7 Φυσικοί δομικοί λίθοι.....	5
1.5.8 Διακοσμητικά πετρώματα.....	5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΔΙΑΤΟΜΙΤΕΣ

2.1 Γενικά.....	7
2.2 Γένεση.....	8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ

3.1 Άσβεστος. Τύποι ασβέστου. Ιδιότητες.....	11
--	----

3.2 Παράγοντες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής της ασβέστου.....	12
3.3 Θερμοκρασία διάσπασης.....	13
3.4 Ενυδάτωση της ασβέστου.....	13
3.5 Χημική συμπεριφορά της ασβέστου παρουσία αργιλικών και πυριτικών ενώσεων.....	14
3.6 Υδραυλική άσβεστος.....	17
3.7 Παράγοντες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής της υδραυλικής ασβέστου.....	22
3.8 Ενυδάτωση της υδραυλικής ασβέστου.....	23
3.9 Χρήσεις της υδραυλικής ασβέστου.....	24
3.10 Πλεονεκτήματα της υδραυλικής ασβέστου.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ.....	27
4.1 Γενικά.....	27
4.2 Τύποι κλιβάνων. Επιλογή του κατάλληλου τύπου κλιβάνου στη διαδικασία παραγωγής.....	28
4.2.1 Κατακόρυφοι κάμινοι.....	29
4.2.2 Περιστρεφόμενοι κλίβανοι.....	29
4.2.3 Ποικίλοι τύποι κλιβάνων.....	29
4.3 Κατακόρυφοι κάμινοι.....	31
4.4 Περιστρεφόμενοι κλίβανοι.....	33
4.5 Άλλοι τύποι κλιβάνων.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

5.1 Γενικά.....	36
5.2 Γεωλογικά χαρακτηριστικά.....	36
5.3 Χώρος δειγματοληψίας. Περιγραφή.....	38
5.4 Δειγματοληψία.....	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....41

6.1 Γενικά.....	41
6.2 Ορυκτολογική ανάλυση.....	42
6.3 Προσδιορισμός του ασβεστίτη με ασβεστίμετρο.....	44
6.4 Προσδιορισμός ασβεστίτη και αδιάλυτου υπόλοιπου.....	45
6.5 Απώλεια πύρωσης.....	46
6.6 Διοφθάλμιο στερεοσκόπιο.....	46
6.7 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.....	47
6.8 Αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων.....	48
6.8.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης με το ασβεστίμετρο.....	48
6.8.2 Αποτελέσματα της ανάλυσης με τα οξέα.....	51
6.8.3 Απώλεια πύρωσης.....	54
6.8.4 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης.....	56
6.8.5 Αποτελέσματα μικροσκοπικής ανάλυσης.....	58
6.9 Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.....	58

6.10 Συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ.....	60
7.1 Γενικά.....	60
7.2 Προετοιμασία των δειγμάτων.....	60
7.3 Προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης.....	61
7.3.1 Αποτελέσματα από τις μετρήσεις της απώλειας πύρωσης.....	62
7.4 Αποτελέσματα ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.....	64
7.5 Προσρόφηση H ₂ O των δειγμάτων υδρασβέστου.....	67
7.6 Ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. (SEM).....	68
7.7 Παραγωγή δοκιμίων με βάση την υδραυλική άσβεστο.....	70
7.8 Προσδιορισμός της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.....	73
7.8.1 Διαδικασία.....	74
7.9 Ορυκτολογική ανάλυση των δοκιμίων.....	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α : ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ.	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β : ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ : (ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ)	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ - ΜΑΡΓΑ

1.1 Γενικά.

Οι ασβεστόλιθοι είναι ιζηματογενή πετρώματα με κύριο ορυκτό τον ασβεστίτη (CaCO_3). Ο δολομίτης είναι το συνηθέστερο δευτερεύον ορυκτό των ασβεστολίθων, ενώ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες χαλαζία, χλωρίτη, αργιλικών ορυκτών, αστρίων, μαρμαρυγών, αιματίτη, σιδηρίτη, λειμονίτη και άλλα ορυκτά καθώς επίσης οργανικό υλικό (Κωστάκης, 1991). Οι ασβεστόλιθοι έχουν μία ευρεία κατανομή μεταξύ των ανθρακικών πετρωμάτων και η σύστασή τους μπορεί να διαφέρει ως προς την συμμετοχή των μη ανθρακικών υλικών. Ο τύπος του ασβεστόλιθου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ασβέστη και την κατασκευή διαφόρων τύπων φυσικών τσιμέντων μπορεί να επηρεάσει την ανθεκτικότητα και τις ιδιότητες του υλικού που παράγεται.

Εκτός από τους ασβεστόλιθους, ο ασβεστίτης απαντάται ως κύριο συστατικό σε δύο άλλους τύπους ανθρακικών πετρωμάτων :

Α)Στα μάρμαρα, από ανακρυστάλλωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων κατά την μεταμόρφωση.

Β)Σε πυριγενή πετρώματα που συνδέονται με αλκαλικά μάγματα (καρμπονατίτες). Οι καρμπονατίτες χρησιμοποιούνται σε χώρες που δεν υπάρχουν πολλά ανθρακικά ιζήματα (Χριστίδης, 1999).

1.2 Γένεση.

Οι ασβεστόλιθοι είναι ιζηματογενή πετρώματα τα οποία προέρχονται από διαγένεση ασβεστιτικών ιζημάτων (ασβεστολιθική ιλύς). Προκύπτουν από συσσώρευση σκελετικών υπολειμμάτων διαφόρων απολιθωμάτων, άλλων μη σκελετικών κόκκων (π.χ. ωειδή), κλαστικό υλικό (κόκκοι

χαλαζία, αστρίων, μαρμαρυγιών) με ή χωρίς ασβεστολιθική ιλύ και η οποία είναι χημικό ίζημα και χαρακτηρίζεται ως μικριτικό υλικό.

Οι περισσότεροι ασβεστόλιθοι σχηματίσθηκαν σε αβαθείς θαλάσσιες λεκάνες, ή σε πυθμένες λιμνών με την συσσώρευση οργανικού υλικού και την ταυτόχρονη χημική καθίζηση του ασβεστίου. Σπανιότερα σχηματίσθηκαν σε ύδατα πάνω στην ξηρά. Εμφανίζονται με τη μορφή στρωμάτων που μπορεί να έχουν πάχος πολλών εκατοντάδων μέτρων (Χριστίδης, 1999).

1.3 Χαρακτηριστικά των ασβεστόλιθων.

Το ειδικό βάρος του ασβεστίτη είναι $2,72 \text{ gr/cm}^3$ και η σκληρότητα του 3 στην κλίμακα Mohs. Το ειδικό βάρος των ασβεστολίθων μπορεί να διαφέρει από αυτό του ασβεστίτη, ανάλογα με το πορώδες και τη σύστασή του, καθώς και η σκληρότητα του, σαν συνάρτηση κυρίως της κρυσταλλικότητάς του και γενικά της γένεσής του. Ανάλογα με τις γεωλογικές διεργασίες που έχουν επιδράσει πριν και μετά τον σχηματισμό τους η αντοχή τους σε θλίψη κυμαίνεται μεταξύ των ορίων $200\text{-}2000 \text{ kg/cm}^2$. Οι ασβεστόλιθοι αναβράζουν έντονα σε ψυχρό υδροχλωρικό οξύ, (λόγο της διάσπασης του ασβεστίτη και την έκλυση CO_2) σε αντίθεση με τους δολομίτες που αναβράζουν μόνο σε θερμό, ή μόνο αν κονιοποιηθούν και τους μαγνησίτες που δεν αναβράζουν καθόλου.

Η χημική σύσταση του καθαρού ασβεστόλιθου προσεγγίζει αυτήν του ασβεστίτη (56% CaO , 44% CO_2). Ο ασβεστίτης είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα ορυκτά στα ιζηματογενή πετρώματα. Σχηματίζει τέλειο σχισμό προς τις έδρες ενός ρομβόεδρου. (1 0 $\bar{1}$ 1). (Κωστάκης, 1988).

Οι ασβεστόλιθοι στην καθαρή τους μορφή είναι λευκοί. Η καθαρότητα τους εξαρτάται από την σύνθεση του αρχικού ιζήματος και από το είδος και την φύση της διαγένεσης ή της μεταμόρφωσης (μάρμαρα). Έτσι το χρώμα τους λόγω της ύπαρξης διαφόρων προσμίξεων, ποικίλει από τεφρό, καστανό ερυθρό έως ροδόχρουν. Το πορώδες τους κυμαίνεται από 0,3 έως 12% (Κωστάκης, 1988).

1.4 Μάργα

Η μάργα αποτελεί πολύ διαδεδομένο πέτρωμα στην Ελλάδα και είναι συνήθως Νεογενούς ηλικίας. Πρόκειται για πέτρωμα ασβεστολιθικής συστάσεως, που περιέχει όμως σε αξιόλογη αναλογία και άργιλο κλαστικής προελεύσεως. Έτσι το ασβεστολιθικό υλικό το οποίο συμμετέχει στο σχηματισμό της μάργας είναι κυρίως οργανογενούς προελεύσεως, ενώ το αργιλικό κλαστικής.

Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε άργιλο διακρίνονται οι παρακάτω τύποι ασβεστολιθικών αργιλικών ιζημάτων:

αργιλομιγής ασβεστόλιθος	————→	περιέχει έως 10% άργιλο
μαργαϊκός ασβεστόλιθος	————→	περιέχει 10 - 20% άργιλο
μάργα	————→	περιέχει 20 - 50% άργιλο
αργιλική μάργα		περιέχει > 50% άργιλο.

(Ε. Δάβη 1985)

1.5 Χρήσεις των ασβεστολίθων.

Οι ασβεστόλιθοι είναι από τα πιο σημαντικά βιομηχανικά ορυκτά. Έχουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών λόγω των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους. Έτσι βρίσκουν εφαρμογή στην μεταλλουργία, στην χημική βιομηχανία, την γεωργία και στην βιομηχανία αδρανών υλικών, σαν φυσικοί δομικοί λίθοι και σαν διακοσμητικά πετρώματα.

1.5.1 Παραγωγή άσβεστου.

Από τις κυριότερες χρήσεις των ασβεστολίθων είναι η παραγωγή όλων των μορφών άσβεστου ανάλογα με την σύσταση τους (ασβέστη από αυτούς με υψηλό ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (1.1) ή υδραυλική άσβεστο όταν πρόκειται για αργιλοπυριτικούς ασβεστόλιθους $4\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{CO}_2 + 2\text{CaO}$ (1.2)

1.5.2 Αδρανή υλικά.

Οι ασβεστόλιθοι χρησιμεύουν στην παραγωγή σκυροδέματος και κονιαμάτων καθώς και σαν υπόστρωμα στις ασφαλτοστρώσεις οδών (Wendehorst 1975).

1.5.3 Παραγωγή σιδήρου.

Η προσθήκη ασβεστόλιθου στην υψικάμινο, έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία εύτηκτης σκωρίας βασικής σύστασης, η οποία δεσμεύει τα βλαβερά στοιχεία που ελευθερώνονται από το κωκ (αρσενικό, θείο, φωσφόρος) και την δέσμευση του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) σε εύτηκτη σκωρία (Κωστάκης, 1991).

1.5.4 Υαλουργία.

Το γυαλί παρασκευάζεται με σύντηξη μίγματος της ακόλουθης σύνθεσης: χαλαζιακή άμμος (SiO_2), ανθρακική σόδα (Na_2CO_3), ασβεστόλιθος (CaCO_3), δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), θειικό νάτριο (Na_2SO_4) και άνθρακας τήξεως.(Wendehorst 1975). Ο ασβεστόλιθος λειοτριβιμένος λειτουργεί σαν φορέας του οξειδίου του ασβεστίου (CaO). Ανάλογα με την σύστασή του σε άλλα στοιχεία προκύπτει και το είδος του γυαλιού. Για παράδειγμα το πράσινο γυαλί των φιαλών το οξείδιο του σιδήρου πρέπει να είναι $\leq 0.3\%$ ενώ για το διαυγές γυαλί $\leq 0.08\%$ (Κωστάκης, 1991).

1.5.5 Γεωργία

Οι ασβεστόλιθοι όπως έχει προαναφερθεί περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο τα οποία είναι απαραίτητα στις καλλιέργειες. Έτσι λειτουργούν σαν φορείς αυτών των συστατικών και με την χρησιμοποίησή τους σαν λίπασμα, το έδαφος ανακτά αυτά τα συστατικά τα οποία χάνονται κάθε φορά που υπάρχει αποκομιδή της εσοδείας.(Συνήθως χρησιμοποιούνται σε εδάφη που είναι φτωχά σε CaO) (Κωστάκης, 1991).

1.5.6 Τσιμεντοβιομηχανία.

Το τσιμέντο είναι μια λεπτόκοκκη υδραυλική κονία που χρησιμοποιείται τόσο για την παρασκευή τσιμεντοκονιάματος (προϊόν αναμείξεως άμμου, τσιμέντου και νερού), όσο και για την παρασκευή σκυροδέματος. Η πρώτη ύλη για την παρασκευή του τσιμέντου είναι μίγμα ασβεστολίθων και αργίλου. Το μείγμα αυτό αποτελείται από τρία μέρη περίπου ασβεστόλιθους CaCO_3 και από ένα μέρος άργιλο. Η άργιλος αυτή περιέχει οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 , του πυριτίου SiO_2 , του σιδήρου Fe_2O_3 και νερό. Μετά την ξήρανση και άλεση, το λεπτόκοκκο και ομοιογενές μίγμα ασβεστολιθικής και αργιλικής άμμου ψήνεται σε θερμοκρασία 1450°C μέχρι σχηματισμού μικρών σβώλων διαμέτρου λίγων εκατοστών. Οι σβώλοι αυτοί ονομάζονται εκβολάδες ή διεθνώς Klinker. Το προϊόν που προκύπτει λειοτριβείται σε σκόνη που λέγεται φαρίνα. Οι προδιαγραφές για τις φαρίνες στην περίπτωση του τσιμέντου Portland το οποίο είναι και το πιο διαδεδομένο είναι οι παρακάτω.

$\text{CaO} = 61 - 69\%$, $\text{MgO} \leq 0,4 - 4\%$, $\text{SO}_3 \leq 1 - 3,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 4 - 8\%$, $\text{SiO}_2 = 18 - 24\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 = 1 - 4\%$ (Wendehorst 1975).

1.5.7 Φυσικοί δομικοί λίθοι.

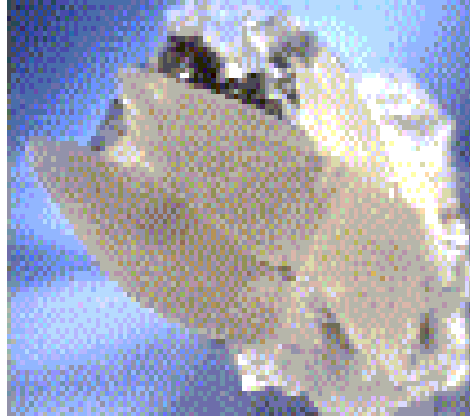
Οι ασβεστόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φυσικοί δομικοί λίθοι σε τοίχους αντιστήριξης, σαν πλάκες δαπέδων και τοιχοποιίας, στην γεφυροποιία για την θωράκιση των θόλων του άνου μέρους των βάθρων ή ακόμα και ακατέργαστοι (λιμενικά έργα). (Wendehorst 1975)

1.5.8 Διακοσμητικά πετρώματα.

Οι ασβεστόλιθοι μέσω της μεταμόρφωσης μπορούν να μετατραπούν σε μάρμαρα με κύριο χαρακτηριστικό τους την ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη. Με την εμπορική έννοια “μάρμαρο” χαρακτηρίζεται κάθε πέτρωμα που μπορεί να εξορυχτεί σε όγκους ικανών διαστάσεων, να λειανθεί, να στιλβωθεί και να χρησιμοποιηθεί στην μαρμαρική τέχνη

(Παπαγεωργάκης, 1977). Οι χρήσεις των ασβεστολίθων σαν διακοσμητικά μάρμαρα είναι πάρα πολλές όπως για παράδειγμα σε λουτρά, κουζίνες, σε εξωτερικές επενδύσεις, σε δαπεδοστρώσεις εξωτερικών και εσωτερικών χώρων, καθώς επίσης και σε σκάλες (Νικολάου 1999).

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΙ ΑΣΒΕΣΤΙΤΕΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΑΡΗ ΤΟΥΣ ΜΟΡΦΗ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΙΑΤΟΜΙΤΕΣ

2.1 Γενικά.

Οι διατομίτες προέρχονται από πυριτικούς σκελετούς μικροσκοπικών οργανισμών που αποκαλούνται διάτομα. Το διάτομο είναι ένα μικρό μέρος του πρωτοπλάσματος που εσωκλείεται σε ένα είδος κοχυλιού από πυρίτιο που αποτελείται από δύο μέρη αποκαλούμενα βαλβίδες, όπου η μία επικαλύπτει την άλλη (Clark, 1982). Αυτή η συμμετρία δίνει στο διάτομο το όνομα του που προέρχεται από την Ελληνική έννοια 'Διά' που σημαίνει μέσω και 'τομο' που σημαίνει τομή. Οι Έλληνες χρησιμοποίησαν αρχικά τους διατομίτες σαν ένα ελαφρύ οικοδομικό υλικό περισσότερο από 2000 έτη πριν, ενώ αντίθετα, η σύγχρονη χρήση τους άρχισε τα μέσα της δεκαετίας του 1860 με την χρησιμοποίηση του εκρηκτικού της νιτρογλυκερίνης που απορροφάται στη γη διατόμων με αποτέλεσμα να βελτιωθεί η σταθερότητά της. Στην σύγχρονη βιομηχανία η γη διατόμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φίλτρα για διάφορες χρήσεις όπως για παράδειγμα στο φιλτράρισμα κρασιού, στο να τραχύνει τα πλαστικά, στην ενίσχυση των λάστιχων, ή στο γυάλισμα των δοντιών.

Γεωλογικά οι διατομίτες είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα, εξαιρετικά λεπτόκοκκο, ελαφρύ, εύθρυπτο, ελαφρά χρωματισμένο. Η γη διατόμων είναι ένα υλικό με μια περίπλοκη δομή που είναι χημικά αδρανής, κατατάσσεται στο 4.5-5 στην κλίμακα σκληρότητας κατά Mohs ενώ έχει φωτεινότητα μέχρι και 90%. Επίσης ο δείκτης διάθλασης των διατομιτών βρίσκεται μεταξύ 1.42 – 1.49, έχουν ειδικό βάρος 0.32 έως 0.640 g/cm³ και σημείο τήξης μεταξύ 1400 και 1750 °C. Χαρακτηριστικό των διατομιτών είναι το υψηλό πορώδες και διαπερατότητα, η καλή απορροφητική ικανότητα, και η χαμηλή θερμική

αγωγιμότητα. Πολλά από τα χαρακτηριστικά αυτά είναι χρήσιμα στο εμπόριο, ιδιαίτερα σε φίλτρα (60% της παγκόσμιας κατανάλωσης) ως πληρωτικό υλικό, ως απορροφητικό, λειαντικό και μονωτικό. Στην διήθηση, η γη διατόμων λειτουργεί ως το πορώδες μέσο που χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα ρευστά από τα στερεά. Σημαντικές εφαρμογές βρίσκουν στον καθαρισμό του νερού, της μπύρας, του κρασιού, των ποτών, και των χυμών φρούτων, στον καθαρισμό της ζάχαρης και της γλυκόζης, στην διήθηση και καθαρισμό των αποβλήτων, διαφόρων ελαίων, των κεριών και των χημικών ουσιών. Συνολικά οι διατομίτες θεωρούνται ως η αρχαιότερη χρήση φίλτρων για τον διαχωρισμό εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων από τα υγρά, όταν απαιτείται υψηλή καθαρότητα. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των διατομιτών, και την ανώμαλη μορφή των σκελετών τους με αποτέλεσμα να έχουν την βέλτιστη διαπερατότητα σε μία σχετικά μεγάλη αρχική ροή. Τα διάτομα σε ελεύθερη μορφή έχουν 85-90% κενά μέσα στα οποία παγιδεύονται οι ακαθαρσίες. Ακόμα και όταν η γη διατόμων είναι συμπιεσμένη, διατηρεί τα κενά μέχρι 90% και αφαιρεί υλικά μεγέθους μέχρι και 0.1μm. Επιπλέον η γη διατόμων είναι σχετικά φτηνό, ελαφρύ, και χημικά αδρανές υλικό, ενώ είναι διαθέσιμη σε διάφορους τύπους, όπως φυσική, ασβεστοποιημένη, κτλ. με αποτέλεσμα να γίνονται συνδυασμοί και να προκύπτουν φίλτρα με τα χαρακτηριστικά που απαιτούνται. (για παράδειγμα το επιθυμητό ποσοστό ροής, πυκνότητα, ή των χαρακτηριστικών απορόφησης του νερού). Η δεύτερη σημαντικότερη χρήση των διατομιτών είναι ως πληρωτικό υλικό στα χρώματα, στην παραγωγή χαρτιού, λάστιχων, στην παραγωγή φαρμάκων, οδοντόπαστων, στην στίλβωση, στα χημικά, και στα φάρμακα (Global Geology P.W. Harben & M. Kuzvart 161-167)

2.2 Γένεση.

Οι διατομίτες άρχισαν να δημιουργούνται την περίοδο του Κάτω Κρητιδικού. Οι περισσότεροι εμπορικά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες είναι Τριτογενούς προέλευσης, ενώ μικρότερες αποθέσεις είναι Τεταρτογενούς προέλευσης (Industrial Minerals). Τα διαφορετικά είδη διατόμων αναπτύσσονται στα γλυκά, υφάλμυρα και θαλάσσια ύδατα, ενώ μερικά μπορούν να δημιουργηθούν σε διαφορετικά περιβάλλοντα όπως σπηλιές,

πάγο, χιόνι, θερμές πηγές, σε υγρά εδάφη, στις επιφάνειες βράχων, και σε περιοχές βλάστησης. Η αναπαραγωγή σε μερικά είδη έχει αναφερθεί ότι λαμβάνει χώρα δύο με τρεις φορές την μέρα ενώ ένα μεμονομένο διάτομο μπορεί να έχει και 100000 απογόνους σε μία περίοδο 30 ημερών. Οι βασικές προϋποθέσεις για την ανάπτυξη μιας υγιούς κοινότητας διατόμων περιλαμβάνουν την ικανοποιητική υγρασία, την επαρκή έκθεση στο φως, την ύπαρξη θρεπτικών ουσιών, ιχνοστοιχείων, πυριτίου καθώς και του κατάλληλου φυσικοχημικού περιβάλλοντος (Bradbury, 1988). Οι θρεπτικές ουσίες, κυρίως φωσφορικά και νιτρικά άλατα, κινούνται σε ένα κύκλο γυρνώντας στα επιφανειακά νερά για την επαναχρησιμοποίηση τους, ενώ το πυρίτιο, που ενσωματώνεται από το διάτομο λαμβάνεται από την συνεχή κυκλοφορία. Κατά συνέπεια ένας μεγάλος και συνεχής ανεφοδιασμός πυριτίου πρέπει να είναι διαθέσιμος για την επιβίωση του πλυθησμού των διατόμων. Δεδομένου ότι οι αποθέσεις διατόμων συχνά συνδέονται με την ηφαιστιακή τέφρα είναι λογικό να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η ηφαιστειακή δραστηριότητα ήταν η πηγή του πυριτίου. Οι παραλλαγές του περιβάλλοντος που μπορεί να είναι ο χημισμός του νερού, το pH, η θερμοκρασία, και το βάθος του, επηρεάζουν άμεσα τα είδη των διατόμων που εμφανίζονται.

Οι αποθέσεις διατόμων, περιέχουν λίγο ως πολύ άργιλο, ηφαιστειακή τέφρα, και άλλες προσμείξεις όπως γύψο, αλάτι, κονδύλους μαγγανίου, και διάφορα φωσφορικά άλατα (Breese 1994). Τα θαλάσσια περιβάλλοντα τα οποία βοηθούν την απόθεση γής διατόμων, είναι κυρίως οι καταδυόμενες παράκτιες περιοχές λεκανών και τα όστρακα, που βρίσκονται μακριά από τις πηγές κλαστικής τροφοδοσίας και κοντά στις περιοχές που έχουμε ανύψωση του υδροφόρου ορίζοντα. Εκεί τα νερά είναι πλούσια σε θρεπτικές ουσίες και πυρίτιο. Για παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τις ακτές της Καλιφόρνια, και της νοτιοδυτικής Αφρικής όπου ένα λίτρο θαλάσσιου νερού περιέχει ένα εκατομμύριο διάτομα.

Αλλαγές που προέρχονται από μεταμόρφωση ή διαγένεση μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα την καταστροφή της ανοιχτής πορώδους δομής. Οι εμπορικά εκμεταλλεύσιμοι διατομίτες περιέχουν, 86 – 94% SiO_2 ενώ το υπόλοιπο αποτελείται από αργίλιο, και αλκάλια που προέρχονται από την

άργιλο. Κατα την εξαγωγή του απο το κοίτασμα, ο διατομίτης περιέχει 50% ή και περισσότερο υγρασία. Τα στρώματα τους κυμαίνονται σε πάχος από μερικά εκατοστά έως πολλές δεκάδες μέτρα (Breese 1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΣΒΕΣΤΟΣ - ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ

3.1 Άσβεστος. Τύποι ασβέστου. Ιδιότητες.

Η άσβεστος (ασβέστης) είναι από τις παλιότερες και πιο σημαντικές φυσικές χημικές ουσίες για τον άνθρωπο. Συχνά συγχέεται με τον ασβεστόλιθο από τον οποίο παράγεται. Στην κυριολεξία ο ασβέστης είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) το οποίο προκύπτει μετά την πύρωση των ασβεστολίων. Με την πύρωση ουσιαστικά αφαιρείται ο άνθρακας από το ανθρακικό ασβέστιο με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).



(100 kg CaCO_3 δίνουν 56 kg CaO , MB $\text{CaCO}_3 = 100$ & MB $\text{CaO} = 56$)

Ο ασβεστόλιθος θερμαίνεται στην θερμοκρασία διάσπασης του, (περίπου 850°C) η οποία διατηρείται κατά την διάρκεια της διαδικασίας πύρωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος της πέτρας, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία που απαιτείται για να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα. Θεωρητικά απαιτούνται 1.8 – 1.9 μονάδες βάρους ασβεστόλιθου για να παραχθεί μία μονάδα βάρους ασβέστη (100 kg CaCO_3 δίνουν 56 kg CaO MB $\text{CaCO}_3 = 100$ & MB $\text{CaO} = 56$). Εντούτοις στην πραγματικότητα για την παραγωγή μίας μονάδας βάρους ασβέστη χρειάζονται περίπου δύο μονάδες βάρους ασβεστόλιθου λόγω των διαφόρων απωλειών. Στη συνέχεια το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το νερό εξώθερμα και προκύπτει πορτλαντίτης $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ βάσει της παρακάτω αντίδρασης:



Υπάρχουν διάφοροι τύποι ασβέστου. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι (Boynton 1980):

Η υδραυλική άσβεστος, η οποία σκληραίνει στο νερό. Είναι ο ασβέστης ο οποίος εκτός από οξείδιο του ασβεστίου (CaO) περιέχει πυριτικό διασβέστιο ($C_2S = Ca_2SiO_4$). Έχει υδραυλικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται κυρίως στις κατασκευές.

Η αερική άσβεστος, η οποία σκληραίνει με τον αέρα. Αποτελείται κυρίως από οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου, ενώ χρησιμοποιείται για να σκληραίνει το ασβεστοκονίαμα των οικοδομών και το τσιμεντοκονίαμα και διατηρεί την συνδετική του δύναμη σε ξηρό ατμοσφαιρικό περιβάλλον.

Η δομική άσβεστος, που χρησιμεύει σαν συνδετικό υλικό. Αποτελείται από 95% οξείδιο του ασβεστίου και παράγεται μετά από πύρωση του φυσικού ανθρακικού ασβεστίου, σε θερμοκρασίες 1100 °C – 1300 °C μέσα σε κάμινους. Με την προσθήκη νερού, μετατρέπεται στην συνέχεια σε πορτλαντίτη. $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$. (3.2)

Ο στόκος, που είναι μια μορφή ένυδρης ασβέστου μεγάλης πλαστικότητας, που περιέχει ελεύθερο νερό.

Οι σβώλοι ασβέστου, που είναι ένα φυσικό είδος άνυδρης άσβεστου, προέρχεται από κατακόρυφους κλίβανους.

3.2 Παράγοντες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής της ασβέστου.

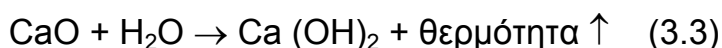
Από τις φυσικές ιδιότητες της πρώτης ύλης σημασία εκτός από το μέγεθος των κόκκων έχει και η μηχανική αντοχή. Καλή συμπεριφορά κατά την όπτηση έχουν οι ασβεστόλιθοι με πολύ μικρό μέγεθος κρυστάλλων και ομοιόμορφη κοκκομετρική κατανομή. Όταν το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μεγαλύτερο του 1 mm, παρουσιάζονται, λόγω της θερμικής διαστολής κατά τη θέρμανση ενός τεμαχίου ασβεστόλιθου, τάσεις στο τεμάχιο, που οδηγούν στον θρυμματισμό του. Ο θρυμματισμός των τεμαχίων κατ' αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζει την ομαλή μετακίνηση του υλικού στον κλίβανο, γεγονός που οδηγεί σε διακυμάνσεις του βαθμού όπτησης της παραγόμενης ασβέστου.

3.3 Θερμοκρασία διάσπασης.

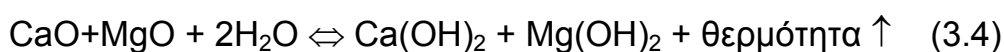
Ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης διαφέρει και η θερμοκρασία διάσπασης του ασβεστόλιθου. Η διάσπαση ξεκινάει στην θερμοκρασία των 800 °C και από την εξωτερική επιφάνεια του υλικού προς το εσωτερικό του. Όσο μεγαλύτερες είναι οι διαστάσεις του τόσο μεγαλύτερες θερμοκρασίες απαιτούνται για την διάσπαση του. Έχει παρατηρηθεί ότι υλικό ίδιας σύστασης αλλά διαφορετικής κοκκομετρίας μπορεί να έχει αύξηση στην θερμοκρασία διάσπασης από 150-400 °C. Αυτό οφείλεται στο ότι το αέριο CO₂ που απελευθερώνεται συναντά δυσκολία να περάσει από τους κόκκους και να διαφύγει στην ατμόσφαιρα, στα αδρόκοκκα κρυσταλλικά ασβεστολιθικά πετρώματα.

3.4 Ενυδάτωση της ασβέστου.

Η ενυδάτωση της ασβέστου είναι μια εξώθερμη αντίδραση που συνοδεύεται με έκλυση θερμότητας και περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.



Όταν ο ασβεστόλιθος από όπου έχει προέλθει ο ασβέστης περιέχει και δολομίτη η αντίδραση που περιγράφει την ενυδάτωση του είναι η εξής.



Όταν η άσβεστος εκτεθεί σε νερό, ασχέτως μορφής (υγρό, ατμός, υγρασία, πάγος), έχει την τάση να το προσροφά στους πόρους της, να αντιδρά, με αποτέλεσμα την δημιουργία πορτλαντίτη (Ca(OH)₂). Καθώς το νερό προσροφάται και αντιδρά στους πόρους, απελευθερώνεται ενέργεια με την μορφή θερμότητας. Κατά τη διαδικασία αυτή οι κρύσταλλοι του ασβέστη διογκώνονται με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγάλες δυνάμεις μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν συνέπεια το σπάσιμο, το θρυμματισμό, και τελικά την πλήρη αποσύνθεση της ασβέστου σε αναρίθμητα κρυσταλλίδια που έχουν την μορφή κρυσταλλικής σκόνης,

είτε σχηματίζουν κολλοειδές αιώρημα. Το αν επικρατήσει η μία ή η άλλη μορφή εξαρτάται από το ποσοστό του νερού που προστίθεται κάθε φορά.

Όταν η άσβεστος προέρχεται από ασβεστόλιθο υψηλής καθαρότητας, δηλαδή μεγάλης ενεργότητας, τότε ο ρυθμός της ενυδάτωσης είναι πολύ γρήγορος. Αντίθετα όταν ο ασβεστόλιθος περιέχει αργιλοπυριτικά ορυκτά, η ταχύτητα ενυδάτωσης είναι σχετικά αργή.

Μερικοί σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα ενυδάτωσης της ασβέστου είναι οι παρακάτω.

- Η χημική καθαρότητα της ασβέστου.
- Το ποσοστό των προσμείξεων.
- Το μέγεθος των κόκκων της ασβέστου.
- Η θερμοκρασία τόσο της ασβέστου όσο και του νερού.
- Η ποσότητα του νερού που προστίθεται.
- Ο ρυθμός ανάδευσης του αιωρήματος.

3.5 Χημική συμπεριφορά της ασβέστου παρουσία αργιλικών και πυριτικών ενώσεων.

Η άσβεστος όταν περιέχει ποσότητες οξειδίων πυριτίου, αργιλίου και άλλων στοιχείων όπως σιδήρου, αντιδρά σε κατάλληλη θερμοκρασία χημικά, και σχηματίζει φάσεις όπως για παράδειγμα Ca_2SiO_4 .

Ένα πυριτικό ή αργιλικό υλικό δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) με την παρουσία υγρασίας αντιδρά χημικά με το οξείδιο του ασβεστίου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος μετά την πάροδο αρκετού χρόνου (>3 μήνες) και συνθέτει φάσεις σχηματίζοντας κονίες που παρουσιάζουν συγκολλητικές ιδιότητες, (φυσικά τσιμέντα).

Τα βιομηχανικά τσιμέντα, είναι κονίες που παράγονται από όπτηση κατάλληλης πρώτης ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες και αποτελούνται, κατά κύριο λόγο, από ενώσεις του CaO , με SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 .

Κατά την πύρωση τους οι ασβεστόλιθοι οι οποίοι περιέχουν αργιλοπυριτικές ενώσεις συμπεριφέρονται ως εξής. Στην θερμοκρασία μεταξύ $400\text{ }^\circ\text{C}$ και $550\text{ }^\circ\text{C}$ οι άργιλοι διασπώνται αποβάλλοντας H_2O και $(\text{OH})^-$. Στις θερμοκρασίες μεταξύ $800\text{ }^\circ\text{C}$ και $1100\text{ }^\circ\text{C}$ διασπάται το ανθρακικό ασβέστιο και παράγεται ο ασβέστης δηλαδή το οξείδιο του ασβεστίου. Στη συνέχεια τα οξείδια SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες χωρίς την παρουσία νερού (H_2O), αντιδρούν με μέρος της άσβεστου και σχηματίζονται ενώσεις και πιο συγκεκριμένα πυριτικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), διπυριτικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), πυριτικό διασβέστιο ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) αργιλικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) ή ακόμα και σιδηρικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Στα τσιμέντα συναντάμε επίσης την σιδηροαργιλική φάση ($2\text{CaO}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Η άσβεστος λοιπόν που παράγεται με τον τρόπο αυτό αποτελείται από οξείδιο του ασβεστίου συνδεδεμένο χημικά με πυρίτιο, αργίλιο και μερικές φορές (ανάλογα με το αρχικό υλικό) σίδηρο. Το προϊόν αυτό έχει υδραυλικές ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν με αυτές που έχει το τσιμέντο. Οι κυριότερες ενώσεις που προκύπτουν είναι οι παρακάτω.

Πίνακας (3.1)

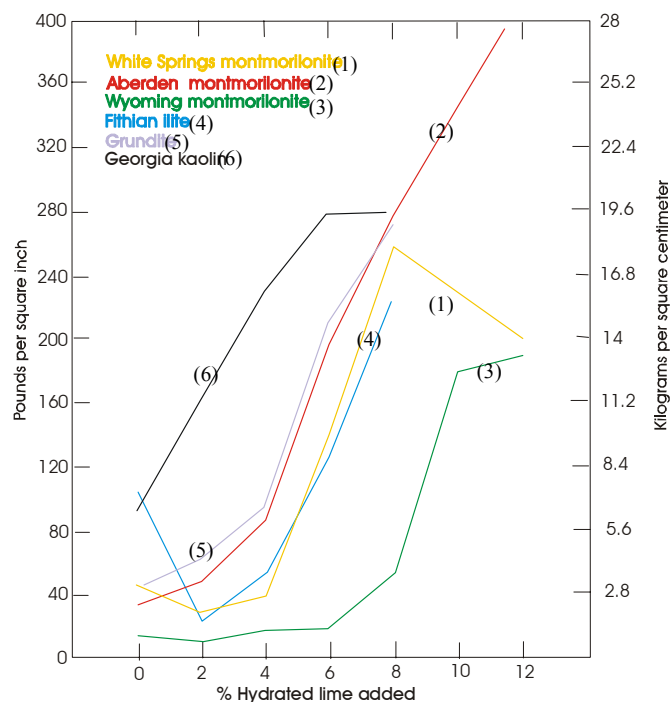
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	

Οι περισσότερες από τις παραπάνω φάσεις με την παρουσία νερού αποκτούν έντονες υδραυλικές ιδιότητες και είναι από τις κυριότερες που συναντάμε στο τσιμέντο τύπου PORTLAND.

Εκτός από τις φυσικές πρώτες ύλες (μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι) από όπου προκύπτουν τα παραπάνω προϊόντα, έχουν γίνει προσπάθειες να συνδεθούν τέτοιες ενώσεις, (κυρίως του πυριτικού διασβεστίου) αναμειγνύοντας καθαρό ασβέστη (CaO) και χαλαζία ή άλλες μορφές διοξειδίου του πυριτίου (άμορφο SiO_2) σε διάφορες θερμοκρασίες ($130\text{ }^\circ\text{C}$ – $350\text{ }^\circ\text{C}$) και διάφορους χρόνους (1 – 30 ημέρες). Έτσι έχουν παραχθεί διάφορες μορφές συνθετικών ενώσεων ασβεστίου – πυριτίου, οι οποίες αναγνωρίστηκαν τόσο στο μικροσκόπιο, όσο και με τις μεθόδους της διαφορικής θερμικής ανάλυσης και περιθλασιμετρίας των ακτινών Χ. Το αποτέλεσμα της σκλήρυνσης που πραγματοποιείται όταν ένυδρη άσβεστος (Ca(OH)_2) αναμειγνύεται με καλά διαβαθμισμένη χαλαζιακή άμμο, συμπιέζεται και εκτίθεται σε υδρατμούς, σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 και $350\text{ }^\circ\text{C}$ για διαφορετικές τιμές πιέσεων, μέσα σε ένα αυτόκλειστο, οδηγεί στον σχηματισμό μιας ένυδρης ένωσης ασβεστίου – πυριτίου που δεν είναι τίποτα διαφορετικό από ένα προϊόν παρόμοιο με αυτό της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Το προϊόν αυτό όταν στεγνώσει τσιμεντοποιεί τα αδρόκοκκα και μεσαίας κοκκομετρίας συστατικά της άμμου δημιουργώντας μία σκληρή μάζα.

Ο Eades αναφέρει πως η αντίδραση της ασβέστου με τα αργιλικά ορυκτά (παρουσία νερού), αποτελεί μια βάση εναλλαγής των κατιόντων Ca^{+} που αντικαθιστούν ιόντα H^{+} , Na^{+} ή K^{+} στην άργιλο. Ωστόσο ένα ποσοστό ελεύθερης άσβεστου ενανθρακώνεται, απορροφώντας CO_2 και σχηματίζοντας CaCO_3 . Παράλληλα όμως άσβεστος με τη μέθοδο της ανταλλαγής των ιόντων καταστρέφει τα μικροσωματίδια των αργιλικών ορυκτών και σχηματίζει μία άμορφη (όχι κρυσταλλική) γέλη άσβεστο – πυριτικών ενώσεων, που όταν στεγνώσει συμπεριφέρεται σαν ένα τσιμέντο που συνδέει αυτά τα σωματίδια μεταξύ τους. Ανάλογα με τα αργιλικά ορυκτά που περιέχονται έχουμε και διαφορετικό ρυθμό αντίδρασης. Ο καολινίτης γενικά είναι το πιο χημικά ενεργό και ακολουθεί ο μοντμοριλονίτης. Το ποσοστό της ασβέστου που χρησιμοποιείται είναι μεταξύ 2 και 12%. Χαρακτηριστικές τιμές αντοχής σε θλίψη που

επιτεύχθηκαν για διαφορετικά εδάφη και προσθήκες ασβέστου, παρουσιάζονται παρακάτω. (Eades & Grim 1960)



(Σχήμα 3.1) Διαφορετικές τιμές αντοχής σε θλίψη παραγόμενου υλικού, για διαφορετικά ποσοστά ασβέστου και αργιλικών εδαφών.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η πύρωση και η ενυδάτωση στις περιπτώσεις των συγκεκριμένων πρώτων υλών είναι πιο πολυσύνθετες διεργασίες από την παραγωγή μίας καθαρής άνυδρης ασβέστου, αλλά τα παραγόμενα ορυκτά έχουν πιο πολλές εφαρμογές, όπως είναι και η περίπτωση της υδραυλικής άνυδρης ασβέστου, που αναπτύσσεται στη συνέχεια.

3.6 Υδραυλική άσβεστος.

Η υδραυλική άσβεστος αποτελεί μία χημικά σύνθετη μορφή ασβέστου με υδραυλικές ιδιότητες. Με τον όρο σύνθετη εννοούμε ότι εκτός από το ανθρακικό ασβέστιο περιέχει και υπολογίσιμες ποσότητες πυριτίου, αργιλίου, και συνήθως σιδήρου, που είναι χημικά συνδεδεμένα με το ασβέστιο, για παράδειγμα (Ca_2SiO_4 , CaAl_2O_4 , CaFe_2O_4).

Στην βιομηχανία για την παραγωγή υδραυλικής άσβεστου, χρησιμοποιούνται ανθρακικά υλικά με παρουσία των παραπάνω

προσμείξεων, σε αντίθεση με την παραγωγή άνυδρης άσβεστος. Το πέτρωμα από που κατά κύριο λόγο προέρχονται τα παραπάνω υλικά είναι ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος ή μάργα. Η μορφή αυτή είναι γνωστή και ως άσβεστος κατασκευών.

Χημικά, η υδραυλική άσβεστος μπορεί να καταταγεί σαν ένα υλικό ανάμεσα στον ασβέστη και το τσιμέντο Portland, ή αλλιώς σαν φυσικό τσιμέντο. Προέρχεται όπως προαναφέρθηκε από ασβεστόλιθους πλούσιους σε αργιλικά και πυριτικά συστατικά, (μάργα) και περιέχει μετά την πύρωση τους ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Αυτό το υλικό έχει υδραυλικές ιδιότητες που σημαίνει ότι ενυδατώνεται και στερεοποιείται (σκληραίνει) με την παρουσία νερού. Την ίδια στιγμή και σε αντίθεση με το τσιμέντο, περισσεύει αξιόλογο ποσοστό ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου έτσι ώστε το προϊόν να ενυδατώνεται παρουσία νερού με αποτέλεσμα την δημιουργία πορτλαντίτη (Ca(OH)_2).

Ο βαθμός υδραυλικότητας αυτών των τύπων άσβεστος, ποικίλει σημαντικά και διαχωρίζει τις υδραυλικές άσβεστους στις εξής κατηγορίες.

- Υδραυλική άσβεστος χαμηλού βαθμού υδραυλικότητας (feebly hydraulic lime).
- Υδραυλική άσβεστος μέσου βαθμού υδραυλικότητας (moderately hydraulic lime).
- Υδραυλική άσβεστος υψηλού βαθμού υδραυλικότητας (eminently hydraulic lime) (John Ashurst 1997).

Η τελευταία ονομάζεται και Ρωμαϊκή άσβεστος και προσεγγίζει σε υδραυλικότητα και αντοχή τα φυσικά τσιμέντα. Η παραπάνω ταξινόμηση αναγνωρίζεται σε χώρες όπως η Γαλλία και η Γερμανία στις προδιαγραφές των υλικών της βιομηχανίας των κατασκευών. Παραδοσιακά, οι υδραυλικές άσβεστοι αξιολογήθηκαν με την **Cementation Index Formula**, που είναι βασισμένη σε συγκεκριμένες επιστημονικές και εμπειρικές υποθέσεις και της οποίας η μαθηματική έκφραση μπορεί να είναι και η ακόλουθη.

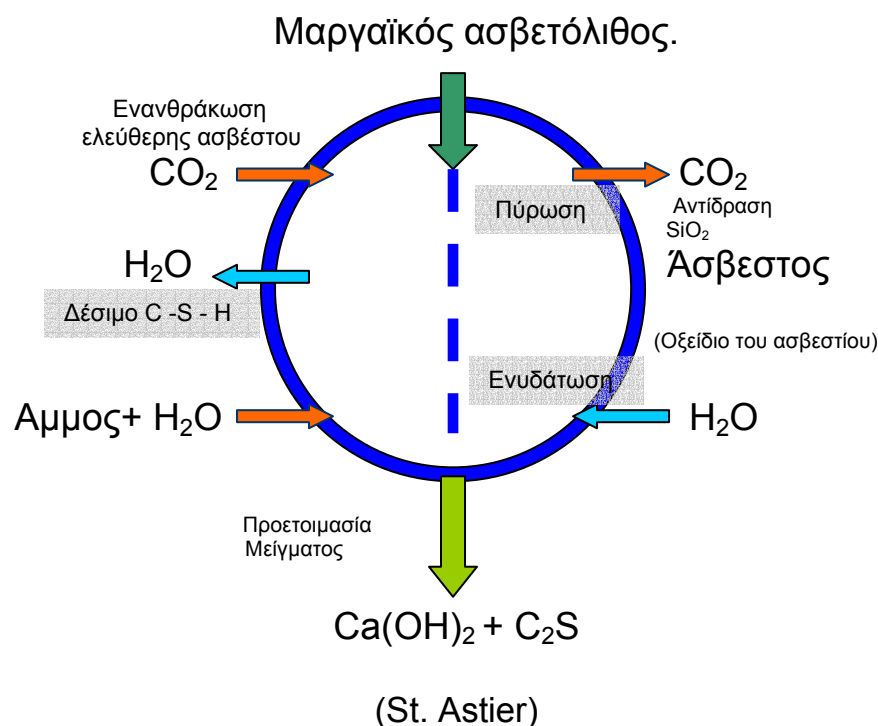
$$C.I = (2,8*\%SiO_2 + 1,1* \%Al_2O_3 + 0,7*\%Fe_2O_3) / (\%CaO + 1,4*\%MgO) \quad (3.5)$$

Οι επιστημονικές εμπειρικές υποθέσεις είναι οι παρακάτω:

- 1). Οι υδραυλικές ιδιότητες οφείλονται στον σχηματισμό νέων φάσεων του ασβεστίου και του μαγνησίου με το πυρίτιο το αργίλιο και τον σίδηρο.
- 2). Το πυρίτιο αντιδρά με την άσβεστο και σχηματίζουν πυριτικό διασβέστιο.
- 3). Το αργίλιο με την άσβεστο σχηματίζουν αργιλικό διασβέστιο.
- 4). Το μαγνήσιο αντιδρά μοριακά, κατά τον ίδιο τρόπο με την άσβεστο, μόνο που η αντίδραση γίνεται με χαμηλότερο ρυθμό.
- 5). Ο σίδηρος έχει την ίδια αντίδραση όπως και το αργίλιο.

Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά η διαδικασία παραγωγής υδραυλικής ασβέστου και η χημική διαδικασία που πραγματοποιείται κατά την διαδικασία παραγωγής της.

Σχήμα 3.2 Διαδικασία παραγωγής υδραυλικής ασβέστου



Βασισμένο πάνω στον τύπο αυτό (**C.I.**) οι τρεις υποδιαιρέσεις της υδραυλικής ασβέστου παίρνουν σύμφωνα με την C.I. τις ακόλουθες τιμές:

Πίνακας 3.2

Feebly hydraulic lime (μικρού βαθμού υδραυλικότητας)	0.30 έως 0.50
Moderately hydraulic lime (μεσαίου βαθμού υδραυλικότητας)	0.50 έως 0.70
Eminently hydraulic lime (υψηλού βαθμού υδραυλικότητας)	0.70 έως 1.10
Natural cements (υψηλού βαθμού υδραυλικότητας)	>1.10

Η μεγαλύτερη υδραυλική τιμή, που αποδίδεται στο πυρίτιο σε σχέση με το αργίλιο συμπεραίνεται εύκολα από την παραπάνω σχέση. Ένας ασβεστόλιθος χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, δεν αποτελεί αξιόλογη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου. Αυτό γιατί η υδράσβεστος προκύπτει κατά κύριο λόγο από αντίδραση μεταξύ ασβέστου και πυριτίου, ενώ το αργίλιο και ο σίδηρος λειτουργούν ως συλλίπασμα, διευκολύνοντας την ένωση του ασβεστίου με το πυρίτιο. Δηλαδή η αναλογία ασβέστου - πυριτίου αποτελεί τον ρυθμιστικό παράγοντα. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι υδραυλικής ασβέστου με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους, και χημικές αναλύσεις προϊόντων ασβέστου διαφορετικής προελεύσεως και βαθμού υδραυλικότητας.

**Πίνακας 3.3: Ταξινόμηση ασβέστη και των αντίστοιχων
χαρακτηριστικών τους κατά John Ashurst 1997.**

Ταξινόμηση ασβέστη	Ενεργά αργιλικά ή ορυκτά	Χρόνος παραμονής στο νερό	Χρόνος ενυδάτωσης	Διαστολή	Χαρακτηριστι κά χρώματα
Παχύς (περιγραμμέν ος και ως `καθαρό` ασβέστιο.	<6% (τυπικά <2%)	Καθόλου νερό. (Ενυδατώνετ αι από την υγρασία του αέρα)	Πολύ γρήγορα	Ιδιαίτερη	Άσπρο
Όχι πολύ ενεργός.	<12% τυπικά <6%	Καθόλου νερό (Ενυδατώνετ αι από την υγρασία του αέρα)	Γρήγορα	Μεγάλη (π.χ. *2)	Άσπρο προς τεφρό
Μαγνησιακός (δολομιτικός)	Τυπικά <10%	Καθόλου νερό (Ενυδατώνετ αι από την υγρασία του αέρα)	Πολύ αργά	Ποικίλει	Άσπρο προς τεφρό
Ελαφρά υδραυλικός	<12%	<20 μέρες	Αργά	Μικρή	Τεφρό με γκρι
Μέτρια υδραυλικός	12%- 18%	15-20 μέρες	Αργά	Μικρή	Χλωμό γκρίζο
Κατεχοχήν υδραυλικός	18%- 25%	2-4 μέρες	Πολύ αργά	Μικρή	Γκρίζο, σκοτεινό γκρι, καφετί
Φυσικά τσιμέντα	30%- 40%	12 ώρες	Πολύ αργά	Μικρή	Ανοιχτό, έως πολύ σκοτεινό καφετί

Πίνακας 3.4: Χημική ανάλυση διαφορετικών μορφών ένυδρης ασβέστου.

Συστατικά	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
SiO₂	5.00	7.40	10.30	16.35	11.03
Al₂O₃	2.23	2.70	0.65	1.00	3.75
Fe₂O₃	2.00	5.30			5.07
CaO	48.65	40.82	48.30	43.85	43.02
MgO	1.86	4.52	0.30	0.55	1.34
CO₂ και H₂O	40.26	37.06	40.45	38.25	35.27
Cementation index	0.356	0.581	0.739	1.05	0.91

(Τριανταφύλλου 2000)

(1) Ελαφρά υδραυλικός ασβέστης από το Hollywell, Αγγλία.

(2) Μέτρια υδραυλικός ασβέστης από Wurtemberg, Horb, Γερμανία.

(3) Κατεξοχήν υδραυλικός ασβέστης από Malain Γαλλία.

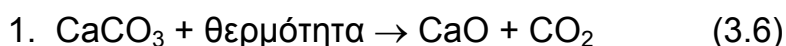
(4) Κατεξοχήν υδραυλικός ασβέστης από Hausbergen, Γερμανία.

3.7 Παράγοντες που επιδρούν στην διαδικασία παραγωγής της υδραυλικής ασβέστου.

Οι ασβεστόλιθοι που περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτά καθώς και οξειδία ή διοξειδία του σιδήρου αποτελούν την κύρια φυσική πρώτη ύλη για την παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου. Το πέτρωμα αυτό που πληροί τις παραπάνω προϋπόθεσης σύστασης ονομάζεται μάργα. Οι

ιδιότητές της επηρεάζονται άμεσα από την χημική σύσταση και το ποσοστό των προσμείξεων που περιέχει το αρχικό υλικό.

Η υδραυλική ασβέστος είναι καταρχήν προϊόν διάσπασης του ασβεστόλιθου και αντίδρασης του οξειδίου του ασβεστίου με τις προσμείξεις που περιέχονται στον ασβεστόλιθο. Τα παραπάνω περιγράφονται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Από τώρα και έπειτα όταν θα αναφερόμαστε σε ασβεστόλιθο θα εννοούμε τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο.

Η θερμοκρασία διάσπασης εξαρτάται από την μερική πίεση του CO_2 που είναι σε ατμοσφαιρική πίεση (760 mm Hg), για 100% περιβάλλον CO_2 περίπου 850 °C για τον καθαρό ασβεστίτη. Οι προσμίξεις μη ανθρακικών, δηλαδή SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 επηρεάζουν έντονα την συμπεριφορά κατά την πύρωση της ασβεστολιθικής πρώτης ύλης. Το Fe_2O_3 ευνοεί την περίπτωση στην επιφάνεια των κόκκων του ασβεστόλιθου, μέσω του σχηματισμού ασβεστοφερριτών ή ασβετιοαργίλοφερριτών, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η πλήρης διάσπαση του ασβεστίτη.

3.8 Ενουδάτωση της υδραυλικής ασβέστου.

Η ενουδάτωση της υδραυλικής ασβέστου είναι παρόμοια με αυτή της ασβέστου. Είναι και αυτή μία εξώθερμη αντίδραση ενώ διαφέρει ως προς την ταχύτητα της. Ο ρυθμός ενουδάτωσης της υδραυλικής ασβέστου γίνεται με μικρότερη ταχύτητα. Ο λόγος είναι ότι εκτός από την ενουδάτωση του ανθρακικού ασβεστίου η οποία είναι σχετικά γρήγορη, πραγματοποιείται και η ενουδάτωση του πυριτικού διασβεστίου Ca_2SiO_4

(C₂S), σχηματίζοντας ένυδρη κρυσταλλική ένωση. $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.10)

3.9 Χρήσεις της υδραυλικής ασβέστου.

Οι κυριότερες εφαρμογές της υδραυλικής ασβέστου απαντώνται στην τσιμεντοβιομηχανία και στην παρασκευή κονιαμάτων που αντικαθιστούν το τσιμέντο.

Τα τσιμέντα είναι κονίες, που παράγονται μετά από την όπτηση της πρώτης ύλης (ασβεστολιθικό, μαργαϊκό υλικό) σε υψηλές θερμοκρασίες και αποτελούνται κατά κύριο λόγο, από ενώσεις του CaO με SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃. Η σύνθεση του μείγματος των πρώτων υλών είναι καθοριστικός παράγοντας για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου τύπου τσιμέντου.

Η μικρότερη αντοχή του υδραυλικού ασβέστη σε σχέση με το τσιμέντο επιτρέπει στα μείγματα να χρησιμοποιηθούν εκεί που δεν χρειάζονται υψηλές δυνάμεις συνοχής, για παράδειγμα κατασκευές με φυσική πέτρα. Η μεγαλύτερη αξία του υδραυλικού ασβέστη είναι ότι τις περισσότερες φορές είναι συμβατός με τις αλλοιωμένες πέτρες και τα τούβλα διαφόρων κατασκευών, με αποτέλεσμα να μπορεί να λειτουργήσει ιδανικά για την συντήρησή τους. Με άλλα λόγια είναι το τέλειο υλικό για συντήρηση αρχαίων μνημείων, και γενικότερα διατηρητέων μνημείων χωρίς να διακρίνεται ιδιαίτερα. Τέλος ο υδραυλικός ασβέστης μπορεί να χρησιμοποιηθεί καλύτερα από οποιοδήποτε άλλο υλικό, για την αρχική επικοινωνία, ή συντήρηση εσωτερικών τοίχων.

Επίσης η πολύ χαμηλότερη τιμή του σε σχέση με το τσιμέντο, έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται το κόστος για τις διάφορες χρήσεις. Όλα αυτά κάνουν πιο επιτακτική την ανάγκη για την εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής του.

3.10 Πλεονεκτήματα της υδραυλικής ασβέστου.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα της υδραυλικής ασβέστου είναι τα παρακάτω:

- **Καθαρότητα:** Καμία προσθήκη οποιουδήποτε είδους δεν γίνεται στους φυσικούς υδραυλικούς ασβέστες για να ενισχύσει την απόδοσή τους.
- **Συμβατότητα και καταλληλότητα:** Η ύπαρξη μιας σειράς προϊόντων της υδραυλικής ασβέστου με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά απόδοσης, εξασφαλίζει την συμβατότητα των κονιαμάτων της με τα υπάρχοντα κονιάματα οποιαδήποτε και να είναι η ηλικία τους.
- **Περιεκτικότητα σε ελεύθερη άσβεστο:** Η ύπαρξη ελεύθερου ασβέστη βοηθάει πολύ στην εργασιμότητα του υλικού.
- **Μεταβλητότητα χρήσης:** Τα προϊόντα υδραυλικής ασβέστου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κονιάματα οικοδόμησης, επικονίασης, στο σκυρόδεμα, και σε χρώματα.
- **Ελαστικότητα:** Τα κονιάματα με βάση την υδραυλική άσβεστο έχει μεγαλύτερη ελαστικότητα από αυτά με βάση το τσιμέντο. Έτσι επιτρέπει τις δευτερεύουσες μετακινήσεις με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των ραγισμάτων.
- **Αντίσταση στα άλατα:** Η απουσία προσμίξεων (όπως γύψος ή τσιμέντου) καθιστά την επίθεση από τα θειικά άλατα και τις αντιδράσεις αλκαλίων-πυριτίου αδύνατες.
- **Αντίσταση στα βακτηρίδια και στη φυτική βλάστηση:** Η μόνιμη αλκαλικότητα των κονιαμάτων με βάση την υδραυλική άσβεστο εμποδίζουν την ανάπτυξη τους.
- **Μόνωση:** Η καλή διαπερατότητα βοηθά στην απαγωγή της υγρασίας από τους τοίχους και επομένως βελτιώνει σημαντικά τα επίπεδα μόνωσης.

- **Επανάληψη:** Όλα τα κονιάματα με βάση την υδραυλική άσβεστο μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν μέσα σε ένα διάστημα 8-24 ωρών με αποτέλεσμα να μειώνονται οι απώλειες. Αυτό οφείλεται στην απουσία τσιμέντου, γύψου, ποζολάνων ή αργιλικών αλάτων.
- **Απορρόφηση του CO₂:** Είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα της χρησιμοποίησης των ασβεστιτών το οποίο παράλληλα ωφελεί και το περιβάλλον. Το CO₂ απορροφάται από την ατμόσφαιρα για την μετατροπή του CaO σε CaCO₃.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ.

4.1 Γενικά.

Η τεχνολογία παραγωγής της υδραυλικής ασβέστου είναι παρόμοια με αυτήν της κοινής ασβέστου. Αυτό γιατί όπως έχει προαναφερθεί η υδραυλική ασβέστος προέρχεται κατά κύριο λόγο από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους. Οι ασβεστόλιθοι (οι οποίοι περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτά), εισάγονται σε ειδικές εγκαταστάσεις κλιβάνων. Οι κλίβανοι αυτοί μπορεί να διαφέρουν ως προς τα χαρακτηριστικά τους. Το κύριο τμήμα σε μια μονάδα παραγωγής υδραυλικής ασβέστου σε μεγάλη κλίμακα, είναι ο κλίβανος στον οποίο η πρώτη ύλη υφίσταται την επεξεργασία. Ωστόσο μέχρι το υλικό να φτάσει στη μονάδα παραγωγής, υφίσταται μία σειρά από διαδικασίες που περιλαμβάνουν τον εντοπισμό της κατάλληλης πρώτης ύλης, τις λατομικές εργασίες που απαιτούνται για την εξόρυξη της, τις διαδικασίες εμπλουτισμού και την μεταφορά του υλικού. (Boynton, 1980).

Στη συνέχεια το αρχικό ασβεστολιθικό υλικό τροφοδοτείται στους κλιβάνους. Οι θερμοκρασίες πύρωσης είναι συνήθως 1 – 90 °C μεγαλύτερες από ότι στους συνηθισμένους κλιβάνους παραγωγής ασβέστη (~800 °C), τόσο γιατί πρέπει να επέλθει η χημική συνένωση με τις προσμίξεις, όσο και για το ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την πρόοδο της αντίδρασης. Έτσι σχηματίζονται μερικές φάσεις των ορυκτών του “κλίνκερ”. Ωστόσο, αν υπάρχει ακόμη ποσοστό ελεύθερης ασβέστου στο κλίνκερ (10 – 15%) τα κομμάτια αυτά αποσυντίθενται σε σκόνη με την προσθήκη ακόμη και του ελάχιστου εκείνου ποσοστού από το νερό, ώστε να δημιουργηθεί πορτλαντίτης ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$).

Η παραμονή του κλίνκερ παρουσία υγρασίας σε μεγάλα σιλό είναι πολλές φορές απαραίτητη για να ολοκληρωθεί η δημιουργία του πορτλαντίτη. Αν όμως υπάρχει μικρό ποσοστό ή και καθόλου ελεύθερη ασβέστος, τότε τα ορυκτά δεν επηρεάζονται από την παρουσία νερού και τα σκληρά κομμάτια μπορούν να κονιορτοποιηθούν δημιουργώντας έτσι ένα φυσικό προϊόν παρόμοιο με το φυσικό τσιμέντο.

Γενικά, όσο πιο υψηλός είναι ο δείκτης τσιμεντοποίησης (***Cementation Index***), τόσο πιο μικρό είναι το ποσοστό της διαθέσιμης ελεύθερης ασβέστου και το αντίστροφο. Το ελεύθερο CaO είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για την υδραυλική ασβέστο υψηλού βαθμού υδραυλικότητας, αφού στις δύο άλλες μορφές (μέτριου και μικρού βαθμού υδραυλικότητας) μόνο ένα ποσοστό 20 – 60% του συνολικού CaO συνενώνεται χημικά, αφήνοντας αρκετές ποσότητες για την ενυδάτωση και τη δημιουργία θρυμματισμού που λαμβάνει χώρα μέσα από την διαστολή λόγω της θερμότητας που εκλύεται κατά την ενυδάτωση.

4.2 Τύποι κλιβάνων. Επιλογή του κατάλληλου τύπου κλιβάνου στη διαδικασία παραγωγής.

Ο σχεδιασμός και η λειτουργία των κλιβάνων, ή των καμίνων όπως συνηθίζονται να λέγονται, έχει αλλάξει πολύ από την εποχή των αρχαίων Αιγυπτίων οι οποίοι πρώτοι ανέπτυξαν τεχνικές παραγωγής ασβέστου, μέχρι τις μέρες μας και την σύγχρονη χημική βιομηχανική επεξεργασία. Η μεγαλύτερη πρόοδος στην τεχνολογία παραγωγής της ασβέστου γενικότερα σημειώθηκε από το 1955 και έπειτα. Ακόμη όμως και στην δεκαετία του 1970 πολλές χώρες του αναπτυσσόμενου κόσμου χρησιμοποιούσαν πρωτόγονες τεχνικές παραγωγής (Boynton, 1980).

Οι κυριότεροι τύποι μοντέρνων κλιβάνων οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην σύγχρονη τεχνολογία παραγωγής της άνυδρης ασβέστου είναι οι παρακάτω (Boynton, 1980):

4.2.1 Κατακόρυφοι κάμιννοι.

- Παραδοσιακοί φρεατώδεις κάμιννοι.
- Πλάγιοι με πύρωση από φλόγα αερίων.
- Κάμιννοι μεγάλης χωρητικότητας με πύρωση από τη φλόγα αερίων ή με πύρωση από κεντρικούς καυστήρες.
- Μεγάλης χωρητικότητας με μικτή τροφοδοσία.
- Παράλληλης ροής.
- Διπλής εσωτερικής κλίσης.

4.2.2 Περιστρεφόμενοι κλίβανοι.

- Συμβατικοί τύποι.
- Μοντέρνοι τροποποιημένοι τύποι με ψύκτες, χώρους προθέρμανσης, εναλλάκτες θερμότητας, ανυψωτές κλπ.

4.2.3 Ποικίλοι τύποι κλιβάνων.

- Ρευστοστερεής κλίνης.
- Κυκλικής εστίας
- Ταχείας θέρμανσης.

Ο τύπος της καμίνου καθορίζει το μέγεθος της πρώτης ύλης που θα χρησιμοποιηθεί, επομένως και την αποδοτικότητα της διαδικασίας πύρωσης

και μετατροπής του υλικού σε υδραυλική άσβεστο. Σε γενικές γραμμές, μεγαλύτερη συνοχή και καλύτερα αποτελέσματα στη παραγωγή του προϊόντος επιτυγχάνονται με κατακόρυφους φρεατώδεις κλιβάνους, που χρησιμοποιούν μικρότερα μεγέθη τροφοδοσίας σε σχέση με αυτούς της παράλληλης ροής. Η χρήση μεγάλων τεμαχίων ασβεστόλιθου (άνω των 20 εκατοστών), κατά την τροφοδοσία δημιουργεί συχνά μια τάση επιπλέον όπτησης της πρώτης ύλης, για να εξασφαλιστεί η διάσπαση του πυρήνα της. Επίσης, η υπερβολική τροφοδοσία στους φρεατώδεις κλιβάνους, δημιουργεί την τάση για άνιση κατανομή της θερμότητας καύσης, που έχει σαν αποτέλεσμα την μη ομοιόμορφη όπτηση της πρώτης ύλης.

Από την άλλη πλευρά, ο συμβατικός τύπος του περιστρεφόμενου κλιβάνου μεγάλου μήκους, μπορεί να δεχτεί ένα μεγάλο πεδίο μεγεθών και τύπων πρώτης ύλης. Γενικότερα αυτοί οι τύποι κλιβάνων είναι πιο εύκολοι στον χειρισμό και έχουν την δυνατότητα να λειτουργούν με περιορισμένη ποσότητα πρώτης ύλης.

Σπουδαίο ρόλο στην επιλογή του κατάλληλου κλιβάνου, παίζει η επιθυμητή κοκκομετρική κατανομή μεγέθους της πρώτης ύλης. Η περιορισμένη κοκκομετρική διαβάθμιση του ασβεστολιθικού πετρώματος, που απαιτείται από πολλούς κλιβάνους, προϋποθέτει ένα προσεκτικό σχεδιασμό της θραύσης της πρώτης ύλης, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής τροφοδοσία ομοιόμορφου μεγέθους. Αυτό όμως δημιουργεί προβλήματα, γιατί η ανάγκη για συνεχή λειτουργία του κλιβάνου, δημιουργεί πολλές φορές, μεγάλη συσσώρευση υλικού (μικρότερης ή μεγαλύτερης κοκκομετρίας). Σε πολλές βιομηχανικές μονάδες το εμπόδιο αυτό παρακάμπτεται με διαφορετικά μεγέθη τροφοδοσίας.

4.3 Κατακόρυφοι κάμινοι.

Οι κατακόρυφοι κάμινοι είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος καμίνου που χρησιμοποιείται σήμερα. Οι κατασκευαστές και οι μηχανικοί προσπαθούν να προσαρμόσουν τους διαφορετικούς τύπους των κατακόρυφων κλιβάνων στην ποιότητα και την διαβάθμιση της πρώτης ύλης, στον τύπο του καυσίμου, στην επιθυμητή χωρητικότητα, στις απαιτήσεις της αγοράς κ.ο.κ.

Όλοι οι μοντέρνοι τύποι κλιβάνων αποτελούνται από τέσσερις διαφορετικές ζώνες (Σχήμα 3.1 Boynton, 1980). Από την κορυφή προς τα κάτω διακρίνονται: (1) η ζώνη της αποθήκευσης στην οποία φιλοξενείται η πρώτη ύλη, (2) η ζώνη της προθέρμανσης, όπου η πρώτη ύλη θερμαίνεται κοντά στις θερμοκρασίες διάσπασης, (3) η ζώνη πύρωσης (καύσης), όπου λαμβάνει χώρα η διάσπαση και (4) η ζώνη της ψύξης και παραλαβής του τελικού προϊόντος, που έχει συνήθως την μορφή κώνου.



Σχήμα 3.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός κατακόρυφου κλιβάνου (Boynton, 1980)

4.4 Περιστρεφόμενοι κλίβανοι.

Ο συμβατικός τύπος περιστρεφόμενου κλιβάνου έχει αναλογία διαστάσεων διαμέτρου και μήκους 1:30 – 40. Συγκεκριμένα το μήκος κυμαίνεται μεταξύ 22.7 και 152.5 μέτρων και η διάμετρος μεταξύ 1.2 έως 3.3 μέτρα. Ο κλίβανος τοποθετείται σε κλίση 3 - 5°, σε τέσσερα υποστυλώματα, που περιστρέφονται με την βοήθεια αξόνων περιστροφής σε κάθε υποστύλωμα. Η ταχύτητα περιστροφής μπορεί να μεταβληθεί από 35 έως 80 περιστροφές ανά ώρα. Οι κλίβανοι αυτού του είδους έχουν επένδυση πυριμάχων τούβλων και μόνωση πάχους 15 – 24 εκατοστά, που στην συνέχεια εγκλείονται σε πλάκα χαλύβδινου λέβητα που είναι διαχωρισμένος σε τομείς. Το πέτρωμα εισάγεται μέσα στον κλίβανο από το υψηλότερο σημείο του, από ένα σιλό αποθήκευσης και η παραγόμενη άσβεστος παραλαμβάνεται στο κατώτερο άκρο κινούμενη αντίθετα από την ροή των αερίων της καύσης, που ψεκάζονται στο κατώτερο σημείο. Αυτοί οι κλίβανοι πληρώνονται σε ποσοστό 10% με πέτρωμα, έτσι ώστε περίπου 90% του υπολοίπου χώρου του κλιβάνου να καταλαμβάνεται από την φλόγα και θερμά καυσαέρια.

Οι σύγχρονοι τροποποιημένοι τύποι των περιστρεφόμενων κλιβάνων προήλθαν όταν οι εταιρίες κατασκευής των κλιβάνων τροποποίησαν σημαντικά τους προηγούμενους τύπους στον τομέα της θερμοδυναμικής της καμίνου. Έτσι με τις τροποποιήσεις στο σχεδιασμό και τα εξαρτήματα που τοποθετήθηκαν εσωτερικά οι απαιτήσεις θερμότητας ελαττώθηκαν σημαντικά. Ο εξοπλισμός αυτός που είναι άμεσα υπεύθυνος για την επιτυχία και την οικονομική βιωσιμότητα των κλιβάνων περιλαμβάνει (Ellis, 1980):

1. Τους ψύκτες.

- Ψύκτες επαφής.
- Περιφερειακούς ψύκτες.
- Ψύκτες πλέγματος.

2. Τους προθερμαντές.

- Μη προσαρμοσμένοι προθερμαντές πλέγματος.
- Προθερμαντές φρέατος.
- Προθερμαντές KVS

1. Τον εσωτερικό εξοπλισμό

- Εναλλάκτες θερμότητας
- Φράγματα
- Ανυψωτές

4.5 Άλλοι τύποι κλιβάνων.

Η κάμιнос ρευστοστερεής κλίνης, αποτελεί τον πιο σημαντικό τύπο από τους κλιβάνους που δεν κατατάσσονται στις δύο προαναφερθείσες κατηγορίες. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του τύπου καμίνου, είναι η δυνατότητα πύρωσης πρώτης ύλης με πολύ μικρή κοκκομετρική διαβάθμιση.

Ο τύπος της καμίνου κυκλικής εστίας διαφέρει πολύ από όλους τους προηγούμενους τύπους που αναφέρθηκαν. Τα δύο κύρια χαρακτηριστικά αυτής της καμίνου είναι η κυκλική εστία μεγάλης διαμέτρου στην οποία γίνεται η διαδικασία της πύρωσης καθώς και η δυνατότητα περιστροφής της σε διαφορετικές ταχύτητες που κυμαίνονται από 27 έως 200 λεπτά για κάθε περιστροφή. Η εστία χωρίζεται σε επιμέρους ζώνες πύρωσης για διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυτή η δυνατότητα του κλιβάνου χρησιμοποιείται σε συνάρτηση με την ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής, χρόνου της πύρωσης για διαφορετικής σύστασης αλλά και για διαφορετικά

μεγέθη πετρώματος. Η κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού τροφοδοσίας είναι συνήθως 0.6 έως 10 εκατοστά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

5.1 Γενικά.

Τα ασβεστολιθικά μαργαϊκά πετρώματα που εξετάστηκαν στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας, προέρχονται από την περιοχή Μυλοποτάμου του νομού Ρεθύμνης δέκα χιλιόμετρα νοτιοανατολικά της κωμόπολης Πέραμα και ένα χιλιόμετρο μετά την διασταύρωση μεταξύ των χωριών Μουρτζανά-Γαράζο. Πρόκειται για μαργαϊκούς ασβεστόλιθους οι οποίοι περιέχουν εκτός από ασβεστίτη σημαντικές ποσότητες και άλλων ορυκτών τα οποία θα περιγραφούν παρακάτω. Τα δείγματα διατομιτών προέρχονται από την περιοχή Φοινικιά του νομού Ηρακλείου δέκα χιλιόμετρα νότια της πόλης του Ηρακλείου.

5.2 Γεωλογικά χαρακτηριστικά.

Περιοχή Γαράζου: Πρόκειται για σχηματισμό Μειοκαίνου και αποτελείται κυρίως από βιογενείς ασβεστόλιθους, μάργες, αργίλους και κροκαλοπαγή. Υπέρκεινται ασύμφωνα των μεταμορφωμένων ανθρακικών πετρωμάτων της ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων και διακρίνονται λιθοστρωματογραφικά σε τρεις ορίζοντες, που είναι από πάνω προς τα κάτω ως εξής:

— Ανώτερος ορίζοντας: αποτελείται από οργανογενείς υφαλώδεις ή στρωματώδεις ασβεστόλιθους, χρώματος υπόλευκου, έως τεφροκίτρινου, με Κοράλλια και Φύκη, στους οποίους παρεμβάλλονται μάργες και Βρυόζωα. Κατά θέσεις, οι ασβεστόλιθοι είναι ανακρυσταλλωμένοι και αλλού αντικαθίστανται από εναλλασσόμενες λεπτό-φυλλώδεις και συνεκτικές μάργες, με φυτικά λείψανα, βελόνες σπόγγων, υπολείμματα

ψαριών μαλακίων και εχινόδερμων. Στις παραπάνω μάργες παρεμβάλλονται τεμάχη ασβεστόλιθων του υποβάθρου.

— Ενδιάμεσος ορίζοντας: θαλάσσιες υφάλμυρες αποθέσεις. Στη βάση απαντούν μικρολατυποπαγή, τα οποία εξελίσσονται, προς τα πάνω, σε άμμους και ψαμμίτες. Εκεί όπου το πάχος τους είναι σημαντικό (Βιγλότοποι), εμφανίζονται παρεμβολές ψαμμούχων ασβεστόλιθων με φύκη και γαστρέποδα. Οι αποθέσεις αυτές προς τα πάνω εξελίσσονται σε μάργες και αργίλους, κατά θέσεις λεπτοφυλλώδεις με ελασματοβράγχια.

— Κατώτερος ορίζοντας: α) Ποταμοχερσαίες αποθέσεις: ελαφρά συγκολλημένα ερυθρά έως ερυθροκάστανα κροκαλοπαγή που προέρχονται από την φυλλιτική-χαλαζιακή σειρά. Σπάνια περιέχουν παρεμβολές αμμούχων φακών και ενστρώσεις ασβεστολιθικών κροκάλων. β) Αποθέσεις γλυκού νερού: κροκαλοπαγή και αργιλομαργαϊκοί ασβεστόλιθοι. Τα κροκαλοπαγή έχουν ποικίλη λιθολογική σύσταση, είναι ελαφρά συγκολλημένα και περιέχουν αργιλικές διαστρώσεις και φακούς από αμμούχα υλικά με απολιθώματα και φυτικά λείψανα.

Περιοχή Φοινικιάς: Ανήκει στο Νεογενές (Κατώτερο-Μέσο Πλειόκαινο) και αποτελείται από λευκές, ομοιογενείς μάργες ή μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, τεφρωπές αργίλους με καστανές συχνά λεπτοστρωμένες παρεμβολές. Επίσης παρατηρούνται λευκόφαιες απολιθωματοφόρες μάργες, φυλλώδεις μάργες ή διατομίτες (με υπολείμματα φυτών, ψαριών και βελόνες σπόγγων) και βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι. Η βάση του σχηματισμού γενικά συνίσταται από ένα αδιαβάθμητο <<μαργαϊκό λατυποπαγές>>, με συστατικά λευκών ομοιογενών μάργων, ασβεστόλιθων και μάργων του σχηματισμού Αγ. Βαρβάρας, πρασινωπών αργίλων και προνεογενών πετρωμάτων. Επίκεινται ασύμφωνα του σχηματισμού της Αγ. Βαρβάρας, ενώ το πάχος του σχηματισμού υπερβαίνει τα 150 μέτρα.

5.3 Χώρος δειγματοληψίας. Περιγραφή.

Σαν χώρος δειγματοληψίας, των ασβεστολιθικών δειγμάτων επιλέχθηκε η περιοχή κοντά στο Γαράζο. Όλη η περιοχή αποτελείται από ασβεστολιθικά πετρώματα και μαργαϊκούς ασβεστόλιθους με εναλλαγές μάργας.

Τα δείγματα προήλθαν από σημεία τομής του εδάφους που έχει προκύψει από την κατασκευή του δρόμου. Τα στρώματα των μαργαϊκών ασβεστόλιθων ανέρχονται από την επιφάνεια του δρόμου με γωνία 45° παράλληλα μεταξύ τους και διαχωρίζονται με στρώματα μάργας. Τα πάχη αυτών των στρωμάτων κυμαίνονται από 60-70 εκατοστά έως 4 μέτρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να ξεπερνούν και τα 4 μέτρα. Ανώτερα των ασβεστόλιθων υπάρχει ένα στρώμα μάργας που τα καλύπτει και το πάχος της επίσης ποικίλει, ανάλογα με τα υποκείμενα.

Όσον αφορά στην τεκτονική της περιοχής, υπάρχουν αρκετά μικρά ρήγματα που έχουν διάφορες διευθύνσεις και που επιτρέπουν την ροή του εδαφικού νερού. Υπάρχουν επίσης μεγάλα στρώματα που αποτελούνται κυρίως από αργιλικό υλικό, ενώ όλη η περιοχή χαρακτηρίζεται ως έντονα πτυχωμένη. Τα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηριστικά βρίσκονται στην πλαγιά ενός αντικλίνου.

Τέλος, επειδή όπως προαναφέρθηκε τα σημεία δειγματοληψίας είναι δίπλα σε δρόμο, μπορούμε να πούμε ότι είναι εύκολα προσπελάσιμη, έτσι ώστε σε μία ενδεχόμενη εκμετάλλευση να μην έχουμε επιβάρυνση του κόστους για διάνοιξη δρόμων.

Σαν χώρος δειγματοληψίας των διατομιτών επιλέχθηκε η περιοχή Πρασά. Οι διατομίτες εναλλάσσονται με μάργες και απαντώνται στα τελευταία 30-40 μέτρα. Τα στρώματα μάργας διατομικών γαιών είναι παράλληλα μεταξύ τους και σχεδόν οριζόντια.

5.4 Δειγματοληψία.

Στόχος της δειγματοληψίας ήταν σε πρώτη φάση η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, από όσο το δυνατόν περισσότερους ορίζοντες και στην συνέχεια η αξιολόγηση αυτών των δειγμάτων ως προς την ορυκτολογική σύσταση, και τον χημισμό τους.

Ουσιαστικά η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κατά μήκος του δρόμου και σε μία απόσταση περίπου ενός χιλιομέτρου και πάρθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα από όλους τους ορίζοντες μαργαϊκών ασβεστόλιθων που υπήρχαν. Στο υλικό αυτό έγιναν πειράματα για την παραγωγή και αξιολόγηση της υδραυλικής άσβεστου, υλικό το οποίο θα αποτελέσει την πρώτη ύλη μιας πιθανής μελλοντικής μονάδας παραγωγής υδραυλικής άσβεστου.

Στην πρώτη δειγματοληψία, συλλέχθηκε το δείγμα με κωδικό Γ1. Το σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται ένα χιλιόμετρο από την διασταύρωση μεταξύ των χωριών Μουρτζανά – Γαράζο. Το δείγμα πάρθηκε από τον χαμηλότερο ορίζοντα που ανέρχεται 10 μέτρα δεξιά από το σημείο δειγματοληψίας και το οποίο βρίσκεται 1.5 μέτρα από την επιφάνεια του δρόμου. Το πάχος του στρώματος είναι μέσο (65 εκατοστά). Το δεύτερο δείγμα με κωδικό Γ2 πάρθηκε από τον δεύτερο ορίζοντα ο οποίος είναι υποκείμενος του παραπάνω. Το ύψος του σημείου από τον δρόμο είναι 1.7 μέτρα και το πάχος του στρώματος είναι επίσης μέσο (70 εκατοστά).

Στην δειγματοληψία που ακολούθησε, συλλέχθηκε το δείγμα με κωδικό Γ3. Το σημείο βρίσκεται 900 μέτρα από την διασταύρωση που προαναφέρθηκε. Εδώ δεν υπάρχουν σαφή όρια των στρωμάτων ενώ το δείγμα πάρθηκε 1.5 μέτρο από την επιφάνεια του δρόμου και το πάχος του πακέτου είναι πάλι μέσο (60 εκατοστά).

Τέλος στην τρίτη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε 700 μέτρα από την διασταύρωση, συλλέχθηκαν τα δείγματα με κωδικούς Γ4, Γ5, Γ6. Τα δείγματα Γ4 και Γ5 πάρθηκαν από στρώμα του οποίου τα όρια δεν είναι σαφή και βρίσκεται μεταξύ δύο ασβεστολιθικών στρωμάτων. Τα σημεία βρίσκονται 1 και 1.6 μέτρα από τον δρόμο αντίστοιχα ενώ το πάχος του είναι μεγαλύτερο από 4 μέτρα. Το τελευταίο δείγμα με κωδικό

Γ6 συλλέχθηκε 20 εκατοστά από την επιφάνεια του δρόμου. Το πάχος του στρώματος εδώ ήταν 3 μέτρα και περιείχε λεπτά στρώματα μάργας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.

6.1 Γενικά.

Ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση των ασβεστολιθικών δειγμάτων, και των διατομιτών περιελάμβανε πλήρη ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων και τον προσδιορισμό τόσο του ασβεστίτη όσο και των αργιλοπυριτικών ενώσεων οι οποίες περιέχονται σε αυτά. Ακόμα τα δείγματα εξετάσθηκαν μετά από διαλυτοποίηση μικρής ποσότητας τους με υδροχλωρικό και οξικό οξύ, στο μικροσκόπιο. Η εξέταση αυτή βοήθησε επίσης στον χαρακτηρισμό τους. Επίσης στα δείγματα αφού είχαν ξηρανθεί σε φούρνο προσδιορίστηκε η απώλεια πύρωσης, έγινε ορυκτολογική ανάλυση και φωτογραφήθηκαν στο στερεοσκόπιο τα προϊόντα της απώλειας πύρωσης. Τέλος σε δείγματα ασβεστολίθων έγινε θερμική ανάλυση για την περαιτέρω παρατήρηση της κινητικής της αντίδρασης κατά την πύρωση του δείγματος.

Τα δείγματα θραύτηκαν σε εργαστηριακό θραυστήρα σιαγόνων (Laboratory jaw crusher) της εταιρίας FRITSCH (model 1) του παρασκευαστηρίου δειγμάτων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο θραυστήρας έχει δυνατότητα ρύθμισης της κοκκομετρίας εξόδου. Η αρχή λειτουργίας του θραυστήρα είναι αυτή των σιαγόνων απλής ενέργειας και βασίζεται στη θραύση των υλικών της τροφοδοσίας, εξαιτίας δυνάμεων κατάτμησης και τριβής που εμφανίζονται μεταξύ των σιαγόνων που ανοιγοκλείνουν.

Το προϊόν θραύσης κάθε δείγματος όπου λειοτριβήθηκε. Η λειοτριβίση έγινε σε εργαστηριακό λειοτριβέα (Laboratory pulverizer – planetary ball mill) της εταιρίας FRITSCH, του παρασκευαστηρίου δειγμάτων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν λειοτριβήθηκαν περαιτέρω με το χέρι σε αχάτη και

κοσκινίστηκαν σε κόσκινο (0.250 mm). Χαρακτηριστικό είναι ο εύκολος θρυμματισμός των δειγμάτων. Ένα μέρος του κλάσματος, - 0.250 mm χρησιμοποιήθηκε για διαλυτοποίηση με υδροχλωρικό και οξικό οξύ, για ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων –X, για τον προσδιορισμό του ασβεστίτη στο ασβεστίμετρο καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης.

6.2 Ορυκτολογική ανάλυση.

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων – X. Με την μέθοδο αυτή γίνεται μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων – X που περιθλώνται από ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων – X μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ουσιών, όσο και για την ποσοτική σύσταση του δείγματος.

Βασικές μονάδες περιθλασιμέτρου ακτίνων – X:

Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης.

Λυχνία ακτίνων – X

Γωνιόμετρο

Απαριθμητής ακτίνων – X

Ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων.

Μικροϋπολογιστής καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης των δεδομένων.

Απο την λυχνία εκπέμπεται ακτινοβολία – X η οποία πέφτει πάνω στην επιφάνεια του παρασκευάσματος. Η ακτινοβολία αυτή περιθλάται και στην συνέχεια καταγράφεται. Η γωνία της δέσμης σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα των κόκκων του δείγματος είναι τέτοια ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση του Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \text{ όπου:}$$

n – τάξη ανάκλασης

λ – μήκος κύματος

θ – γωνία πρόσπτωσης

d – ενδοκρυσταλλική απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων του κρυστάλλου.

Χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων – X τύπου Siemens D – 500, γεωμετρίας Bragg-Brentano, του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, που συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή τύπου PC με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η όλη διαδικασία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων καθώς επίσης και η αξιολόγηση των. Οι συνθήκες των μετρήσεων ήταν : λυχνία Cu με μήκος κύματος της ακτινοβολίας $\lambda_{K\alpha_1} = 1.5460 \text{ \AA}$ και $\lambda_{K\alpha_2} = 1.54443 \text{ \AA}$, μονοχρωμάτορας γραφίτη, τάση 35 KV, ένταση 40 mA και βήμα σάρωσης 0.040° .

6.3 Προσδιορισμός του ασβεστίτη με ασβεστίμετρο.

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη (CaCO_3), έγινε με ασβεστίμετρο προσδιορισμού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), τύπου Dietrich – Fruhling, του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το επί τις εκατό ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα ($\%\text{CO}_2$) που εκλύεται ανάγεται στη συνέχεια σε ασβεστίτη (CaCO_3). Η μεθοδολογία της ανάλυσης έχει ως εξής.

Αρχικά καταγράφονται οι συνθήκες πίεσης (mmHg) και θερμοκρασίας ($^{\circ}\text{C}$) που επικρατούν στον χώρο που γίνεται η μέτρηση ώστε να χρησιμοποιηθούν οι αντίστοιχοι συντελεστές. Στη συνέχεια ζυγίζεται ποσότητα πρότυπου δείγματος ασβεστίτη, 0.6 – 0.7 γρ. περιεκτικότητας 99% σε ανθρακικό ασβέστιο ώστε να υπολογιστεί ο συντελεστής διόρθωσης (Σ.Δ.) καθώς επίσης και ίδια ποσότητα από τα δείγματα προς ανάλυση. Αναλόγως με τον αριθμό των δειγμάτων στα οποία θα γίνει ο προσδιορισμός του ασβεστίτη, χρησιμοποιούνται περισσότερα από ένα πρότυπα. Για αριθμό δειγμάτων μεγαλύτερο από 4 – 5 χρησιμοποιούνται 2 πρότυπα. Το κάθε δείγμα τοποθετείται στη φιάλη του ασβεστιμέτρου μαζί με δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει HCl 1:3. Η φιάλη κλείνεται, και αδειάζεται το HCl από το δοκιμαστικό σωλήνα μέσα της και ανακινείται μέχρι το πέρας της αντίδρασης. Λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Το εκλυόμενο αέριο CO_2 που οδηγείται στον βαθμονομημένο σωλήνα, κατεβάζει την στάθμη του υγρού (νερό ελαφρά οξυνισμένο με HCl και ερυθρό του μεθυλίου) λόγω της πίεσης που του ασκεί. Έπειτα, αφού εξισορροπηθεί η υδροστατική πίεση καταγράφεται η ένδειξη του απελευθερωμένου αερίου σε ml. Η τάση ατμών του νερού PH_2O για την συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, λαμβάνεται από τον αντίστοιχο πίνακα των φυσικών αντιδράσεων.

Ο υπολογισμός του επί τις εκατό περιεχόμενου ασβεστίτη βάσει των παραπάνω γίνεται ως εξής:

Ο όγκος του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες (ΚΣ) $V(\text{CO}_2)_{\text{ΚΣ}}$ δίνεται από τον τύπο:

$$V(\text{CO}_2)_{\text{ΚΣ}} = \{\text{ένδειξη mm}\} \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273 / [760 \cdot (273 + T)]$$

Η περιεκτικότητα επί τις εκατό του προτύπου σε CO_2 , (%Π), είναι:

$$\% \Pi = \{\text{ένδειξη}\} / \{\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\} \cdot 0.196$$

$$\text{όπου } 0.196 = \text{M.B.}_{\text{CO}_2} / 22400 \cdot 100$$

$$\text{και } \text{M.B.}_{\text{CO}_2} = 44$$

Ο συντελεστής διόρθωσης, $\Sigma\Delta$, είναι $\Sigma\Delta = 43.56 \cdot \% \Pi$

Το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα, $\% \text{CO}_2$, είναι:

$$\% \text{CO}_2 = V_{\text{CO}_2} \cdot 0.196 \cdot \Sigma\Delta / \{\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha\}$$

Άρα το ποσοστό του ασβεστίτη, $\% \text{CaCO}_3$, είναι:

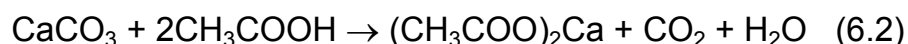
$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{CO}_2 \cdot \text{M.B.}_{\text{CaCO}_3} / \text{M.B.}_{\text{CO}_2} = \% \text{CO}_2 \cdot 2.273$$

$$\text{όπου } \text{M.B.}_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ και } \text{M.B.}_{\text{CO}_2} = 44$$

6.4 Προσδιορισμός ασβεστίτη και αδιάλυτου υπόλοιπου.

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη των δειγμάτων εκτός από το ασβεστίμετρο έγινε και με διαλυτοποίηση μιας ποσότητας τους με υδροχλωρικό οξύ 10% και οξικό οξύ 4N, προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα με αυτά του ασβεστιμέτρου καθώς και για να γίνει προσδιορισμός του αδιάλυτου υπόλοιπου που περιέχεται. Τα δείγματα αφού ζυγίστηκαν τοποθετήθηκαν σε δοχεία των 2 λίτρων και προστέθηκε οξύ αναδεύοντας τα κάθε δύο ώρες. Μετά την κάθε ανάδευση και παύση για 2 λεπτά αφαιρούνταν το καθαρό αιώρημα και προστίθετο καινούρια ποσότητα

οξέος. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν μέχρι το πέρας της αντίδρασης και την πλήρη απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα. (Δηλαδή για διάστημα 24 ωρών). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε περίπτωση είναι οι παρακάτω:



Από την διαφορά του βάρους που προέκυπτε υπολογιζόταν το ποσοστό του ασβεστίτη και του αδιάλυτου υπόλοιπου που περιείχε το δείγμα.

6.5 Απώλεια πύρωσης.

Ποσότητα από κάθε δείγμα των ασβεστολίθων και των διατομιτών, ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο για 5 ώρες στους 105 °C. Τα δείγματα επαναζυγίστηκαν για να προσδιοριστεί η περιεχόμενη υγρασία. Στη συνέχεια τα δείγματα πυρώθηκαν για 12 ώρες στους 550 °C όπου διασπώνται τα αργιλικά ορυκτά της ομάδας του καολινίτη και για άλλες 12 ώρες στους 1050 °C όπου διασπάται ο ασβεστίτης. Μετά το πέρας κάθε πύρωσης τα δείγματα τοποθετούνταν σε ξηραντήρα και ζυγίζονταν στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

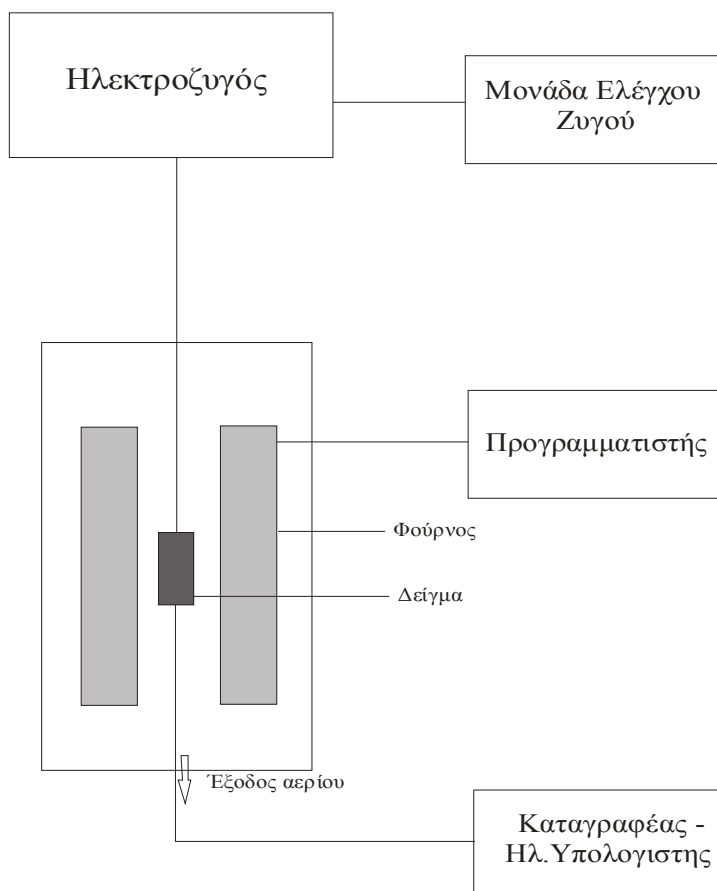
6.6 Διοφθάλμιο στερεοσκόπιο.

Μικρό μέρος από κάθε δείγμα χωρίς να έχει λειοτριβηθεί, τοποθετήθηκε σε γυαλάκι και διαλυτοποιήθηκε με υδροχλωρικό οξύ και εξετάσθηκε στο διοφθάλμιο στερεοσκόπιο του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

6.7 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.

Μικρή ποσότητα από τα δείγματα Γ1, Γ2, Γ4 και Γ5 αναλύθηκαν με την μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Η ανάλυση αυτή έγινε στον θερμοζυγό TGAX της εταιρίας Perkin-Elmer και πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού Στερεών Καυσίμων Του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μικρή ποσότητα απο το κάθε δείγμα εισάγονται σε ειδικό υποδοχέα. Ο υποδοχέας στην συνέχεια εισάγεται σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο στον οποίο υπάρχει μία πολύ ευαίσθητη ζυγαριά όπου και τοποθετείται. Στην συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται σταδιακά ανάλογα με το βήμα που εμείς επιθυμούμε. Η όλη καύση γίνεται σε περιβάλλον αζώτου ώστε η ατμόσφαιρα να παραμένει χωρίς οξυγόνο δηλαδή αδρανής. Τέλος παίρνουμε διάγραμμα που παρουσιάζεται η απώλεια βάρους σε σχέση με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Σχ.6.1 Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής του θερμοζυγού.



6.8 Αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων.

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής, δίνουν πολύτιμα στοιχεία ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την σύσταση, την ορυκτολογία αλλά και να συσχετισθούν τα αποτελέσματα αυτά με αυτά των πειραμάτων για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου που ακολούθησαν στη συνέχεια.

6.8.1 Αποτελέσματα της ανάλυσης με το ασβεστίμετρο.

Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά την διάρκεια των μετρήσεων για τα δείγματα των ασβεστολίθων ήταν:πίεση $P = 748 \text{ mmHg}$ και θερμοκρασία $T = 19^{\circ}\text{C}$. Η τάση των ατμών του νερού PH_2O για αυτή την θερμοκρασία είναι : $\text{PH}_2\text{O} = 15.477 \text{ mmHg}$. Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με τα βάρη του κάθε δείγματος, τον όγκο του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα καθώς και την αναγωγή του σε Κ.Σ., το επί τις εκατό ποσοστό CO_2 στον ασβεστίτη, καθώς επίσης και το επί τις εκατό ποσοστό του CaCO_3 σε κάθε δείγμα. Στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπ' όψιν πρότυπο δείγμα γνωστής περιεκτικότητας σε ασβεστίτη ($\text{Cc} : 99.01\%$, $\text{CO}_2 : 43.56\%$).

Πίνακας 6.1:Αποτελέσματα δειγμάτων ασβεστόλιθων.

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	VCO₂ total (ml)	VCO₂ ασβεστ. Κ.Σ. (ml)	%CO₂ st ασβεστ.	%CO₂ ασβεστ.	CaCO₃ %
Προτ1	0.6506	152	136.97	41.26	43.56	99.01
Προτ2	0.6873	167	150.49	42.92	43.56	99.01
Γ1	0.6786	155	139.68	42.09	41.75	94.90
Γ2	0.6742	155	139.68	42.09	42.02	95.52
Γ3	0.6618	157	141.48	42.09	43.36	98.57
Γ4	0.6681	133.5	120.30	42.09	36.53	83.02
Γ5	0.6589	127	114.44	42.09	35.23	80.08
Γ6	0.6577	157	141.48	42.09	43.63	99.18

Οι αντίστοιχες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά την διάρκεια των μετρήσεων για τα δείγματα των διατομιτών ήταν: πίεση $P = 759.5 \text{ mmHg}$ και θερμοκρασία $T = 22^{\circ}\text{C}$. Η τάση των ατμών του νερού $P_{\text{H}_2\text{O}}$ για αυτή την θερμοκρασία είναι : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 19.827 \text{ mmHg}$.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα δειγμάτων διατομιτών.

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	VCO₂ total (ml)	VCO₂ διατομιτη. Κ.Σ.(ml)	%CO₂ st διατομ.	%CO₂ διατομ.	CaCO₃ %
Προτ1	0.6130	150	135.10	43.20	43.56	99.01
Προτ2	0.6302	154	138.70	43.14	43.56	99.01
Δ1	0.6400	25	22.52	43.17	7.14	16.22
Δ5	0.6481	37	33.32	43.17	10.43	23.71
Δ6	0.6426	42	37.83	43.17	11.94	27.14
Δ7	0.6266	40	36.03	43.17	11.66	26.51
Δ8	0.6422	34	30.62	43.17	9.67	21.99
Δ10	0.6358	36	32.42	43.17	10.34	23.51

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι όλα τα δείγματα από την περιοχή του Γαράζου περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%. Ιδιαίτερα δε τα δείγματα Γ4 και Γ5 παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον και αυτό γιατί το ποσοστό σε άλλα ορυκτά εκτός του ασβεστίτη στα δείγματα αυτά είναι τόσο ώστε να ικανοποιεί τις συνθήκες παραγωγής υδραυλικής ασβέστου. Όπως αναφέρεται στον πίνακα του τρίτου κεφαλαίου στην παράγραφο 3.6, το ποσοστό σε αργιλικά συστατικά που πρέπει να περιέχεται σε ένα σύνολο ώστε να παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες είναι μεγαλύτερο ή ίσο με 12%. Έτσι με μία πρώτη εκτίμηση βλέπουμε ότι τουλάχιστον τα δείγματα Γ4 και Γ5 ικανοποιούν την παραπάνω συνθήκη οπότε και χρησιμοποιήθηκαν για περαιτέρω αναλύσεις.

Από την άλλη πλευρά όσον αφορά στα δείγματα των διατομιτικών γαιών παρατηρούμε ότι τα ποσοστά σε ανθρακικό ασβέστιο είναι μικρότερα από 65%. Παρατηρώντας το διάγραμμα Fig 237 (παράρτημα) βλέπουμε ότι το ποσοστό σε ασβεστίτη που πρέπει να υπάρχει ώστε το δείγμα να είναι κατάλληλο για να προκύψουν υδραυλικές φάσεις είναι $\geq 65\%$. Έτσι για τα δείγματα των διατομιτικών γαιών διαπιστώνεται ότι κρίνονται ακατάλληλα για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου. Εντούτοις πραγματοποιούνται περαιτέρω αναλύσεις ώστε να επαληθευτεί αυτή η διαπίστωση.

6.8.2 Αποτελέσματα της ανάλυσης με τα οξέα.

Κατά την διαδικασία αυτή τα δείγματα τοποθετήθηκαν στα δοχεία σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, περιβάλλοντος. Η ποσότητα που τοποθετήθηκε ήταν περίπου 10 γρ. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται το βάρος του δείγματος, το βάρος του ηθμού, το συνολικό βάρος ηθμού και δείγματος μετά την ξήρανση τους και τέλος η επί τις εκατό απώλεια βάρους μετά το τέλος της αντίδρασης.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα δειγμάτων ασβεστολίθων με την επίδραση HCl 10%

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Βάρος ηθμού (gr)	Βάρος ηθμού + δείγματος Ξηρ. (gr)	Απώλεια % CaCO₃
Γ1	10.0010	2.25	2.486	97.640
Γ2	10.0005	2.25	2.660	95.900
Γ3	10.0015	2.25	2.375	98.750
Γ4	10.0002	2.25	3.650	86.000
Γ5	10.0008	2.25	4.158	80.922
Γ6	10.0003	2.25	2.374	98.760

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα δειγμάτων ασβεστολίθων με την επίδραση CH₂COOH (4N)

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Βάρος ηθμού (gr)	Βάρος ηθμού + δείγματος Ξηρ. (gr)	Απώλεια % CaCO₃
Γ1	10.0000	2.2314	2.5680	96.634
Γ2	10.0000	2.2855	2.7210	95.645
Γ3	10.0000	2.2064	2.3180	98.884
Γ4	10.0003	2.3042	3.7670	85.372
Γ5	10.0000	2.2775	4.2335	80.440
Γ6	10.0000	2.2662	2.3380	99.282

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα δειγμάτων διατομιτικών γαιών με την επίδραση HCl 10%

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Βάρος ηθμού (gr)	Βάρος ηθμού + δείγματος Ξηρ. (gr)	Απώλεια % CaCO₃
Δ1	10.0022	2.2541	9.6890	25.67
Δ5	10.0030	2.2530	9.2490	30.06
Δ6	10.0015	2.2573	8.9430	33.15
Δ7	10.0015	2.3207	8.8300	34.92
Δ8	10.0015	2.3120	8.4280	38.85
Δ10	10.0008	2.2354	9.2535	29.82

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα δειγμάτων διατομιτικών γαιών με την επίδραση CH₃COOH (4N)

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	Βάρος ηθμού (gr)	Βάρος ηθμού + δείγματος Ξηρ. (gr)	Απώλεια % CaCO₃
Δ1	10.0017	2.2797	9.9990	22.82
Δ5	10.0005	2.2709	9.2805	29.81
Δ6	10.0010	2.3200	9.0400	32.81
Δ7	10.0001	2.2497	8.8750	33.75
Δ8	10.0010	2.2957	8.4156	38.81
Δ10	10.0001	2.2488	9.4305	28.18

Όμοια αποτελέσματα προκύπτουν και με την μέθοδο του ασβεστιμέτρου, για τα δείγματα από την περιοχή Γαράζο. Οι τιμές ανθρακικού ασβεστίου είναι μεγαλύτερες απο 80% ενώ τα δείγματα Γ4, Γ5 περιέχουν ποσοστά αργιλικών >12% και επομένως κρίνονται κατάλληλα για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου.

Όσον αφορά τώρα στα δείγματα διατομιτικών γαιών τα ποσοστά και πάλι σε ανθρακικό ασβέστιο είναι πολύ χαμηλότερα απο αυτά του Γαράζο. Τα αποτελέσματα αυτά, όπως και στην παράγραφο 6.8.1, δεν ικανοποιούν την συνθήκη του διαγράμματος Fig 237 (παράρτημα) ως προς το ποσοστό σε CaCO_3 για να προκύψουν υδραυλικές φάσεις $\leq 65\%$. Έτσι επαληθεύεται η διαπίστωση της προηγούμενης παραγράφου για τη ακαταλληλότητα των διατομικών γαιών όσον αφορά στην παραγωγή υδραυλικής ασβέστου.

6.8.3 Απώλεια πύρωσης.

Ποσότητα απο όλα τα δείγματα τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που ήταν 19°C για 1 ώρα και ζυγίστηκαν. Στην συνέχεια τα δείγματα αυτά θερμάνθηκαν διαδοχικά σε θερμοκρασίες 105°C , 550° και 1020°C για 12 ώρες και μετά το πέρας κάθε θερμοκρασίας, τα δείγματα τοποθετούνταν σε ξηραντήρα και ζυγίζονταν για τον προσδιορισμό της υγρασίας, των αργιλικών και του ασβεστίτη αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα απο τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης για τους ασβεστόλιθους

Δείγμα	Απώλεια % 105°C	Απώλεια % 550°C	Απώλεια% 1020°C	Ποσότητα CO₂(gr)	Ποσότητα %CaCO₃
Γ1	0,2773	1,3121	42,4213	0.6078	93.4301
Γ2	0,2657	1,3922	42,3933	0.6479	93.1844
Γ3	0,1702	0,8135	43,2553	0.6730	96.4586
Γ4	0,6543	5,0551	38,7349	0.5250	76.5448
Γ5	0,7221	4,5356	36,8617	0.5103	73.4684
Γ6	0,1134	0,6873	43,3900	0.6399	97.0515

Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης για τους διατομίτες.

Δείγμα	Απώλεια % 105°C	Απώλεια % 550°C	Απώλεια % 1020°C	Ποσότητα CO₂(gr)	Ποσότητα %CaCO₃
Δ1	1.71	9.18	14.4	0.0745	11.87
Δ5	1.46	9.31	17.32	0.1013	18.21
Δ6	1.43	6.76	18.76	0.1773	27.27
Δ7	1.50	11.75	19.52	0.1088	17.66
Δ8	2.26	16.73	24.15	0.1109	16.86
Δ10	1.32	9.1	17.35	0.1233	18.75

6.8.4 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης.

Η ανάλυση των δειγμάτων με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ έδειξε την παρουσία ασβεστίτη σε όλα τα δείγματα. Επιπλέον στους ασβεστόλιθους παρατηρήθηκαν τα ορυκτά ασβεστίτης χαλαζίας, αλβίτης, ιλλίτης ενώ υπάρχει και αραγωνίτης. Μικροσκοπικά διακρίνονται ίνες πυριτιόσπογγων (πιθανόν άμορφου πυριτίου). Στις διατομικές γαίες προσδιορίστηκαν τα ορυκτά ασβεστίτης, χαλαζίας, άστριοι, δολομίτης καθώς και αλίτης (NaCl). Σημειώνεται ότι το κύριο συστατικό των διατομικών γαίων είναι άμορφο SiO₂, το οποίο κατά την ακτινοσκόπηση με ακτίνες – Χ, δημιουργεί ένα ύβωμα στο ακτινογράφημα. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων παρατίθενται στο παράρτημα Β στους πίνακες Π1 και Π2

Πίνακας 6.8: Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων περιοχής Γαράζου.

Γ1	Ασβεστίτης (CaCO ₃), αραγωνίτης (CaCO ₃) χαλαζίας (SiO ₂), ιλλίτης (K)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ , αλβίτης (Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₃ .
Γ2	Ασβεστίτης (CaCO ₃), αραγωνίτης (CaCO ₃) χαλαζίας (SiO ₂), ιλλίτης(K)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ , αλβίτης (Na)Al(Si,Al) ₃ O ₃ .
Γ3	Αραγωνίτης (CaCO ₃), δολομιτικός ασβεστίτης (Mg0.064,Ca0.936)(CO ₃), χαλαζίας (SiO ₂), ιλλίτης(K)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ .
Γ4	Αραγωνίτης (CaCO ₃), δολομιτικός ασβεστίτης (Mg0.064,Ca0.936)(CO ₃), χαλαζίας (SiO ₂), ιλλίτης(K)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ ,
Γ5	Αραγωνίτης (CaCO ₃), δολομιτικός ασβεστίτης (Mg0.064,Ca0.936)(CO ₃), χαλαζίας (SiO ₂), ιλλίτης (K)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ .

Γ6	Αραγωνίτης (CaCO_3), δολομιτικός ασβεστίτης ($\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}(\text{CO}_3)$), χαλαζίας (SiO_2), ιλλίτης $(\text{K})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$.
-----------	---

Πίνακας 6.8: Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων διατομιτικών γαιών.

Δ1	Ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας SiO_2 , ιλλίτης $(\text{K})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, αλίτης NaCl .
Δ5	Ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας SiO_2 , ιλλίτης $(\text{K})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, μοντμοριλονίτης, αλίτης NaCl , αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Δ6	Ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας SiO_2 , μοντμοριλονίτης, αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Δ7	Ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας SiO_2 , αλβίτης $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, αλίτης NaCl ,
Δ8	Ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας SiO_2 , αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, αλίτης NaCl ,
Δ10	Ασβεστίτης (CaCO_3), χαλαζίας SiO_2 , ιλλίτης $(\text{K})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, μοντμοριλονίτης, αλίτης NaCl , δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

6.8.5 Αποτελέσματα μικροσκοπικής ανάλυσης.

Από κάθε δείγμα των ασβεστολίθων πάρθηκαν μικρές ποσότητες ως έχουν (όχι λειοτριβημένο) και διαλυτοποιήθηκαν σε γυαλάκι με υδροχλωρικό οξύ, για να απομακρυνθεί το ανθρακικό ασβέστιο. Έπειτα ξεπλύθηκε καλά με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια εξετάσθηκε στο διοφθάλμιο στερεοσκόπιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για κάθε δείγμα είναι τα παρακάτω.

Δείγμα Γ1: Παρατηρήθηκαν ίνες άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (πυριτιόσπογγοι), χαλαζίας σε μικρές ποσότητες, και μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης). Το χαρακτηριστικό αυτού του δείγματος είναι η ύπαρξη πολλών μικρών βελόνων άμορφου πυριτίου.

Δείγμα Γ2: Παρατηρήθηκε πάλι χαλαζίας και ίνες άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (πυριτιόσπογγοι).

Δείγμα Γ3,Γ6: Σε αυτό το δείγμα εκτός από τις ίνες άμορφου διοξειδίου του πυριτίου παρατηρήθηκαν και συσσωματώματα.

Δείγμα Γ4,Γ5: Σε αυτό το δείγμα είχαμε πάλι σωλήνες άμορφου διοξειδίου του πυριτίου. Επίσης παρατηρήσαμε χαλαζία και μοσχοβίτη. Τέλος πιθανή είναι η ύπαρξη σιδηροπυρίτη (παρατηρήθηκε ένας μικρός κρύσταλλος).

6.9 Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μικρή ποσότητα από τα δείγματα Γ1, Γ2, Γ4 και Γ5 εξετάσθηκαν όσο αφορά την απώλεια βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία με την μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα αντίστοιχα διαγράμματα που παρατίθενται στο παράρτημα. Η πρώτη παρατήρηση που κάνουμε είναι ότι σε όλα τα δείγματα η απώλεια βάρους ολοκληρώνεται μέχρι την θερμοκρασία των 850 °C. Ειδικότερα, στα δείγματα Γ1 και Γ2 παρατηρείται

να ξεκινάει η απώλεια βάρους από τους 500 °C και να ολοκληρώνεται στους 850 °C ενώ στα δείγματα Γ4 και Γ5 παρατηρούμε ότι η απώλεια βάρους ξεκινάει στους 600 °C και ολοκληρώνεται στους 810 °C. Επίσης στα δείγματα Γ4 και Γ5 παρατηρείται μία μεταβολή στην καμπύλη από τους 50 °C η οποία οφείλεται στην υγρασία που περιέχει σε αντίθεση με τα δείγματα Γ1 και Γ2 όπου η καμπύλη αρχίζει να μεταβάλλεται στους 500 °C.

6.10 Συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων.

Από την μελέτη των δειγμάτων προκύπτει ότι τα δείγματα Γ1, Γ2, είναι ασβεστόλιθοι μέτριας καθαρότητας με σαφή την ύπαρξη χαλαζία και αργιλλοπυριτικών ορυκτών, τα Γ4 και Γ5 είναι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι ενώ τα Γ3 και Γ6 είναι ασβεστόλιθοι υψηλής καθαρότητας. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δείγματα Γ4 και Γ5 λόγω του ότι περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε αδιάλυτο υπόλοιπο από όλα τα υπόλοιπα. Για αυτό τον λόγο θα εξετασθούν παρακάτω διεξοδικότερα. Από την άλλη πλευρά οι διατομίτες (δείγματα Δ1, Δ5, Δ6, Δ7, Δ8, Δ10), έχουν πολύ μικρό ποσοστό ασβεστίτη, ενώ περιέχουν κυρίως άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και χαλαζία). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα δείγματα των ασβεστολίθων είναι πιο πιθανό να δώσουν υδραυλική άσβεστο λόγω του υψηλού ποσοστού σε ασβεστίτη και ταυτόχρονα της ικανοποιητικής περιεκτικότητας σε αδιάλυτο υπόλοιπο (πυριτιόσπογγοι). Οι διατομίτες λόγω του μικρού ποσοστού σε ασβεστίτη δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από μόνοι τους για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου. Παρόλα αυτά η περαιτέρω εξέταση τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετο στους ασβεστόλιθους ώστε να προσφέρουν το πυρίτιο που περιέχουν και το οποίο είναι υπεύθυνο για την παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

7.1 Γενικά

Μετά τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των ασβεστολιθικών δειγμάτων και των δειγμάτων διατομής, ακολούθησαν τα εργαστηριακά πειράματα για την παραγωγή της υδραυλικής άσβεστού. Ο σκοπός της μελέτης ήταν η παρακολούθηση της αντίδρασης και η μελέτη των προϊόντων που προκύπτουν σε διάφορες θερμοκρασίες έψησης. Στόχος είναι η παραγωγή της φάσης αυτής η οποία προκύπτει μετά την θέρμανση και η οποία δίνει υδραυλικές ιδιότητες στο υλικό. Η φάση αυτή κατά κύριο λόγο όπως προαναφέρθηκε είναι η ένωση του ασβεστίου με το πυρίτιο, και συγκεκριμένα το πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4).

7.2 Προετοιμασία των δειγμάτων.

Όπως αναφέρθηκε στο πέμπτο κεφάλαιο, τα πειράματα παραγωγής υδραυλικής ασβέστού έγιναν σε λειοτριβιμένο ομογενοποιημένο δείγμα. Αρχικά έγινε θραύση μιας ποσότητας από το κάθε δείγμα σε εργαστηριακό θραυστήρα σιαγόνων. Το προϊόν της θραύσης λειοτριβήθηκε περαιτέρω με το χέρι σε αχάτη, ομογενοποιήθηκε και κοσκινίστηκε σε κόσκινο 0.250 mm. Το κλάσμα $-250\mu\text{m}$ υπήρξε η πρώτη ύλη για τις δοκιμές που έγιναν.

Οι ποσότητες αυτές τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο της Heraeus για την αποβολή της υγρασίας και η πύρωση των δειγμάτων έγινε με τοποθέτηση τους σε πορσελάνινες κάψες.

7.3 Προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης.

Κατά την απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται το ποσοστό του CO₂ που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης, από την διάσπαση του ασβεστίτη. Ζυγίζεται ποσότητα ξηραμένου δείγματος, τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται στην θερμοκρασία που επιλέγεται. Το δείγμα μετά το τέλος του πειράματος απομακρύνεται από το φούρνο, τοποθετείται σε ξηραντήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας και στη συνέχεια με την πάροδο λίγων λεπτών ξαναζυγίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η επί τις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει ως εξής:

$\%ΑΠ = (A-T)/A \cdot 100$ όπου A = αρχικό βάρος του ξηρού δείγματος σε γραμμάρια και T = τελικό βάρος του δείγματος μετά την πύρωση επίσης σε γραμμάρια.

Τα πειράματα για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες έγιναν σε ηλεκτρικό φούρνο της NABER Industrieofenbau, Model D – 2804, του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα των διατομιτών και στα δείγματα Γ4, Γ5 των ασβεστολίθων βάση της λογικής ότι αυτά περιέχουν το περισσότερο ποσοστό σε διοξείδιο του πυριτίου ώστε να αντιδράσει με το CaO και να δώσει την υδραυλική φάση. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές στις θερμοκρασίες 800 °C, 900 °C, 1000 °C και 1200 °C. Στόχος ήταν να προσδιοριστεί η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία σχηματισμού της υδραυλικής ασβέστου, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια για την οικονομικότερη παραγωγή του.

7.3.1 Αποτελέσματα από τις μετρήσεις της απώλειας πύρωσης.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης.

Δείγμα	Απώλεια % 105°C	Απώλεια % 550°C	Απώλεια % 1020°C	Ποσότητα CO ₂ (gr)	Ποσότητα %CaCO ₃
Γ4	0,337	4,09	38,73	1.016	78.64
Γ5	0,390	3,82	36,71	0.985	74.67
Δ1	2,280	9,33	14,58	0.157	11.91
Δ5	1,697	9,31	17,79	0.256	19.25
Δ6	2,084	6,19	18,57	0.378	28.11
Δ7	1,604	11,74	19,42	0.237	17.42
Δ8	3,572	16,56	23,91	0.223	16.69
Δ10	2,191	9,58	17,60	0.407	18.19

Πίνακας 7.2: αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασία 900 °C.

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 900°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	11,5067	5,046	14,601	38,678
Γ5	17,2206	5,010	20,393	36,679
Δ1	17,2885	5,006	21,448	16,91
Δ5	22,4296	3,529	25,476	13,675
Δ6	20,8657	5,033	24,990	18,055
Δ7	18,4131	4,069	21,728	18,533
Δ8	14,6203	4,021	17,713	23,086
Δ10	18,7353	4,202	22,228	16,88

Πίνακας 7.3: αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασία 1000 °C.

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1000°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	14,623	5,004	17,682	38,869
Γ5	18,736	5,008	21,895	36,921
Δ1	20,868	4,550	24,779	14,044
Δ5	18,416	5,030	22,569	17,435
Δ6	22,431	5,021	26,529	18,383
Δ7	17,235	5,093	21,353	19,144
Δ8	11,512	5,137	15,426	23,808
Δ10	17,292	5,039	21,456	17,365

Πίνακας 7.4: αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασία 1200 °C.

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1200°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	22,433	5,153	25,592	38,696
Γ5	18,746	5,197	22,034	36,733
Δ1	20,870	4,492	24,753	13,557
Δ5	18,420	5,022	22,587	17,025
Δ6	20,042	5,207	24,302	18,187
Δ7	36,211	5,036	40,305	18,705
Δ8	17,390	5,137	21,346	22,99
Δ10	28,536	5,079	32,754	16,952

Εκτός από τις δοκιμές στις παραπάνω θερμοκρασίες έγινε άλλη μία στους 800°C στα δείγματα Γ4, Γ5 τα οποία παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς και στα δείγματα Γ1, Γ2 για να διαπιστώσουμε αν και από μικρά ποσοστά άμορφου διοξειδίου του πυριτίου προκύπτει υδραυλική φάση

σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες. Έτσι προέκυψε ο παρακάτω πίνακας (7.5).

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασίες 800 °C

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1200°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	16,635	5,083	19,767	38,383
Γ5	17,854	5,052	21,081	36,124
Γ1	13,826	5,137	16,818	41,756
Γ2	20,876	5,106	23,875	41,265

7.4 Αποτελέσματα ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X

Στα παραπάνω προϊόντα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικά σε ορισμένα αντιπροσωπευτικά από αυτά, αναλύσεις με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X. Ειδικότερα στις τέσσερις θερμοκρασίες 800, 900, 1000, 1200°C αυτό που είχε μεγαλύτερη σημασία δεν ήταν ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων αλλά η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει και σχηματίζεται η φάση του πυριτικού διασβεστίου (Ca_2SiO_4). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων X παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα, ενώ τα ακτινοδιαγράμματα στο παράρτημα. (Επίσης πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με το ασβεστίμετρο ώστε να διαπιστωθεί αν διασπαστήκε όλο το ανθρακικό ασβέστιο. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι ολόκληρη η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου υπέστη πλήρη διάσπαση).

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X

Δείγμα	800°C	900°C	1000°C	1200°C
Γ1	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), βολλαστονίτης (CaSiO_3).			
Γ2	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), βολλαστονίτης (CaSiO_3).			
Γ4	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2).	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2).	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2).	Λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2).
Γ5	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2).	Χαλαζίας (SiO_2), οξειδίο του ασβεστίου (CaO), λαρνίτης (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), διοψίδιο ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).	Πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), μπροουμेलίτης ($\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$), διοψίδιο ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).	Πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), μπροουμελίτης ($\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$), διοψίδιο ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).
Δ1			Βολλαστονίτης ($\text{CaO}_{0.966}\text{Mg}_{0.034}(\text{SiO}_3)$), χαλαζίας, χριστοβαλίτης (SiO_2), διοψίδιο ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).	Χαλαζίας, τριδυμίτης χριστοβαλίτης, (SiO_2) σιδηρούχος βολλαστονίτης ($\text{Ca}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}(\text{SiO}_3)_3$)
Δ5			Βολλαστονίτης ($\text{CaO}_{0.966}\text{Mg}_{0.034}\text{SiO}_3$), χαλαζίας, χριστοβαλίτης (SiO_2) διοψίδιο υποασβεστιτικό ($\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{1.2}(\text{SiO}_3)_2$)	Χαρτουρίτης ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), βολλαστονίτης (CaSiO_3).
Δ6			Βολλαστονίτης ($\text{CaO}_{0.966}\text{Mg}_{0.034}\text{SiO}_3$), χαλαζίας, χριστοβαλίτης (SiO_2), διοψίδιο σιδηρούχο $\{(\text{MgO}_{0.982}\text{FeO}_{0.018})(\text{Ca}_{0.999}\text{Mg}_{0.020}(\text{Si}_2\text{O}_6))\}$	Σιδηρούχος βολλαστονίτης ($\text{Ca}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}(\text{SiO}_3)_3$)
Δ7				Τριδυμίτης (SiO_2), Σιδηρούχος βολλαστονίτης ($\text{Ca}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}(\text{SiO}_3)_3$)
Δ8			Βολλαστονίτης ($\text{CaO}_{0.966}\text{Mg}_{0.034}\text{SiO}_3$), χαλαζίας, χριστοβαλίτης (SiO_2) διοψίδιο σιδηρούχο $(\text{MgO}_{0.982}\text{FeO}_{0.018})(\text{Ca}_{0.999}\text{Mg}_{0.020}(\text{Si}_2\text{O}_6))$	Σιδηρούχος βολλαστονίτης ($\text{Ca}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}(\text{SiO}_3)_3$) σανίδινο (KAlSi_3O_8) ασβεστούχος αλβίτης, ($\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})(\text{Al}_{1.26}\text{Si}_{2.74}\text{O}_8$)
Δ10			Βολλαστονίτης ($\text{CaO}_{0.966}\text{Mg}_{0.034}\text{SiO}_3$), χαλαζίας, χριστοβαλίτης (SiO_2) διοψίδιο σιδηρούχο $(\text{MgO}_{0.982}\text{FeO}_{0.018})(\text{Ca}_{0.999}\text{Mg}_{0.020}(\text{Si}_2\text{O}_6))$.	Σανίδινο (KAlSi_3O_8), ασβεστούχος αλβίτης, ($\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})(\text{Al}_{1.26}\text{Si}_{2.74}\text{O}_8$).

Μακροσκοπικά από την παρατήρηση των προϊόντων που προέκυψαν από την πύρωση στις διάφορες θερμοκρασίες παρατηρούνται τα εξής:

Τα δείγματα των ασβεστολίθων έχουν όλα μεταξύ τους την ίδια συμπεριφορά. Παρέμειναν όλα υπό την μορφή σκόνης μετά το πέρας όλων των πυρώσεων ενώ όσον αφορά το χρώμα τους παρατηρείται μία μεταβολή από λευκό που ήταν πριν την πύρωση σε ένα χρώμα λαδοπράσινο μετά την πύρωση σε όλες τις θερμοκρασίες.

Όσον αφορά στα δείγματα των διατομιτικών γαιών παρατηρείται μία διαφοροποίηση σε σχέση με τις διάφορες θερμοκρασίες. Έτσι στην θερμοκρασία των 900°C το προϊόν είναι υπό την μορφή σκόνης ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται πυροσυσσωμάτωση της με αποκορύφωμα την τήξη μερικών δειγμάτων στην θερμοκρασία των 1200°C. Επίσης το χρώμα των προϊόντων των διατομιτών ποικίλει. Απο ανοιχτό καστανό προκύπτουν μετά την πύρωση σε κάθε θερμοκρασία διάφορα χρώματα όπως καστανοκίτρινο, ανοιχτό κίτρινο, καστανό ροζ τεφρό ή σκούρο καφέ ανάλογα με τα συστατικά που περιέχουν και ιδιαίτερα την περιεκτικότητα σε οξειδία σιδήρου.

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης με την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ παρατηρούμε ότι ενώ στις διατομιτικές γαίες υπάρχει σημαντική ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) δεν παρατηρείται η υδραυλική φάση ασβεστίου πυριτίου σε καμία από τις θερμοκρασίες των δοκιμών. Απο την άλλη μεριά στα δείγματα των ασβεστολίθων παρατηρούμε την ύπαρξη της υδραυλικής φάσης σε όλες τις θερμοκρασίες.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούνται από το διάγραμμα (Fig 237) (Παράρτημα) του συστήματος CaO-SiO_2 . Στο το διάγραμμα βλέπουμε ότι για ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου μικρότερο από 65%, δημιουργούνται οι εξής φάσεις. Για θερμοκρασίες μέχρι 870°C παράγονται χαλαζίας και βολλαστονίτης. Για θερμοκρασίες απο870 μέχρι 1125°C παράγονται τριδυμίτης και βολλαστονίτης, ενώ για θερμοκρασίες από 1125 μέχρι 1436°C

παράγονται τριδυμής και ψευδοβολλαστονίτης. Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και στα δείγματα των διατομιτών που εξετάσαμε όπου το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχουν δεν είναι τόσο ώστε να παραχθεί μετά την πύρωση αρκετό οξείδιο του ασβεστίου (<65%).

Από την άλλη μεριά βλέπουμε στο διάγραμμα ότι για ποσοστά $\text{CaO} > 65\%$ έχουμε τα εξής. Για θερμοκρασίες μέχρι ακόμα και 725°C παρατηρείται $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO}$, ενώ για θερμοκρασίες μέχρι 1250°C έχουμε $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO}$. Και σε αυτήν την περίπτωση το διάγραμμα επιβεβαιώνεται στα δείγματα της περιοχής Γαράζο και ο λόγος είναι ότι περιέχουν υψηλά ποσοστά CaCO_3 με αποτέλεσμα να παρέχεται κατά την πύρωση αρκετό ασβέστιο ώστε να δημιουργηθεί η υδραυλική φάση (Ca_2SiO_4) ενώ παράλληλα να προκύψει και CaO .

Όλα τα παραπάνω προϊόντα εξετάστηκαν στο μικροσκόπιο και πάρθηκαν φωτογραφίες μερικές από τις οποίες παρατίθενται στο παράρτημα.

7.5 Προσρόφηση H_2O των δειγμάτων υδρασβέστου.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει και η μελέτη της ποσότητας νερού που μπορεί να προσροφηθεί από την υδραυλική άσβεστο σε περιβάλλον υγρασίας καθώς και η ορυκτολογική μελέτη των προϊόντων μετά την ενυδάτωση. Έτσι πυρώθηκαν τα δείγματα Γ4 και Γ5 σε θερμοκρασίες 800, 900, 1000, 1200°C και τοποθετήθηκαν σε γυάλινα ποτήρια. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα αμέσως μόλις βγήκαν από τον φούρνο. Στον ξηραντήρα αντί ξηροποιητή διοξειδίου του πυριτίου (Silica gel), βάλαμε νερό και το κλείσαμε αεροστεγώς με σκοπό να δούμε πόσο νερό θα απορροφηθεί μετά την πάροδο περίπου ενός και μισού μήνα. Οι ποσότητες των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν καθώς και τα αποτελέσματα μετά το πέρας της δοκιμής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.7: Ποσοστά προσρόφησης υγρασίας.

Δείγμα- θερμοκρ. παρασκευής	Βάρος (gr)	Βάρος κάψας.(κενή)	Βάρος κάψας με το δείγμα μετά το πέρασ του πειράματος	ποσοστό υγρασίας που προσροφήθηκε %
Γ4 800°C	2,00	58,46	61,30	42
Γ5 800°C	2,00	57,24	60,17	46,5
Γ4 900°C	2,00	51,54	53,92	19
Γ5 900°C	2,00	58,16	60,65	24,5
Γ4 1000°C	1,00	31,11	32,32	21
Γ5 1000°C	1,30	30,87	32,50	25,4
Γ4 1200°C	1,70	29,84	31,97	25,3
Γ5 1200°C	1,10	50,74	52,18	30.1

7.6 Ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. (SEM)

Με σκοπό την ολοκληρωμένη μελέτη των δειγμάτων και ειδικότερα των προϊόντων πύρωσης τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον όσον αφορά τις υδραυλικές ιδιότητες ετοιμάστηκαν δείγματα ώστε να εξετασθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες εξαιτίας της μεγάλης δυνατότητας του Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

σάρωσης, απεικόνισης λεπτομερειών μετά από μεγέθυνση της εικόνας. Σε συνδυασμό με το φασματομέτρο διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS Energy Dispersive Spectrometer) παρέχει στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής.

Για την δημιουργία της εικόνας, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (1-30 KV) εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών. Ειδικά συστήματα επιτρέπουν την σάρωση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος. Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια προκαλεί διέγερση των ατόμων στην περιοχή εστίασης και την επακόλουθη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων-X που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.

Ένα φασματομέτρο αναλύει την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ακτίνων - X, επιτρέποντας την στοιχειακή ανάλυση στο εξεταζόμενο τμήμα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ενισχύονται και χρησιμοποιούνται για την δημιουργία ηλεκτρονικής εικόνας. Η παρατήρηση της μορφής των κρυστάλλων μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την ταυτοποίηση των ορυκτών, ιδιαίτερα των δευτερογενών ή αυτών που βρίσκονται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες.

Η μελέτη όπως προαναφέρθηκε έγινε για υλικό που προήλθε από την πύρωση της πρώτης ύλης των δειγμάτων Γ4 και Γ5 σε θερμοκρασίες 900, 1000, 1200°C και εκτός από τις φωτογραφίες που τραβήχτηκαν έγινε και στοιχειακή ανάλυση. Οι φωτογραφίες καθώς και τα διαγράμματα που προέκυψαν από την στοιχειακή ανάλυση παρατίθενται παρακάτω. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στο δείγμα Γ4 και στους 1000°C η στοιχειακή ανάλυση έδειξε την ύπαρξη ασβεστίου (Ca), πυριτίου (Si), ενώ παρατηρήθηκαν και ίχνη σιδήρου (Fe), (παρατήρηση η οποία επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα XRD στα προϊόντα πύρωσης) και μαγνησίου (Mg) το οποίο προήλθε πιθανότατα από μικροποσότητες μαγνησιούχου ασβεστίτη ή δολομίτη. Διαγράμματα καθώς και φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατίθενται στο παράρτημα.

7.7 Παραγωγή δοκιμίων με βάση την υδραυλική ασβέστο.

Για να προκύψει μία ολοκληρωμένη μελέτη όσον αφορά στην παραγωγή υδραυλικής ασβέστου θα πρέπει να κατασκευαστούν δοκίμια με βάση την παραγόμενη υδραυλική ασβέστο και να δοκιμαστούν οι αντοχές τους. Στον πίνακα (7.8) δίνονται συστάσεις των κονιαμάτων. Οι συστάσεις των μειγμάτων αυτών βασίζονται στην εμπειρία και ενώ είναι αποδεκτές και χρησιμοποιούνται από όλους τους προμηθευτές υδραυλικής ασβέστου εντούτοις δεν θα πρέπει να θεωρούνται σε κάθε περίπτωση ως δεδομένες. Οποσδήποτε η επιλογή του μείγματος σε κάθε κονίαμα είναι μείζονος σημασίας. Η καθαρή και καλά διαβαθμισμένη γωνιώδης άμμος λατομείου είναι το πιο βασικό συστατικό σε ένα κονίαμα εκτός της υδραυλικής ασβέστου. Διευκρινίζεται ότι σαν “άμμος λατομείου” χαρακτηρίζεται ασβεστολιθικό υλικό διαβαθμισμένο σε διάφορες κοκκομετρίες. Η σκόνη από τούβλα είναι ένα λεπτό σύνολο κόκκων μεγέθους μικρότερου από 100 μικρά, που έχει ξηρανθεί σε χαμηλή θερμοκρασία ($<105^{\circ}\text{C}$) και το οποίο αντιδρά με τον ελεύθερο ασβέστη για να δώσει τελικά ένα ποζολανικό υλικό. Η άμμος συμβάλει σημαντικά στο να μπορεί να δουλευτεί το υλικό καθώς επίσης και στο τελικό χρώμα. Ο πορώδης ασβεστόλιθος προστίθεται ώστε να συμβάλει στην μετατροπή του CaO σε CaCO_3 ενώ παράλληλα λειτουργεί και σαν ένα είδος τροφοδότη νερού με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η ξήρανση του μείγματος. Επιπλέον βοηθά στην ανάπτυξη μίας μακροπορώδους δομής η οποία συμβάλει στην αντίσταση από κρυστάλλωση των αλάτων καθώς επίσης και στην φθορά από παγετό. Όπως είναι φυσικό η αναλογία ασβέστη προς αδρανές επηρεάζει την πλαστικότητα του κονιάματος. Εντούτοις όλοι οι παραπάνω όροι είναι σχετικοί. Το μεγάλο πλεονέκτημα του υδραυλικού ασβέστη είναι ότι έχει πολλά από τα πλεονεκτήματα και λίγα από τα μειονεκτήματα σε σχέση με το τσιμέντο και τον μη υδραυλικό ασβέστη. (John Ashurst 1997.)

Πίνακας 7.8: Πίνακας ενδεικτικών αναλογιών μειγμάτων κονιαμάτων. (John Ashurst 1997).

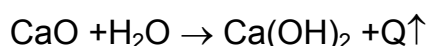
Μείγμα Υλικό	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Κατεξοχήν υδραυλικός ασβέστης	1	1	1							
“Συγκρατημένα υδραυλικός”				1	1	1				
“ελαφρά υδραυλικός”							1	1	1	
Μη-υδραυλικός										½
Σκόνη τούβλου	½			½			½			½
Καλά διαβαθμισμένη άμμος λατομείου	1½	2	2	1½	2	2	½	2	2	1
Μαλακή άμμος			½			½			½	½
Πορώδης ασβεστόλιθος ή σκόνη τούβλου.	½	1	1½	½	1	1½	½	1	1½	1
Μείγμα	1-2½	1-3	1-4	1-2½	1-3	1-4	1-2½	1-3	1-4	1-3

Με βάσει τον παραπάνω πίνακα (7.8) φτιάχτηκαν μείγματα υδραυλικής άσβεστού με καλά διαβαθμισμένη άμμο λατομείου <3.35 mm μόνο (δεν προστέθηκε μαλακή άμμος ούτε σκόνη τούβλου) με σκοπό να κατασκευαστούν δοκίμια ώστε να μελετηθούν οι αντοχές τους. Τα μείγματα αυτά είναι των κατηγοριών M9 και M8 και προκύπτουν από τα δείγματα Γ4 και Γ5 τα οποία είχαν θερμανθεί στους 900 °C για 12 ώρες. Έτσι για το μείγμα M9 του οποίου η αναλογία υδραυλικής άσβεστού προς άμμο λατομείου είναι 1:4 αναμείχθηκαν 110 gr. δειγμάτων Γ4 και Γ5 με 440 gr. άμμο, ενώ για αυτό του M8 όπου η αναλογία είναι 1:3 αναμείχθηκαν 150 gr δειγμάτων Γ4 και Γ5 με 450 gr άμμο.

Πίνακας 7.9: Μείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

Δείγμα	Μείγμα	gr δείγματος	Gr άμμου
Γ4	M9	110	440
Γ5	M9	110	440
Γ4	M8	150	450
Γ5	M8	150	450

Οι παραπάνω αναλογίες επιλέχθηκαν ώστε να έχουμε την μικρότερη ποσότητα υδραυλικής ασβέστου σε σχέση με την άμμο. Τα μείγματα στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε μείκτη και προστέθηκε νερό. Το νερό προστίθεντο σταδιακά μέχρις ότου να παραχθεί ένα ομογενές και σχετικά εύπλαστο υλικό. Κατά την διάρκεια της παραγωγής του είχαμε έκλυση θερμότητας. Αυτό συνέβη διότι η αντίδραση του CaO με το νερό είναι μία έντονα εξώθερμη αντίδραση



Χαρακτηριστικό της αντίδρασης αυτής ήταν ότι πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα.

Στον παρακάτω πίνακα (7.9) παρουσιάζονται οι ποσότητες νερού που χρειάστηκαν για κάθε μείγμα.

Πίνακας 7.9: Ποσότητα νερού που απαιτήθηκε για κάθε μείγμα.

Δείγμα	Μείγμα	ml νερό
Γ4	M9	150
Γ5	M9	160
Γ4	M8	200
Γ5	M8	210

Με το προϊόν πληρώθηκαν κύλινδροι διαμέτρου 5.9 cm και ύψους 11 cm ώστε να δημιουργηθούν τα δοκίμια τα οποία στη συνέχεια δοκιμάστηκαν σε μονοαξονική θλίψη. Οι κύλινδροι για την εύκολη εξαγωγή των δοκιμίων όταν στεγνώσουν και για την αποφυγή να κολλήσουν αλείφτηκαν με λάδι εσωτερικά. Η πλήρωση των κυλίνδρων έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να μείνουν όσο το δυνατόν λιγότερα κενά (έως καθόλου). Έτσι ανά διαστήματα πλήρωσης των κυλίνδρων με το υλικό ασκούσαμε πίεση. Αυτό επαναλαμβανόταν έως ότου γεμίσουν οι κύλινδροι. Τα δοκίμια αυτά στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε δροσερό περιβάλλον ενώ συνεχώς καταβρέχονταν ελαφρά με νερό, ώστε τυχόν ποσότητες CaO που δεν είχαν αντιδράσει να μετατραπούν σε πορτλαντίτη Ca(OH)_2 . Η παραμονή των δοκιμίων σε αυτές τις συνθήκες ήταν περίπου εννέα μήνες.

7.8 Προσδιορισμός της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.

Τα δοκίμια μετά την πάροδο των εννέα μηνών αφαιρέθηκαν από τους κυλίνδρους με σκοπό να δοκιμασθούν σε μονοαξονική θλίψη. Έτσι

μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων ώστε να προετοιμασθούν. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλάμβανε τα εξής:

1. Επεξεργασία ώστε να δημιουργηθούν παράλληλες βάσεις μεταξύ τους με ανοχή 0.02 mm και ορθογώνιες ως προς τον άξονα συμμετρίας του δοκιμίου με ανοχή 0.001 ακτίνια (περίπου 3.5 λεπτά της μοίρας).
2. Λείανση ώστε οι πλευρές του δοκιμίου να είναι λείες και χωρίς ανωμαλίες με ανοχή 0.3 mm σε όλο το μήκος του δοκιμίου.
3. Δεν χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα υλικά για ενίσχυση ή κατεργασία των άκρων του δοκιμίου. (Αγιουτάντης, 2002).

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (7.10).

Πίνακας 7.10: Αποτελέσματα μέτρησης διαμέτρου και ύψους των δοκιμίων.

Δείγματα	Μείγματα	Μέση διάμετρος (cm)	Μέσο ύψος (cm)
Γ4	M9 1:4	5,87	11,17
Γ5	M9 1:4	5,83	10,65
Γ4	M8 1:3	5,84	10,5

7.8.1 Διαδικασία

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο μηχάνημα μονοαξονικής θλίψης για να δοκιμασθούν οι αντοχές τους σε θλίψη. Η διαδικασία για την μέτρηση της αντοχής των δοκιμίων περιελάμβανε τα παρακάτω.

1. Μέτρηση των δοκιμίων (διάμετρος και ύψος) τρεις φορές για να υπολογιστεί η μέση διάμετρος και το μέσο ύψος. Συγκεκριμένα μετρήθηκε κατά δύο διευθύνσεις που σχημάτιζαν γωνία 90° μεταξύ τους στο επάνω και κάτω άκρο και στη μέση του δοκιμίου. Η μέση διάμετρος χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του εμβαδού της

επιφάνειας φόρτισης. Το ύψος του δοκιμίου μετρήθηκε με ακρίβεια 0.1 mm.

2. Οι σφαιρικές κεφαλές έδρασης λιπάνθηκαν με ελαφρό ορυκτέλαιο.
3. Το φορτίο κατά την διάρκεια της δοκιμής εφαρμόσθηκε χωρίς διακοπές με σταθερό ρυθμό φόρτισης.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την δοκιμή παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

Αναφέρουμε ότι η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (σ) υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση F_{\max}/A { σ = δύναμη(kN)/επιφάνεια εφαρμογής της δύναμης(mm²)} όπου F_{\max} είναι το μέγιστο φορτίο (δύναμη) που δέχθηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει και A είναι η επιφάνεια που υπολογίζεται από τη μέση διάμετρο του δοκιμίου. Συνήθως τα δοκίμια που προέρχονται από ένα δείγμα έχουν την ίδια διάμετρο αλλά δεν έχουν το ίδιο ύψος, δηλαδή δεν έχουν τον ίδιο λόγο ύψους προς διάμετρο (h/d). Επομένως, είναι απαραίτητο, να γίνει σωστή σύγκριση των τιμών αυτών σε κάποιον σταθερό λόγο h/d . Οι Orbet et al. (1946) προτείνουν την ακόλουθη εξίσωση αναγωγής:

$$\sigma_1 = \sigma / (0,778 + 0,222/h/d)$$

όπου σ = η αντοχή που υπολογίζεται για δοκίμιο με λόγο $h/d > 1$ και σ_1 = η ανηγμένη τιμή για λόγο $h/d = 1$ δηλαδή κύβος.

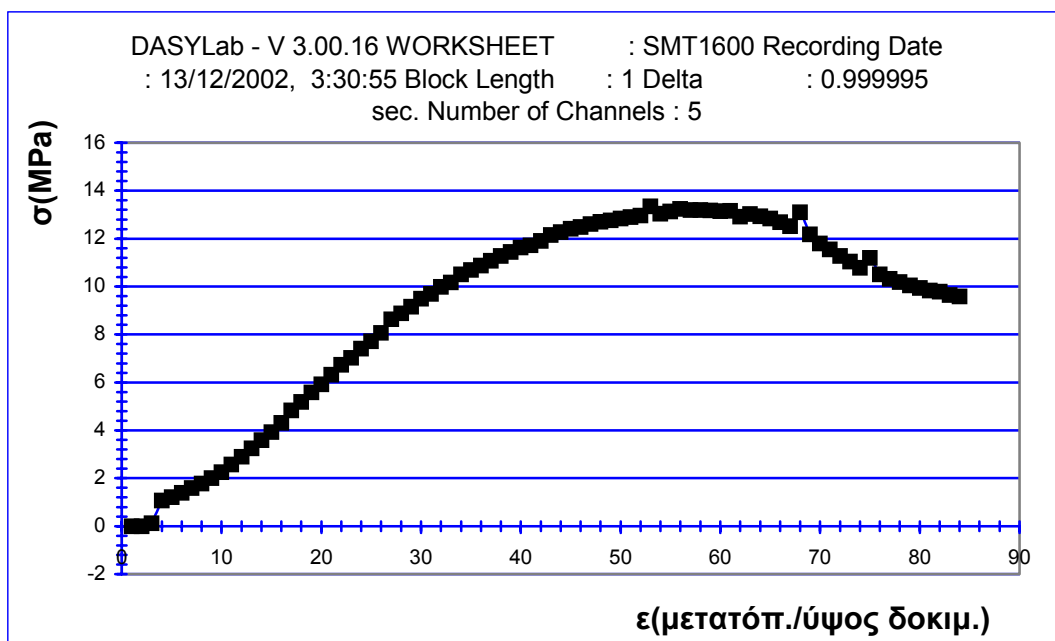
Αυτήν η σχέση χρησιμοποιήθηκε για να αναχθούν οι τιμές και να κατασκευαστούν τα διαγράμματα σ - ϵ .

ϵ = μετατόπιση(mm)/ ύψους δοκιμίου(mm)

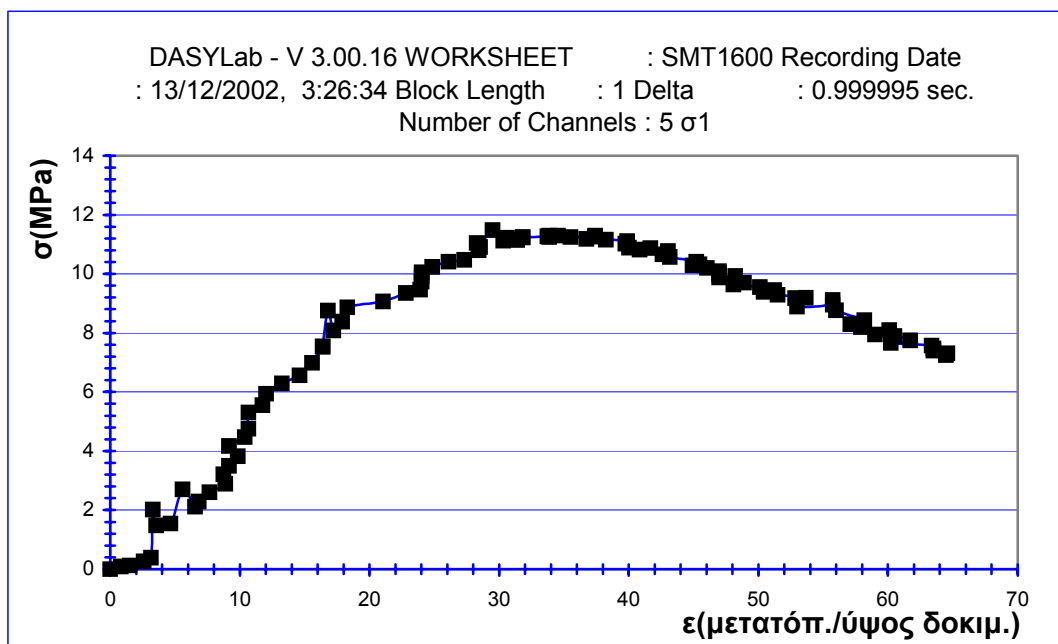
Τα διαγράμματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται παρακάτω. Οι πίνακες με τα αποτελέσματα βρίσκονται στο παράρτημα Α.

Από τις μέγιστες ανηγμένες τιμές για $h/d = 1$ που προέκυψαν (11.3 Mpa για το Γ4M9, 13,2 Mpa για το Γ4M8 και 11,7 για το Γ5M9) παρατηρείται ότι πλησιάζουν αυτές του τσιμέντου τύπου B 225 που είναι περίπου 15 Mpa.

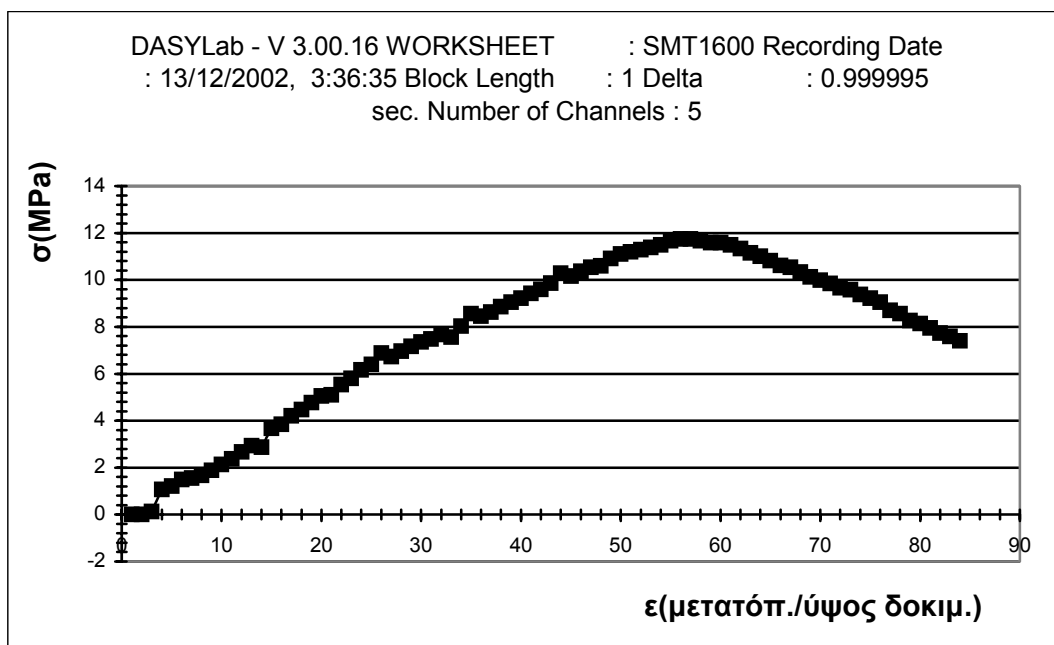
Διάγραμμα Γ4 M8



Διάγραμμα Γ4 M9



Διάγραμμα Γ5 M9



Τα αποτελέσματα από την δοκιμή μονοαξονικής θλίψης έδειξαν ότι και τα τρία δοκίμια έχουν συμπεριφορά παρόμοια με αυτήν δοκιμίου μείγματος B225 τσιμέντου Portland.

7.9 Ορυκτολογική ανάλυση των δοκιμίων.

Από τα θραυσμένα δοκίμια συλλέχθηκαν δείγματα και έγινε έλεγχος της ορυκτολογικής σύστασης τους με τη μέθοδο XRD τα διαγράμματα των οποίων παρατίθενται στο παράρτημα. Τα ορυκτά που ανιχνεύθηκαν είναι τα παρακάτω.

Γ4M9	Ασβεστίτης (CaCO_3), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), δολομίτης $\text{MgCa(CO}_3)_2$, λαρνίτης Ca_2SiO_4
Γ4M8	Ασβεστίτης (CaCO_3), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), δολομίτης $\text{MgCa(CO}_3)_2$, λαρνίτης Ca_2SiO_4 , τομπερμορίτης $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$
Γ5M9	Ασβεστίτης (CaCO_3), πορτλαντίτης (Ca(OH)_2), δολομίτης $\text{MgCa(CO}_3)_2$, λαρνίτης Ca_2SiO_4 , χαλαζίας SiO_2

Από τα παραπάνω παρατηρούμε ότι στο δείγμα από το δοκίμιο Γ4Μ8 σχηματίζεται η ένυδρη φάση $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων, που αφορούν στο χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης, την πορεία παραγωγής της υδραυλικής άσβεστου καθώς και τις ιδιότητες του παραγόμενου υλικού, που προέκυψαν από την μελέτη τόσο των ασβεστολιθικών δειγμάτων όσο και των διατομιτικών γαιών εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ο θρυμματισμός της πρώτης ύλης γίνεται σχετικά εύκολα με αποτέλεσμα να μη χρειάζεται να δαπανηθεί μεγάλη ενέργεια ώστε να παραχθούν διάφορες κοκκομετρίες. Το γεγονός αυτό, είναι πολύ σημαντικό γιατί μειώνεται το κόστος παραγωγής ικανοποιητικής κοκκομετρίας της πρώτης ύλης, για την δημιουργία της υδραυλικής ασβέστου. Αυτό έχει άμεση συνέπεια την μείωση του κόστους παραγωγής του τελικού προϊόντος.
- Οι διατομιτικές γαίες που εξετάστηκαν αν και περιέχουν υψηλό ποσοστό άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, κατά την έψηση δεν παρουσίασαν υδραυλικές φάσεις. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου και υψηλό ποσοστό SiO_2 τα οποία, όπως φάνηκε και από το αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων, αντιδρούν σε βολλαστονίτη και όχι σε πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4). Οι διατομιτικές γαίες παρόλα αυτά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ακριβώς λόγω του μεγάλου ποσοστού σε διοξείδιο του πυριτίου. Πιθανότατα να μπορούν να αναμειχθούν με καθαρό ασβεστόλιθο (CaCO_3) με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί τελικά η υδραυλική φάση. Αυτό θα μπορούσε να είναι ένα θέμα για μελλοντική έρευνα.

- Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος που εξετάσθηκε περιέχει ικανοποιητικά ποσοστά σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ενώ παράλληλα, τα ποσοστά αυτά δεν επηρέασαν την συμπεριφορά του κατά την όπτηση.
- Η πορεία της αντίδρασης του μαργαϊκού ασβεστόλιθου κατά την πύρωση και την μετατροπή του σε υδραυλική άσβεστο, κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική αφού πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες ίδιες με αυτές της παραγωγής άνυδρης ασβέστου (οι δοκιμές έδειξαν ότι η μετατροπή μπορεί να ολοκληρωθεί στους 850 °C. ενώ παρατηρείται υδραυλική φάση ακόμα και στα προϊόντα των 800 °C). Και αυτό το γεγονός είναι πολύ σημαντικό διότι η παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς καμία μετατροπή από τους ήδη υπάρχοντες κλίβανους παραγωγής άνυδρης ασβέστου. Αυτό που χρήζει περισσότερη ανάλυση είναι η μελέτη των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων που είναι κατάλληλες για την παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου.
- Η ενυδάτωση του CaO σε όλες τις περιπτώσεις, πραγματοποιείται μέσα σε πολύ λίγα λεπτά (της τάξεως των 10 λεπτών). Αυτό σημαίνει ότι το παραγόμενο υλικό έχει μεγάλη τάση αντίδρασης δηλαδή είναι έντονα χημικά ενεργό. Σε αυτό συμβάλει και η μικρή κοκκομετρία της παραγόμενου υλικού.
- Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές θλίψης στα δοκίμια που παρήχθησαν με βάση την υδραυλική άσβεστο σε μείγμα με άμμο λατομείου και οι οποίες πραγματοποιήθηκαν 9 μήνες μετά κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Οι δοκιμές έδειξαν ότι οι τιμές αντοχής σε θλίψη είναι αρκετά υψηλές, με αποτέλεσμα τα μείγματα αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν τουλάχιστον για επικονίαση εσωτερικών ή ακόμα και εξωτερικών τοίχων. Σαν συνέπεια των παραπάνω είναι το μειωμένο κόστος σε σχέση με την χρήση τσιμέντου τύπου Portland που συνήθως χρησιμοποιείται.

- Δεν προσδιορίστηκαν ένυδρες φάσεις του Ca_2SiO_4 με την μέθοδο XRD μετά την ενυδάτωση στα δείγματα. Η αυξημένη αντοχή όλων των δοκιμίων όμως συνηγορεί για τον σχηματισμό και παρουσία τους πλην όμως επειδή πιθανόν να είναι άμορφες να μην μπορούν να προσδιοριστούν με περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ.
- Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω στοιχεία που προέκυψαν καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος μαργαϊκός ασβεστόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου, εφόσον βέβαια τα αποτελέσματα από μια οικονομοτεχνική μελέτη στην συγκεκριμένη περιοχή κριθεί ικανοποιητική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Boynton, R. S. (1980) : " Chemistry and technology of lime and limestone ". U.S.A.
2. Clark, W.B. (1982) : " Diatomite in the transverse Rangers, southern California " in Geology and Mineral Wealth of the California Transverse Rangers, D.L. Fife and J.A. Minch, eds, South Coast Geol.Soc. Santa Ana California, pp. 219 - 221
3. Bradbury, J.P. (1988) : " Fossil diatoms and Neogene paleolimnology ", Paleogeography, Paleoclimatology, and Paleoecology, v. 62, pp. 299-316.
4. Breeze, R.O.Y. (1994) : " Diatomite " in Industrial Minerals and Rocks, 6th ed., D.D. Carr, ed., SME, Littleton, CO, pp. 397 - 412.
5. Jenkins, D. (1995) : " Diatomaceous Earth Operation Grefco, Inc., Lompoc, California " in Proceedings, 29th Forum on the Geology of Industrial Minerals, M. Tabilo and D. I. Dupras, eds, Calif. Dept. Conservation, Div. Mines & Geol., Sp. Pub. 110, p 155 - 160.
6. Manos, A. (1974) : " A wide range of uses for old skeletons ", Industrial Minerals no. 86, Nov., pp. 9 - 25.
7. Industrial Minerals (199..) : " DIATOMITE ", in Industrial Minerals and Rocks, pp161 - 167.
8. Κωστάκης, Γ. (1991) : " Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών ". Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 49 - 57, Χανιά.
9. Κωστάκης, Γ. (1988) : " Φυσικές ιδιότητες των Ορυκτών ". Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

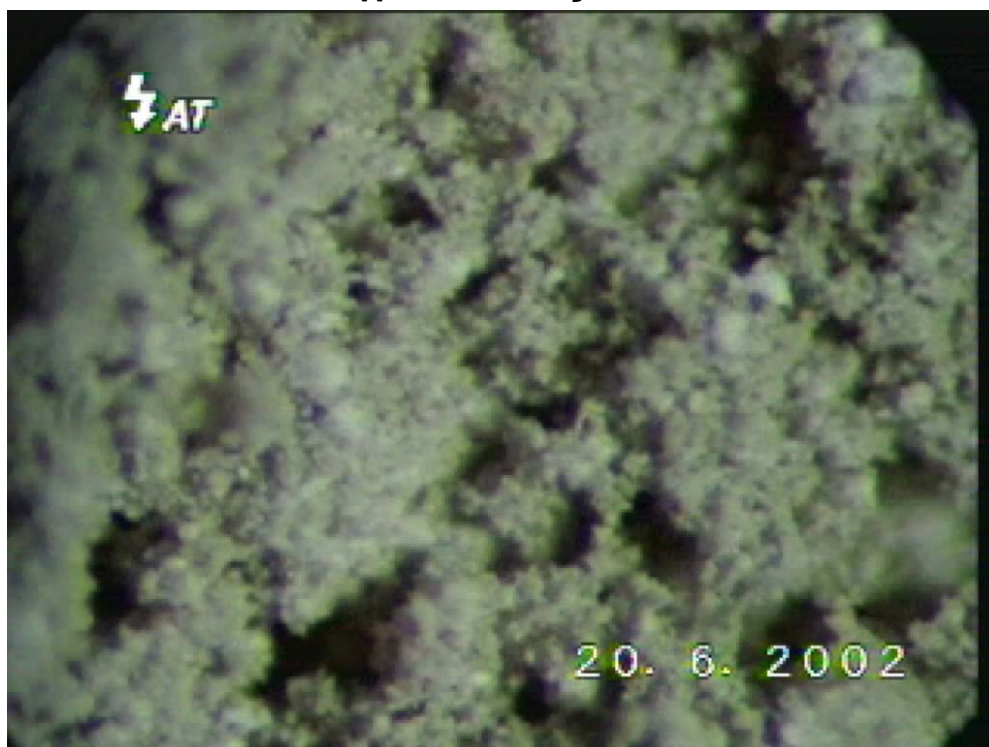
10. Χριστίδης, Γ. (1999) : “ Κοιτασματολογία II (Βιομηχανικά ορυκτά και Πετρώματα) ”. Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 80 – 85, Χανιά.
11. Δάβη Ε. (1985) “Πετρολογία”. Αθήνα 1985
12. Παπαγεωργάκης, Ι. (1977). Τα εις μαρμαρικής τέχνην χρήσιμα πετρώματα της Ελλάδας. Αθήνα 1966.
13. Νικολάου, Α. (1999) : “ Εκμετάλλευση μαρμαροφόρων κοιτασμάτων: Μέθοδος εκμετάλλευσης και τεχνικοοικονομική ανάλυση δολομιτικού μαρμαροφόρου κοιτάσματος, του νομού Βοιωτίας ”. Διπλωματική εργασία Χανιά 1999.
14. Αγιουταντης, Ζ. (2002). Στοιχεία Γεωμηχανικής. Μηχανική πετρωμάτων. Χανιά 2001.
15. Eades, J. & Grim, R. (1960). Reaction of Hydrated Lime with Pure Clay Minerals.
16. Wendehorst Reinhard (1975) Δομικά υλικά.
17. Τριανταφύλλου Γεώργιος (2000). “Αξιολόγηση ασβεστολίθων της περιοχής Άρτας για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου”. Διπλωματική εργασία Χανιά 2000
18. Τριανταφύλλου Γεώργιος (2003). “Υδραυλική ασβέστος και ποζολανικά παράγωγα”. Μεταπτυχιακή εργασία Χανιά 2003.
19. Ashurst, J. (1997) : “ The Technology and Use of Hydraulic lime “ The Building Conservation Directory 1997.
20. <http://www.limeindustries.com.au/thelime.htm>
21. <http://www.northcoast.com/~tms/lime.html>
22. <http://www.ucl.ac.uk/~ucfbrx/limes/G123notes.html>

23. <http://www.richtex.com/info/prof1.html>
24. <http://www.castlecement.co.uk/pros14.htm>
25. <http://www.telling.co.uk/hyindex.htm>
26. <http://www.southsomerset.gov.uk>
27. <http://www.stastier.co.uk/>
28. <http://www.limesolve.demon.co.uk/index.html>

Δείγμα Γ4 στους 1000 °C



Δείγμα Γ5 στους 900 °C



Δείγμα Δ1 στους 1000 °C



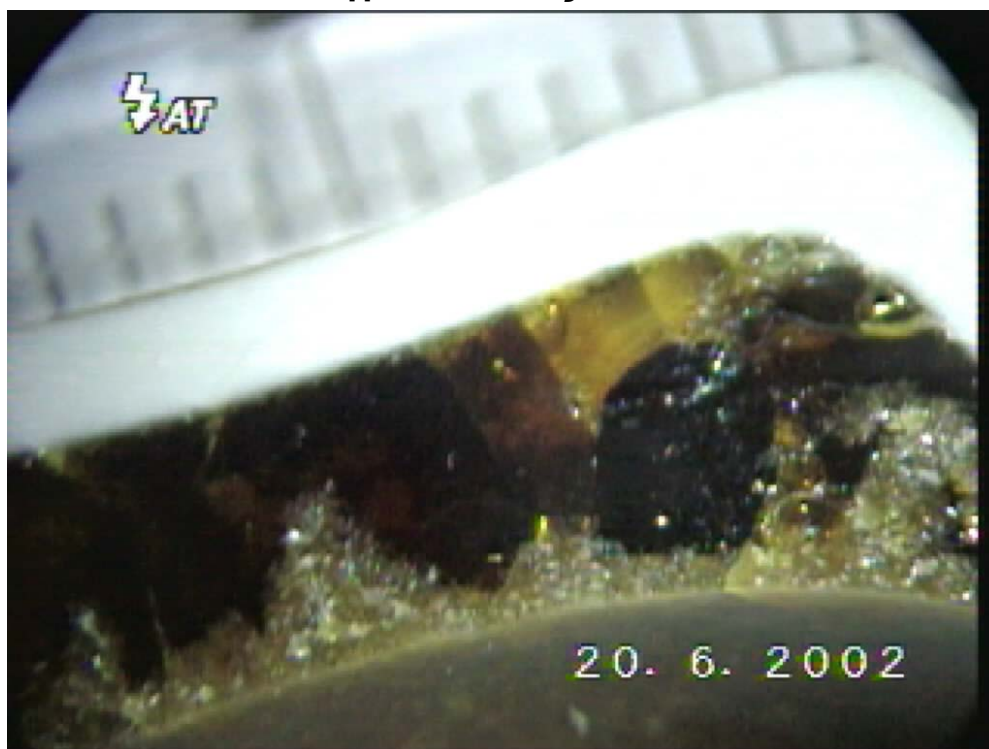
Δείγμα Δ1 στους 1200 °C



Δείγμα Δ5 στους 1200 °C



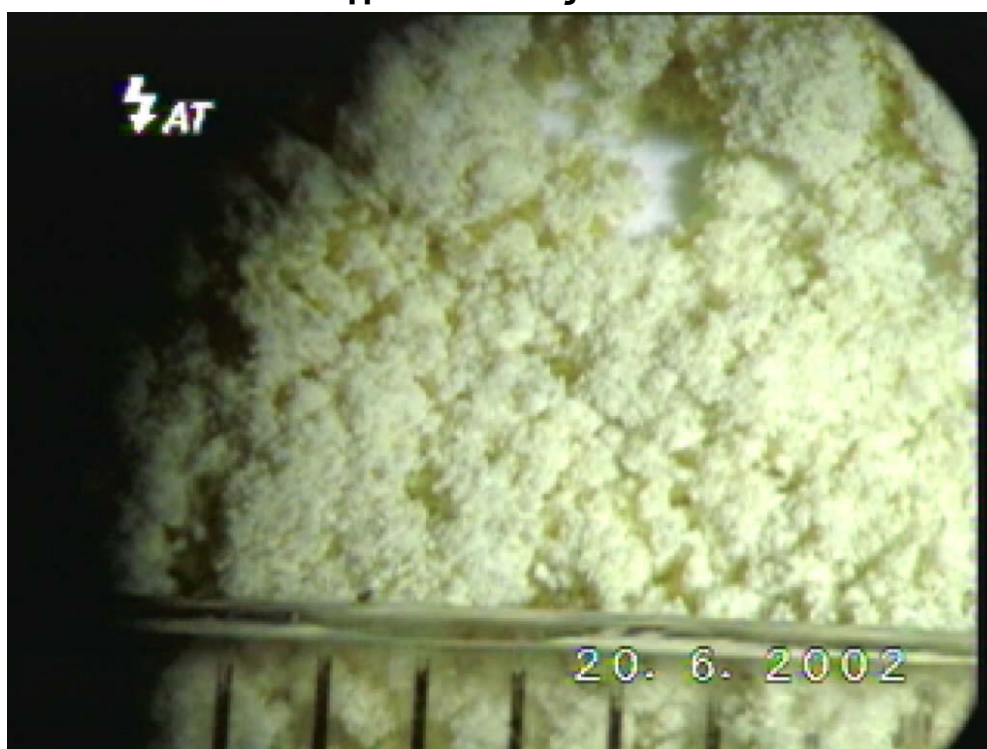
Δείγμα Δ5 στους 1200 °C



Δείγμα Δ6 στους 1200 °C



Δείγμα Δ7 στους 1000 °C



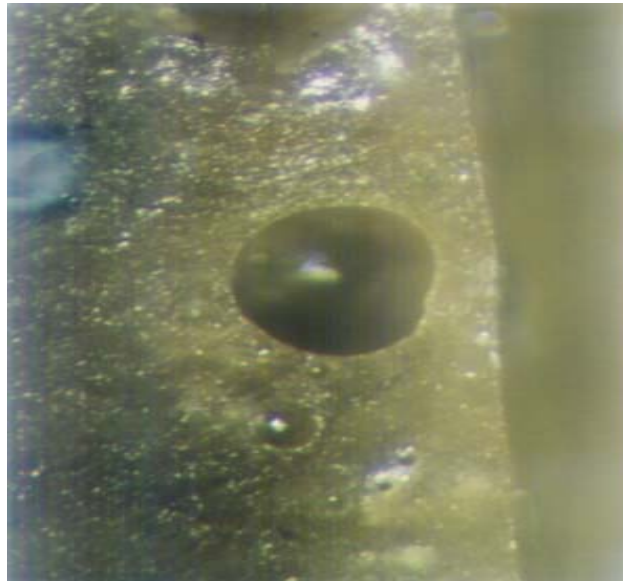
Δείγμα Δ7 στους 1200 °C



Δείγμα Δ8 στους 1200 °C



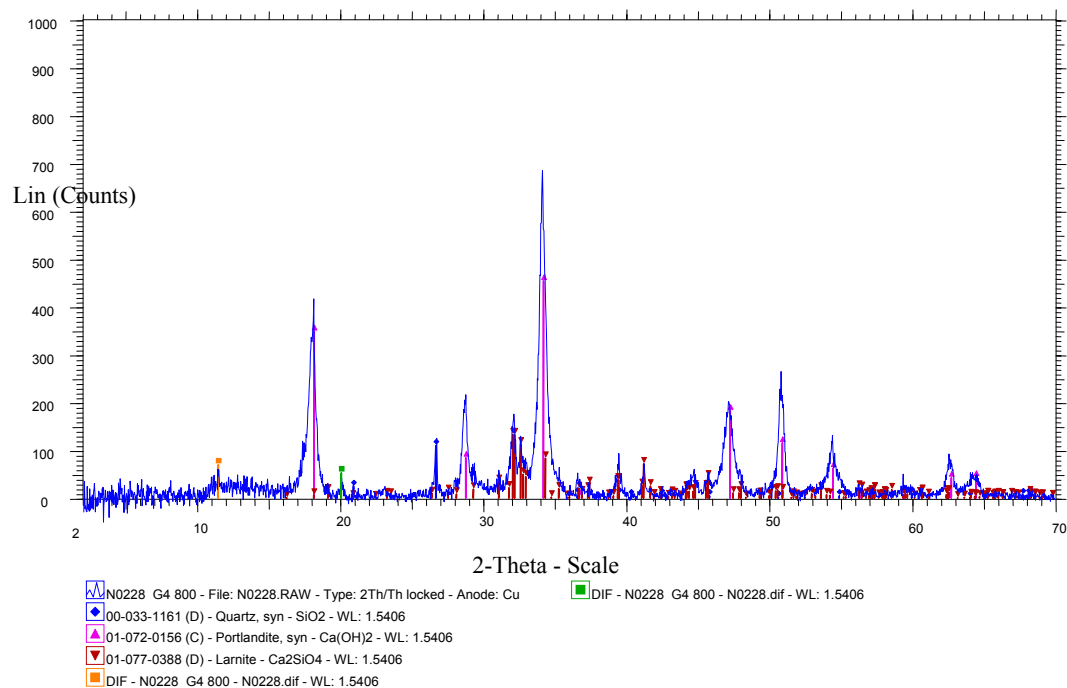
Δείγμα Δ10 στους 1200 °C



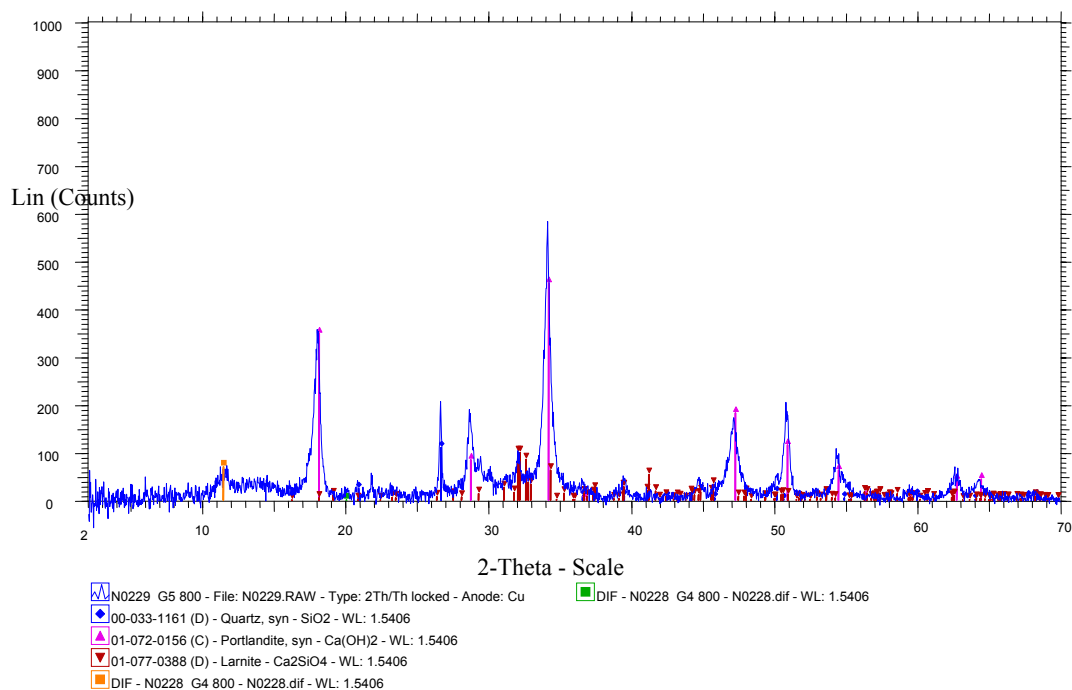
Δείγμα Δ10 στους 1200°C



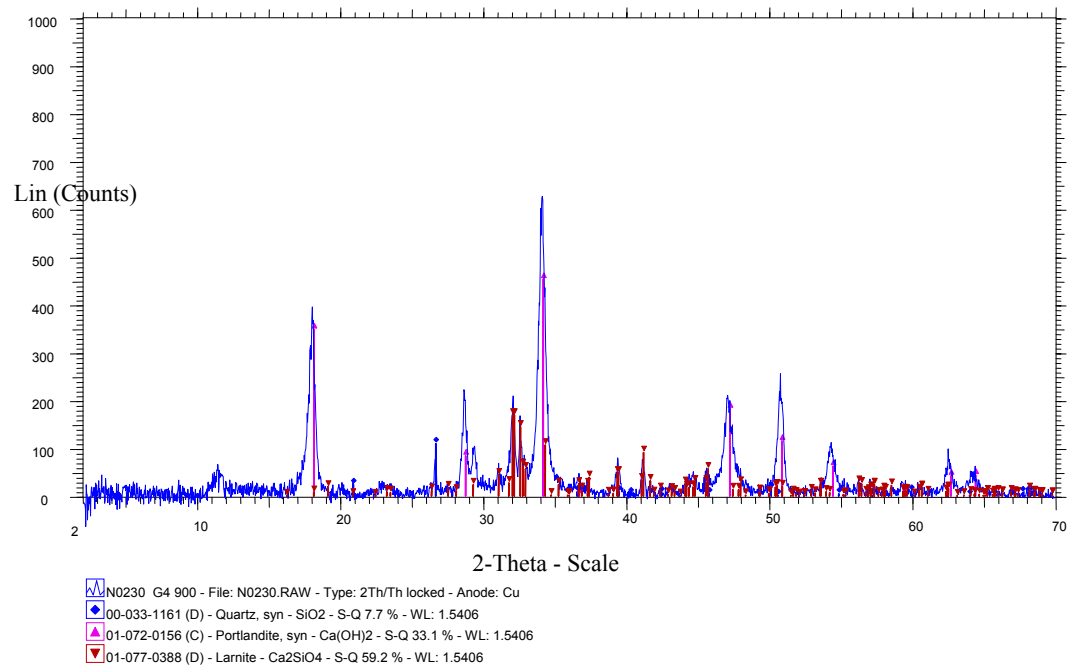
Ακτινοδιάγραμμα Γ4 μετά την πύρωση του στους 800°C και ενυδάτωση του.



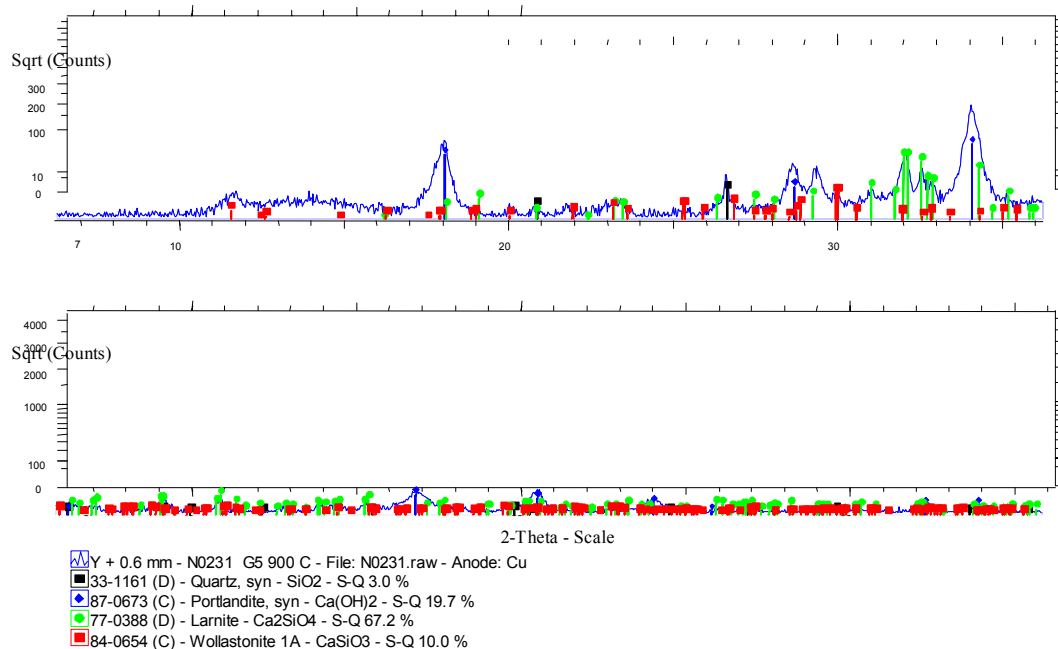
Ακτινοδιάγραμμα Γ5 μετά την πύρωση του στους 800°C και ενυδάτωση του.



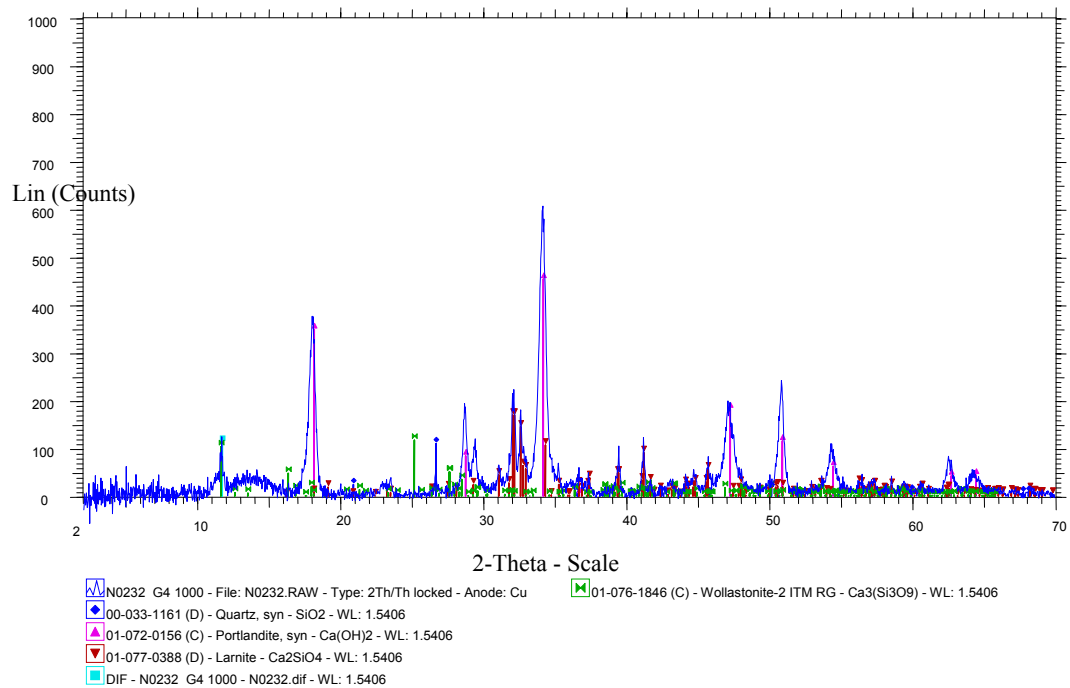
Ακτινοδιάγραμμα Γ4 μετά την πύρωση του στους 900°C και ενυδάτωση του.



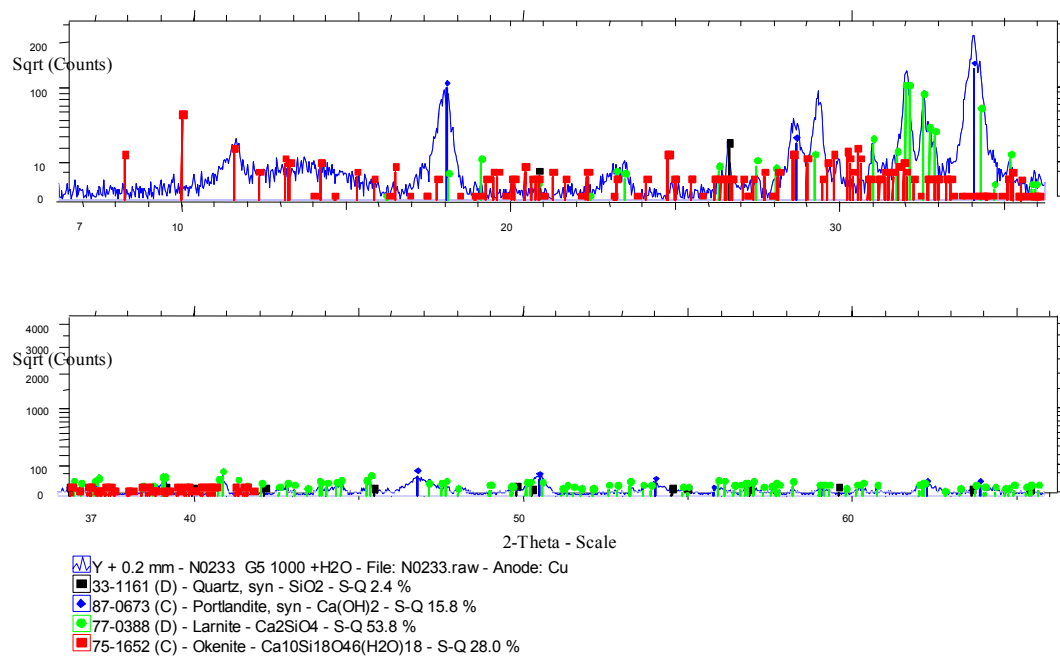
Ακτινοδιάγραμμα Γ5 μετά την πύρωση του στους 900°C και ενυδάτωση του.



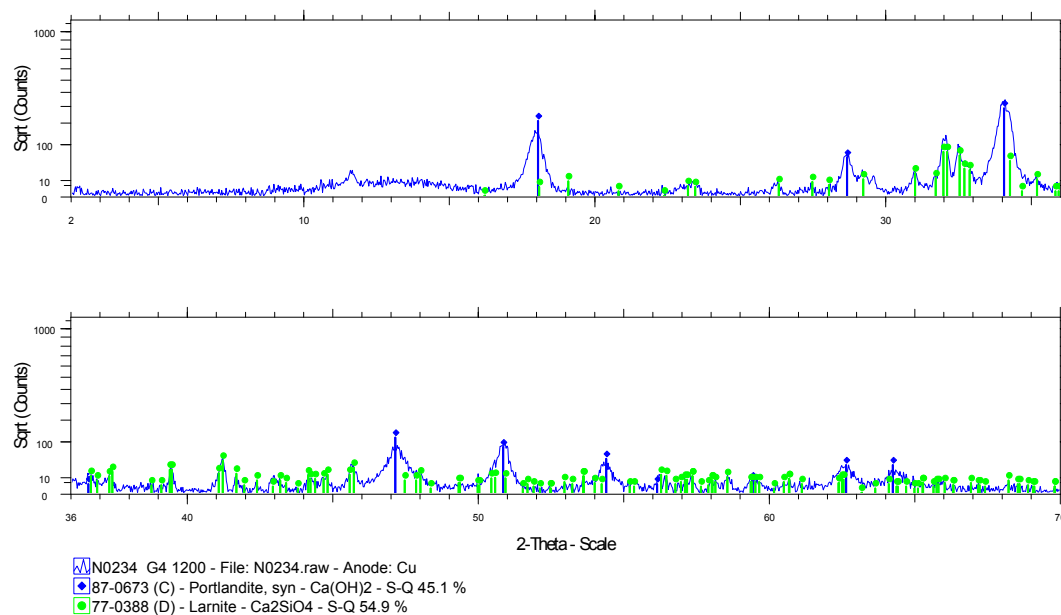
Ακτινοδιάγραμμα Γ4 μετά την πύρωση του στους 1000°C και ενυδάτωση του.



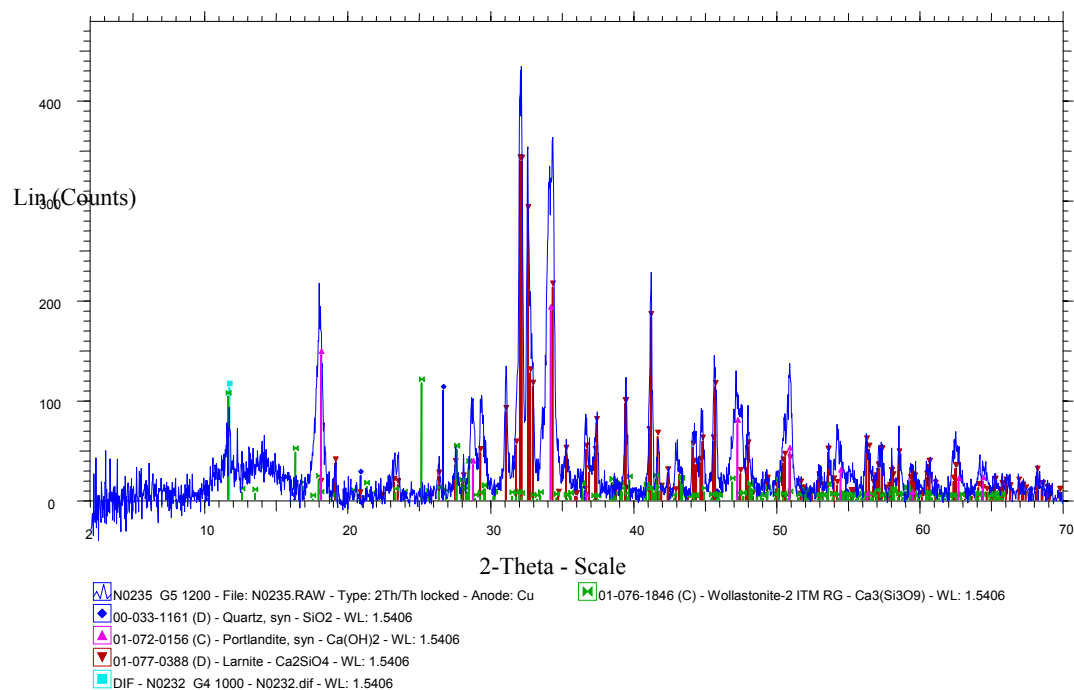
Ακτινοδιάγραμμα Γ5 μετά την πύρωση του στους 1000°C και ενυδάτωση του.



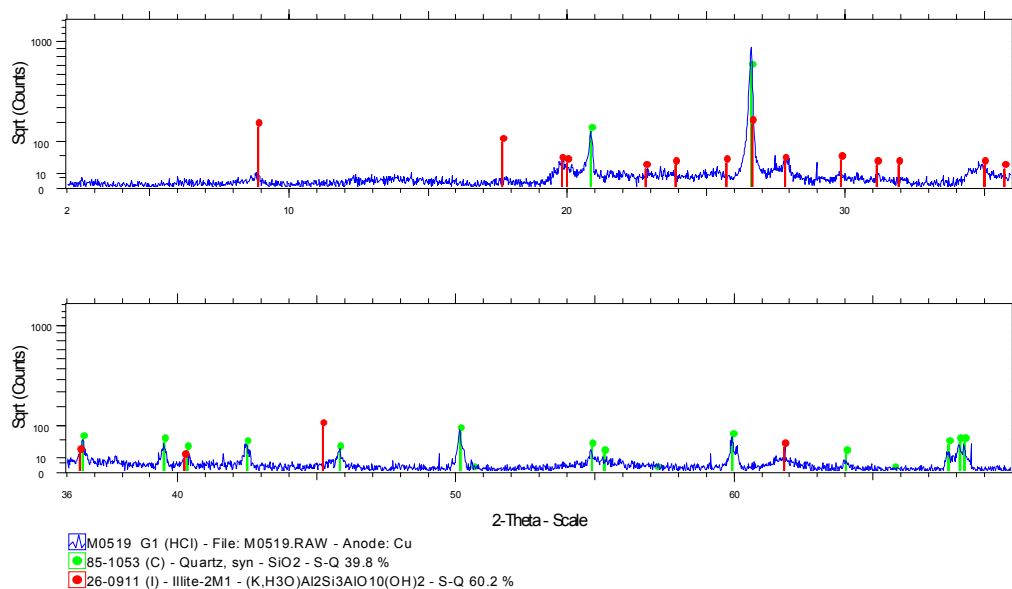
Ακτινοδιάγραμμα Γ4 μετά την πύρωση του στους 1200°C και ενυδάτωση του.



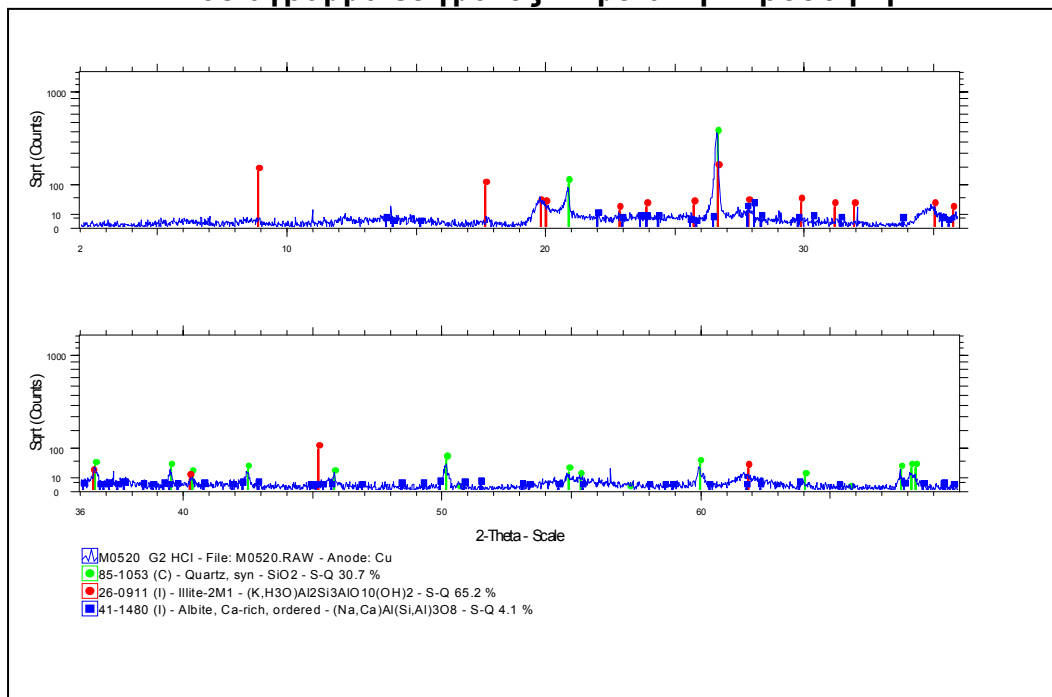
Ακτινοδιάγραμμα Γ5 μετά την πύρωση του στους 1200°C και ενυδάτωση του.



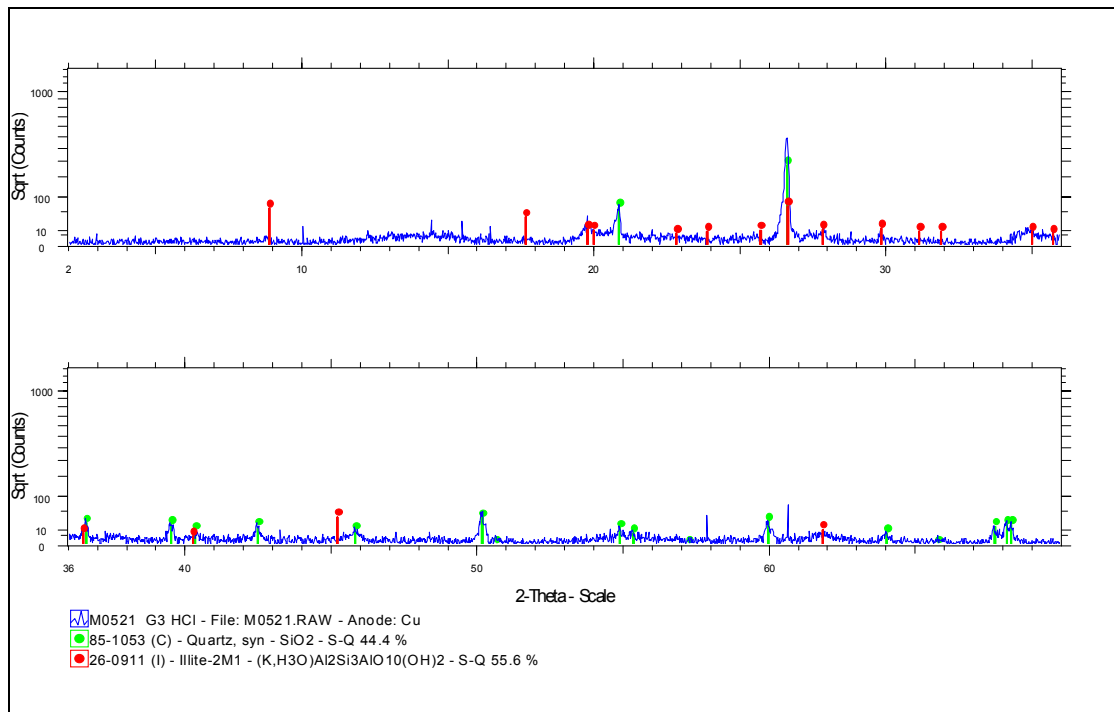
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ1 μετά την προσθήκη HCl



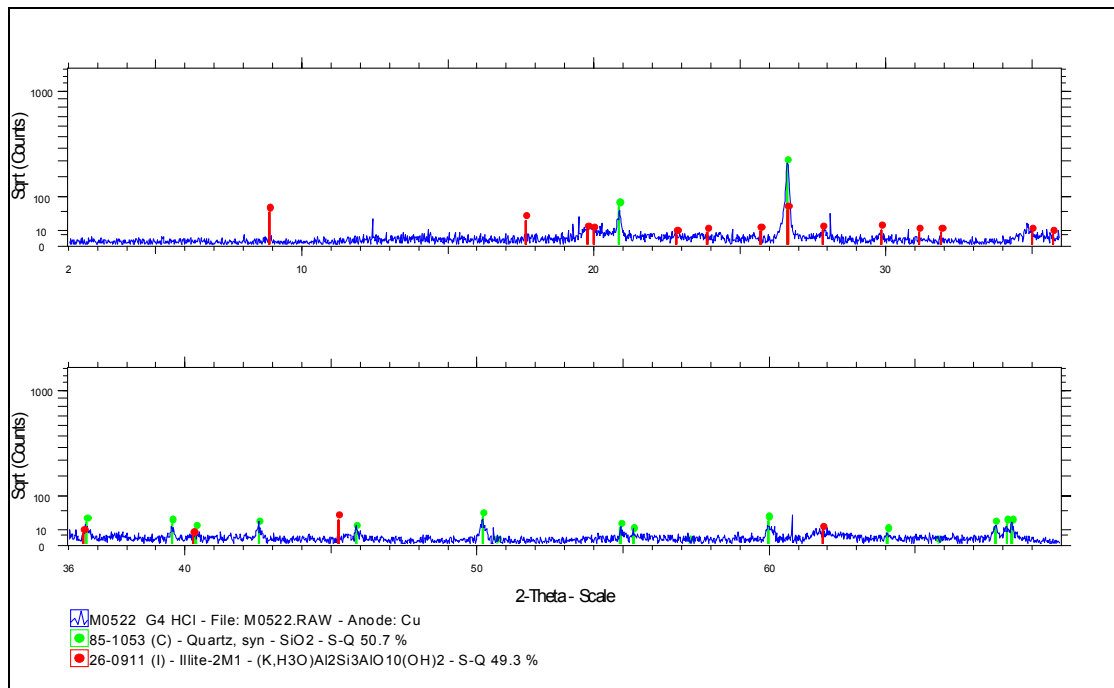
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ2 μετά την προσθήκη HCl



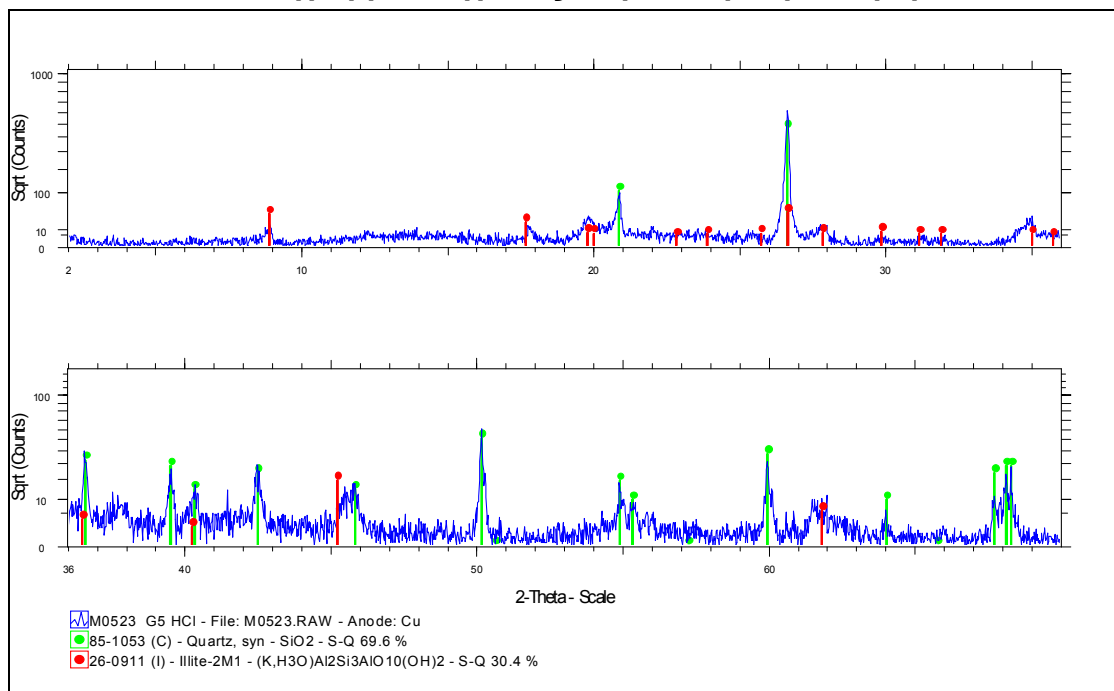
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ3 μετά την προσθήκη HCl



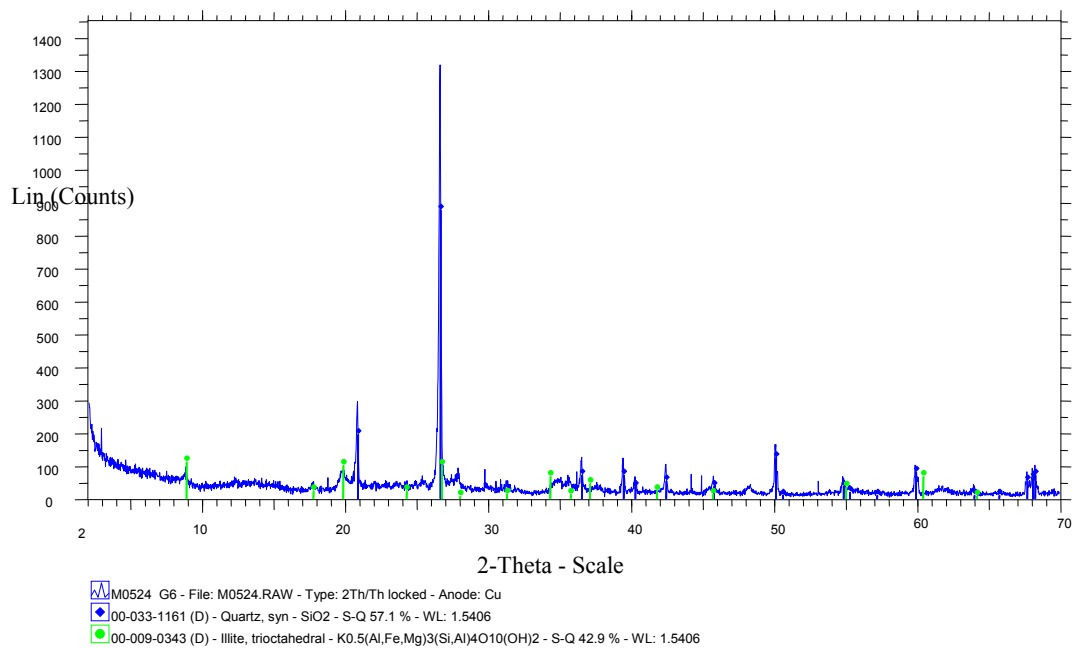
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την προσθήκη HCl



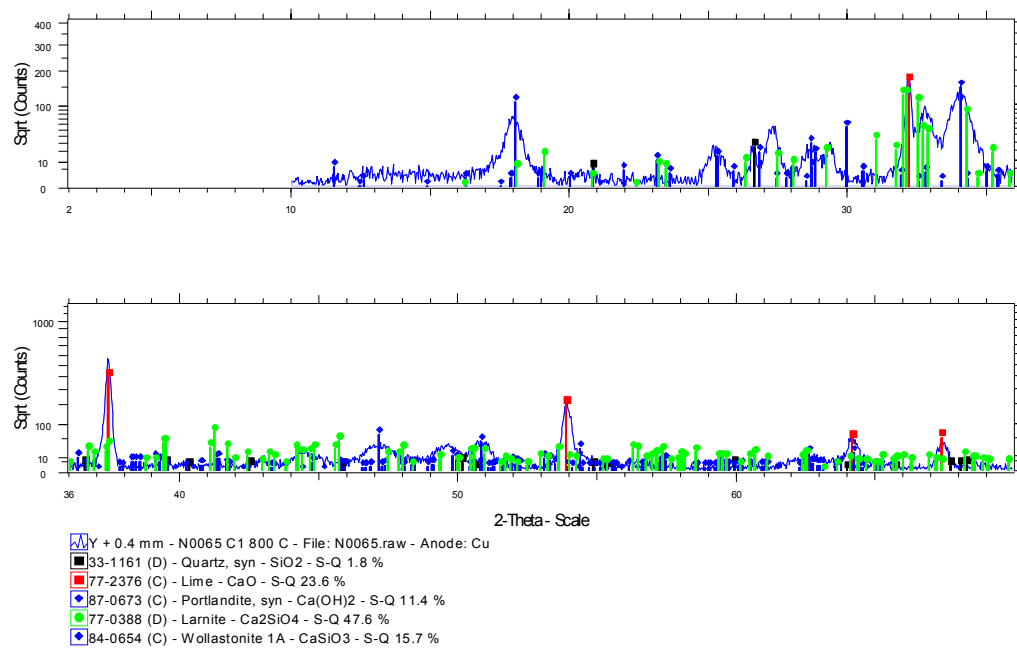
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την προσθήκη HCl



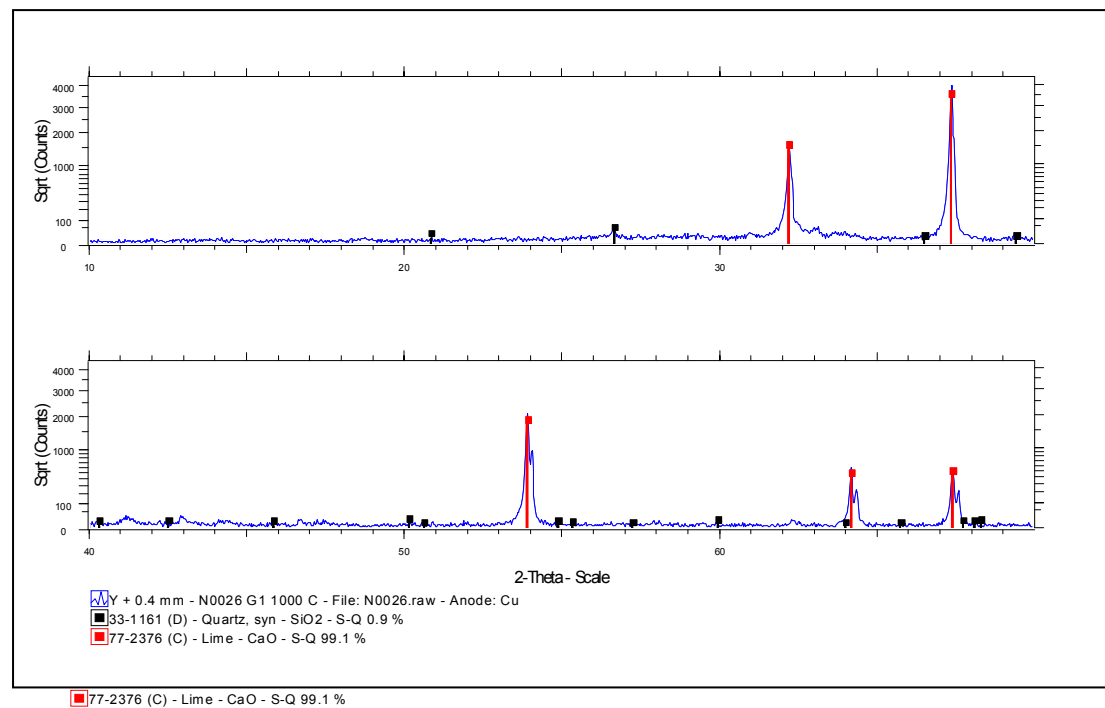
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ6 μετά την προσθήκη HCl



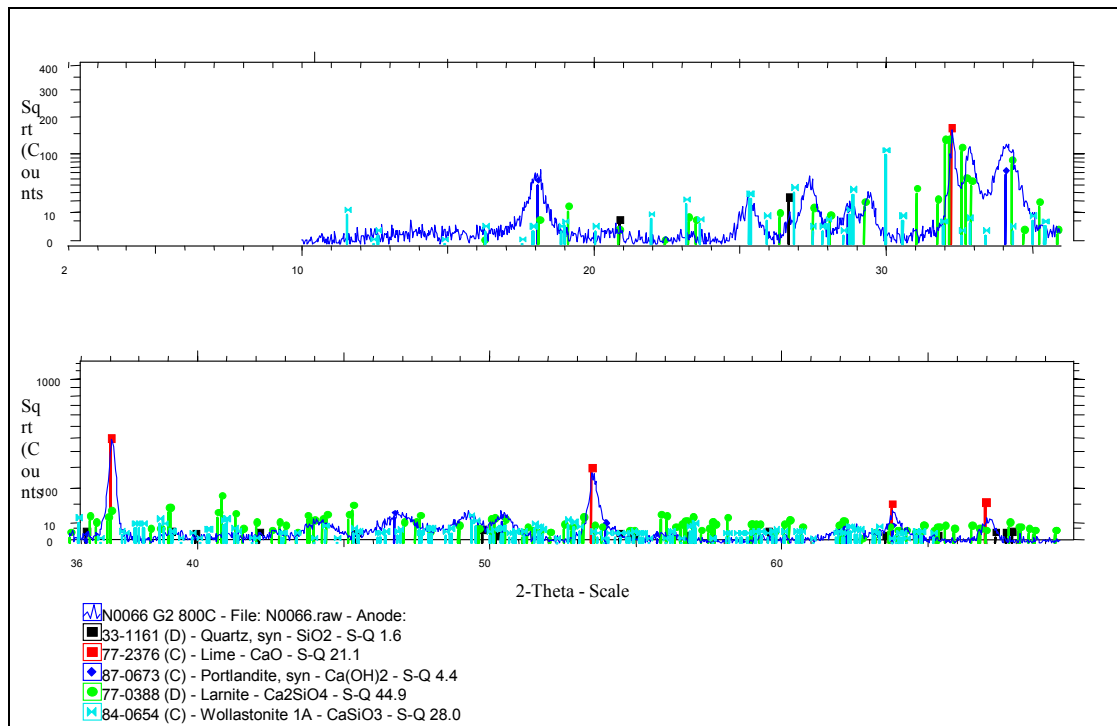
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ1 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



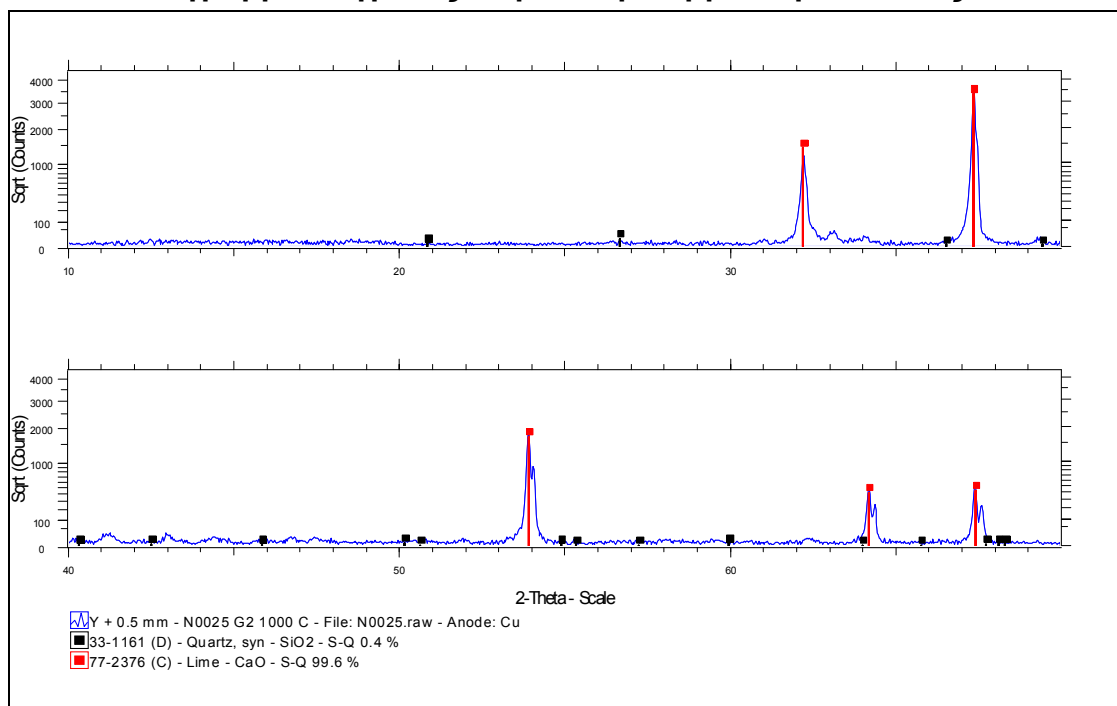
° Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ1 μετά την θέρμανση του στους 1000 C



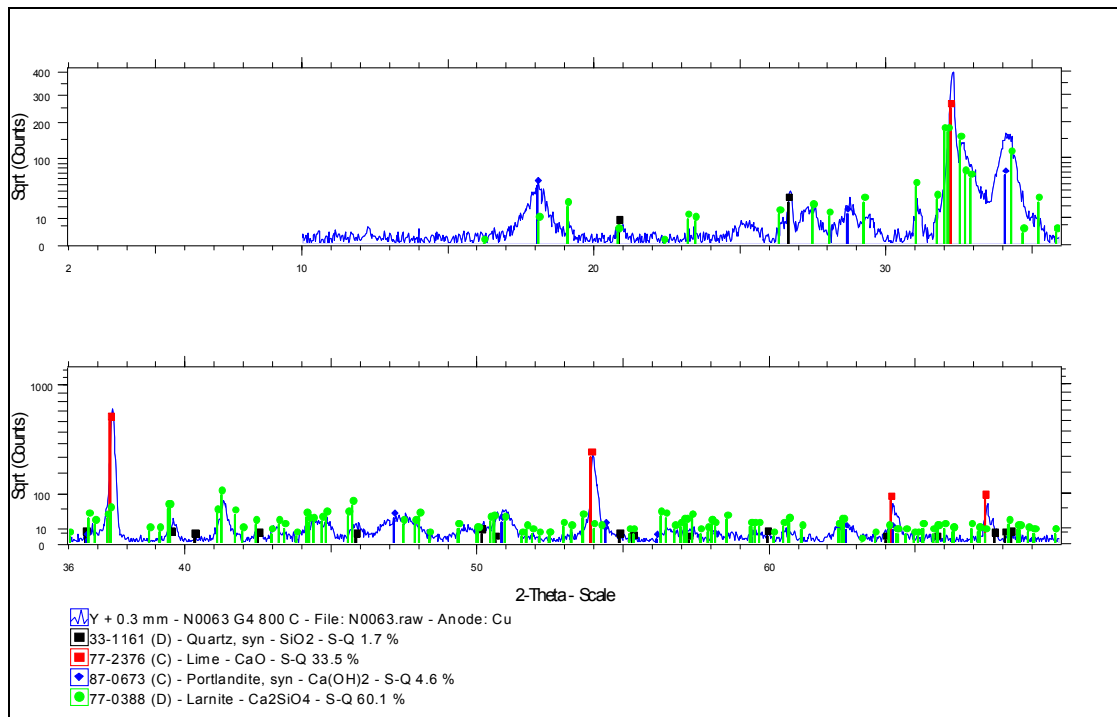
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ2 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



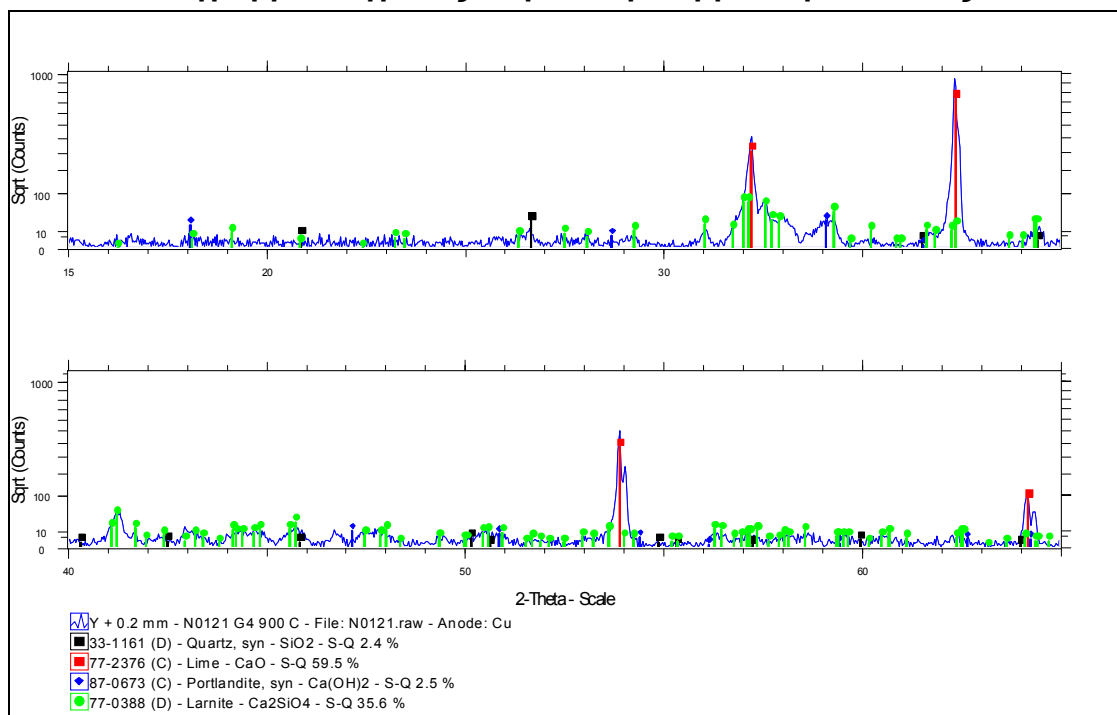
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ2 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C



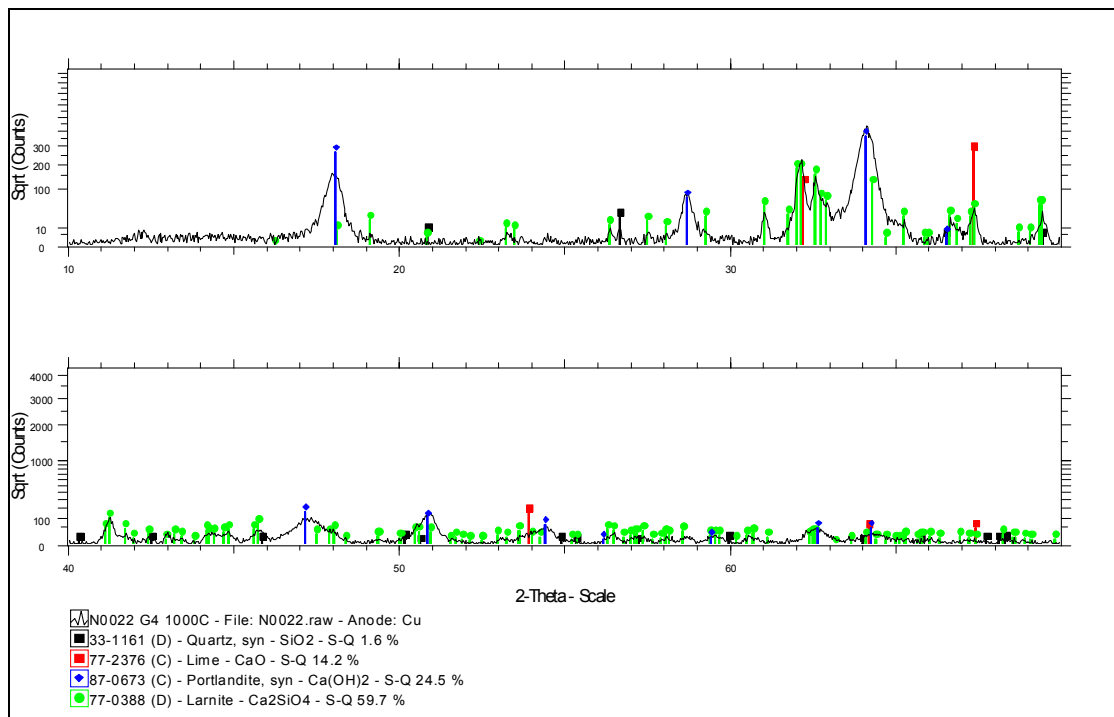
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



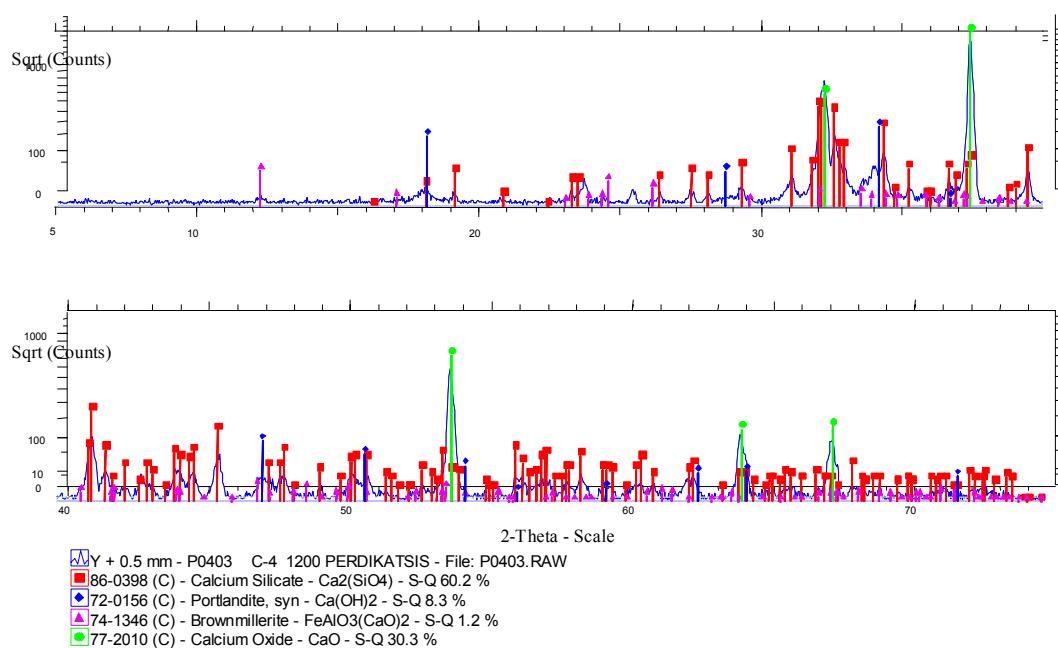
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 900 °C



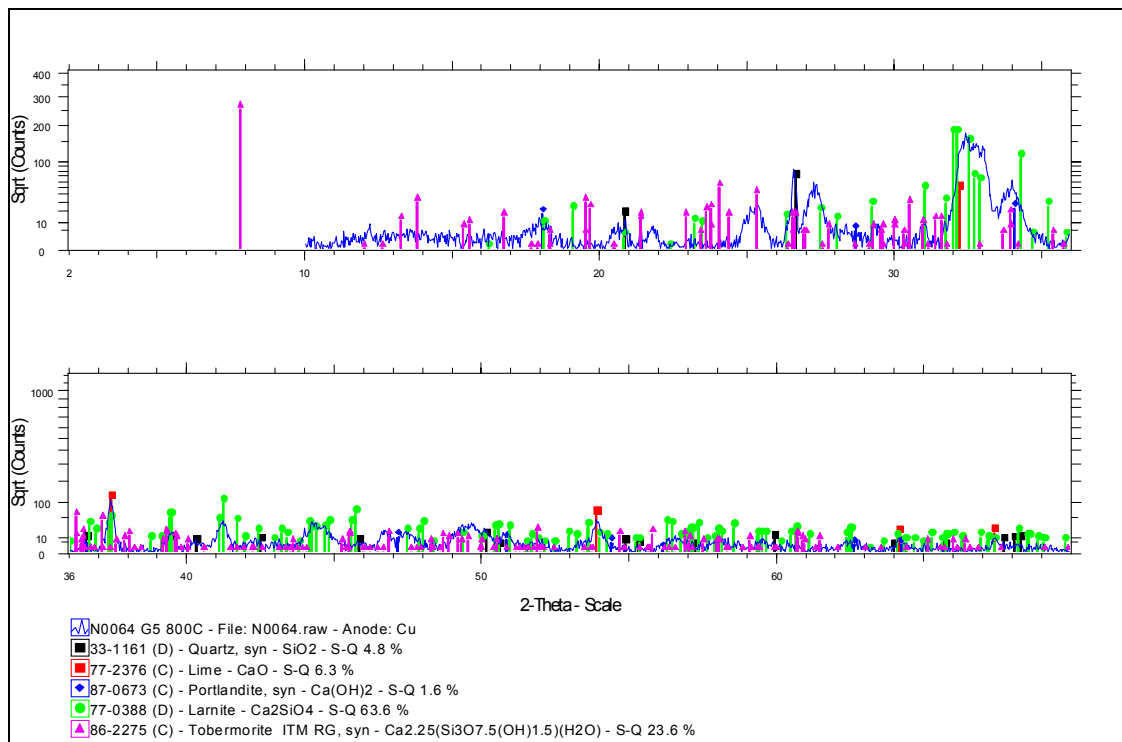
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C



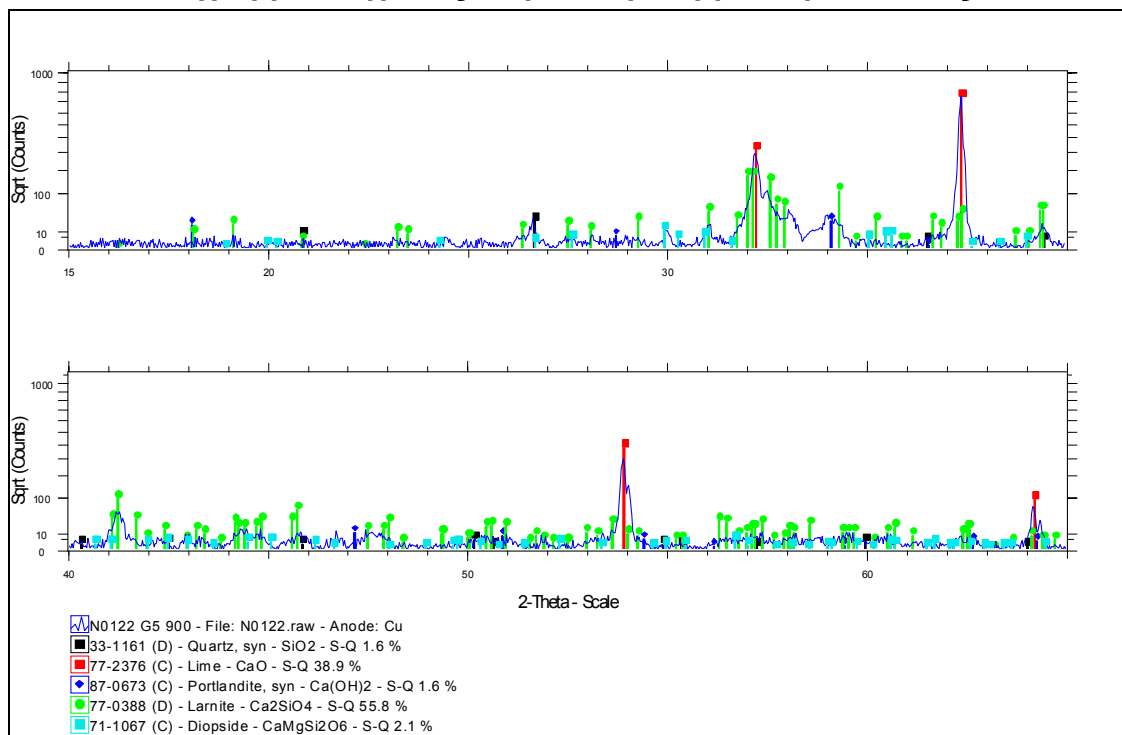
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C



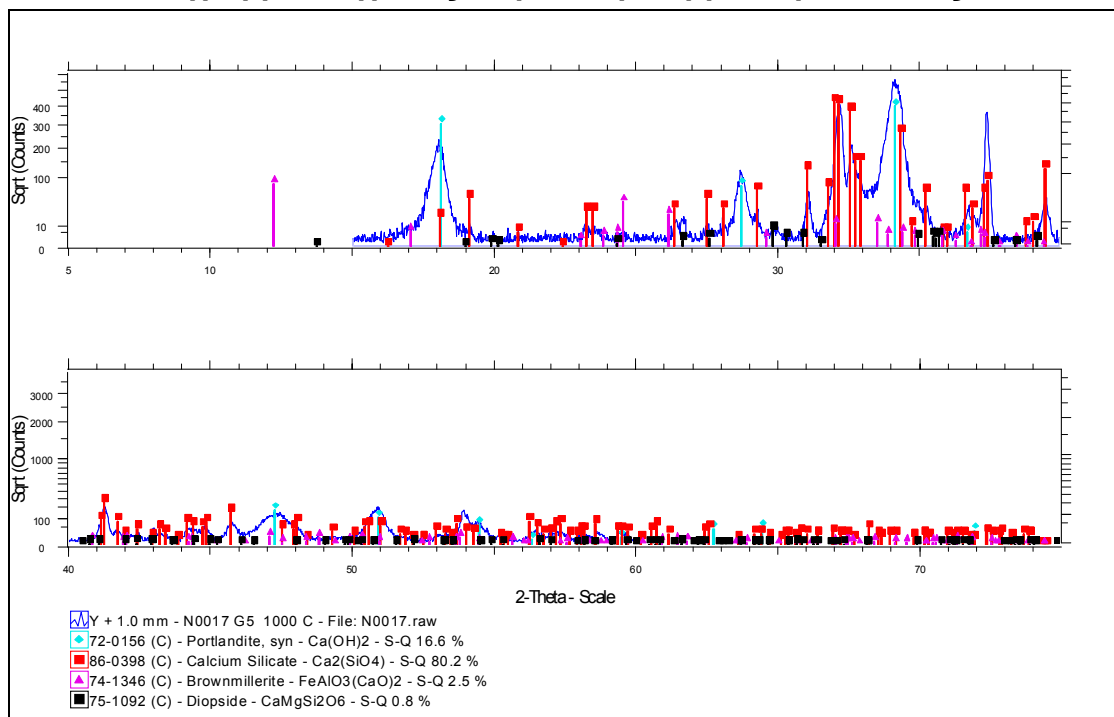
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



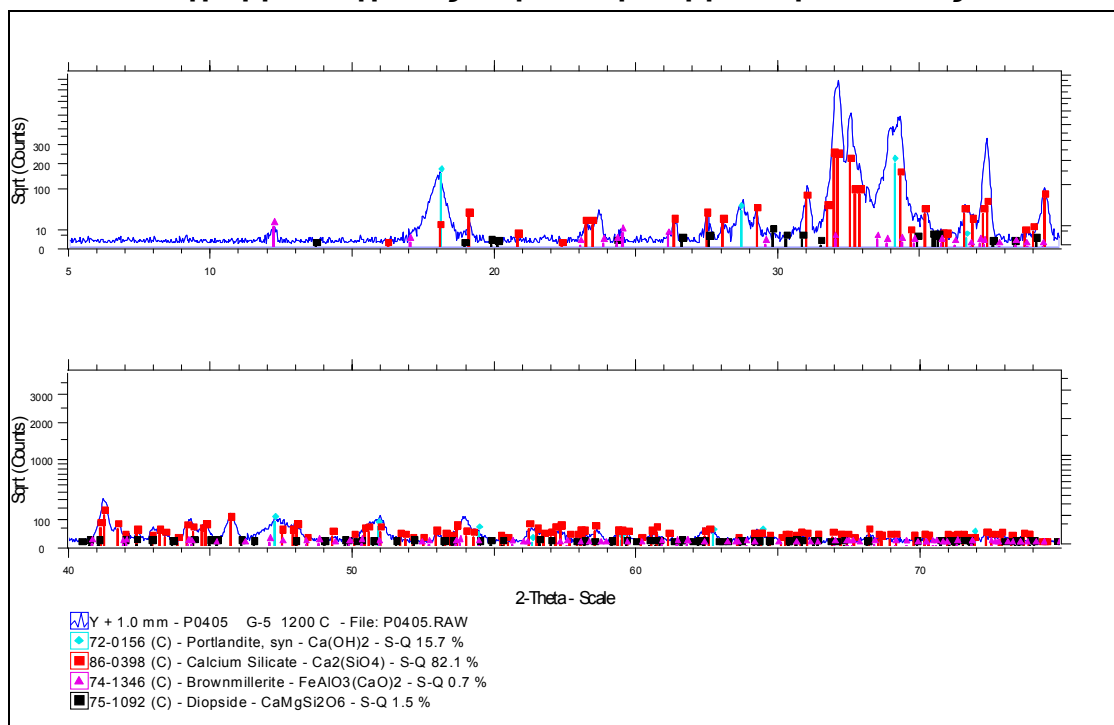
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 900 °C



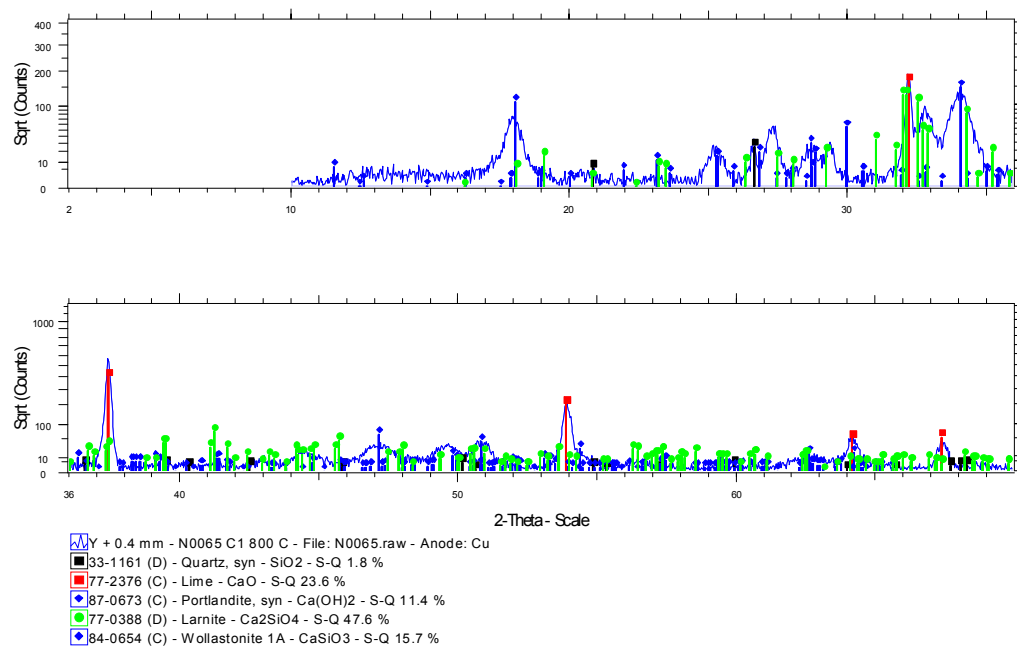
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C



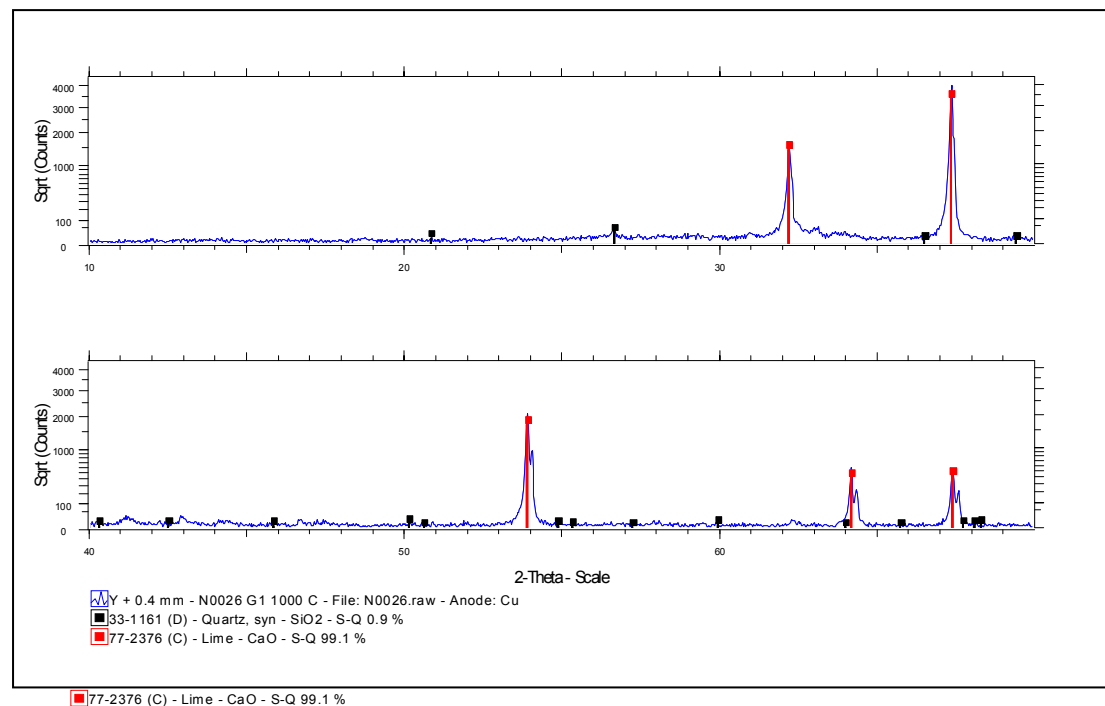
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C



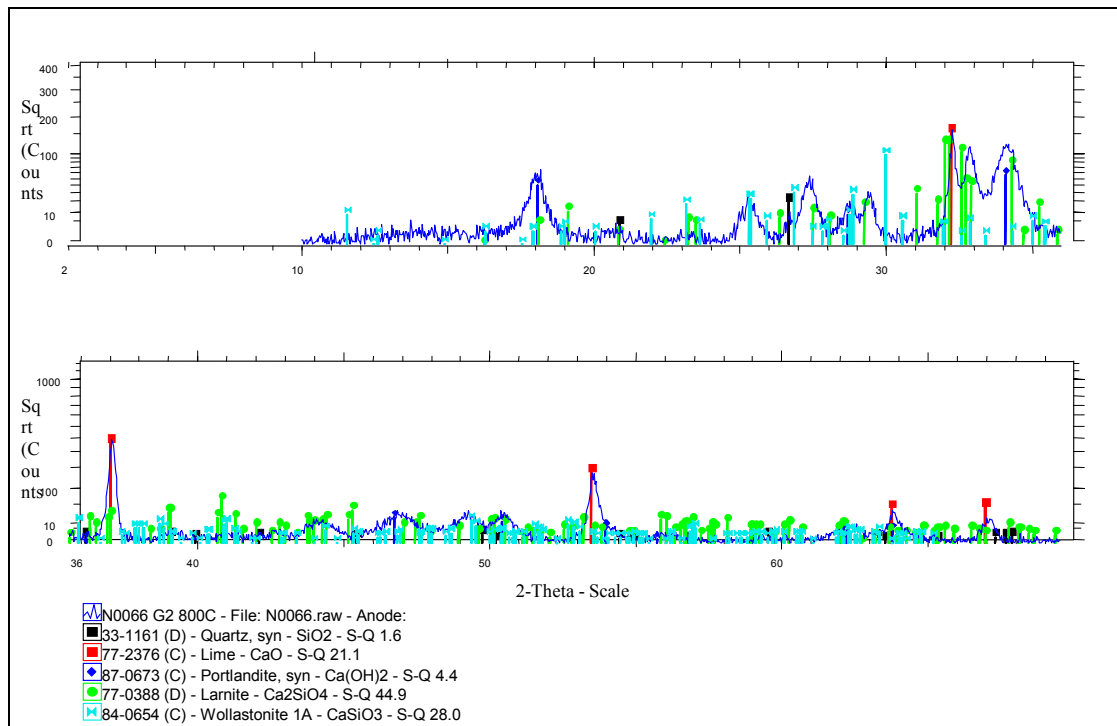
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ1 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



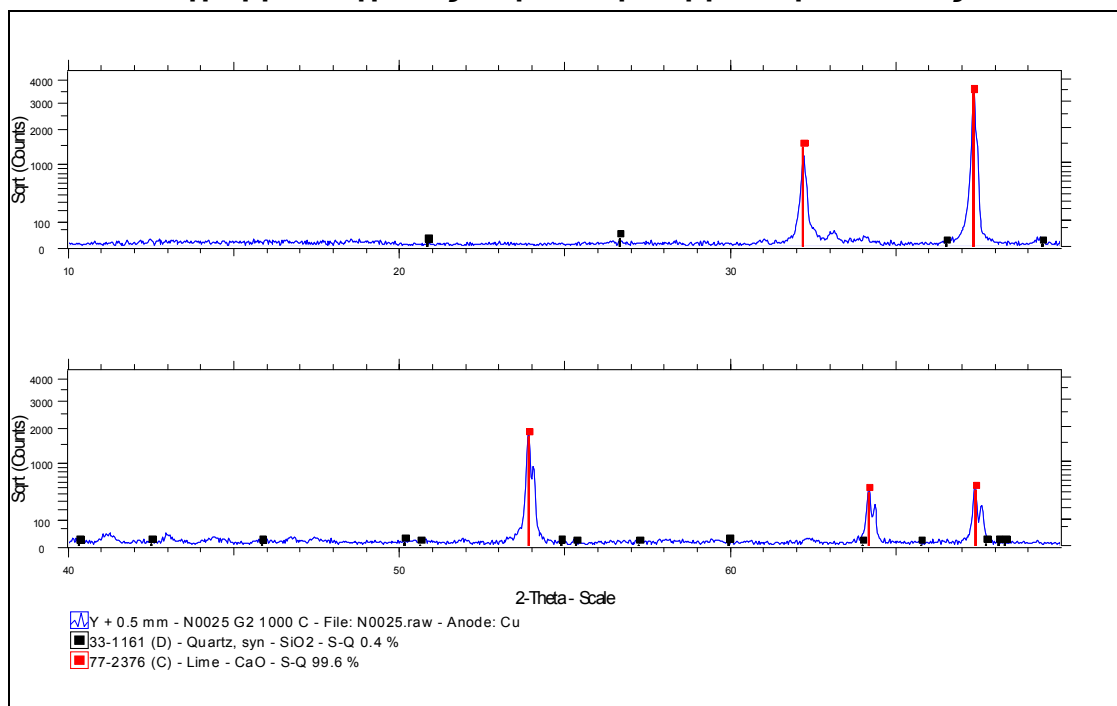
° Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ1 μετά την θέρμανση του στους 1000 C



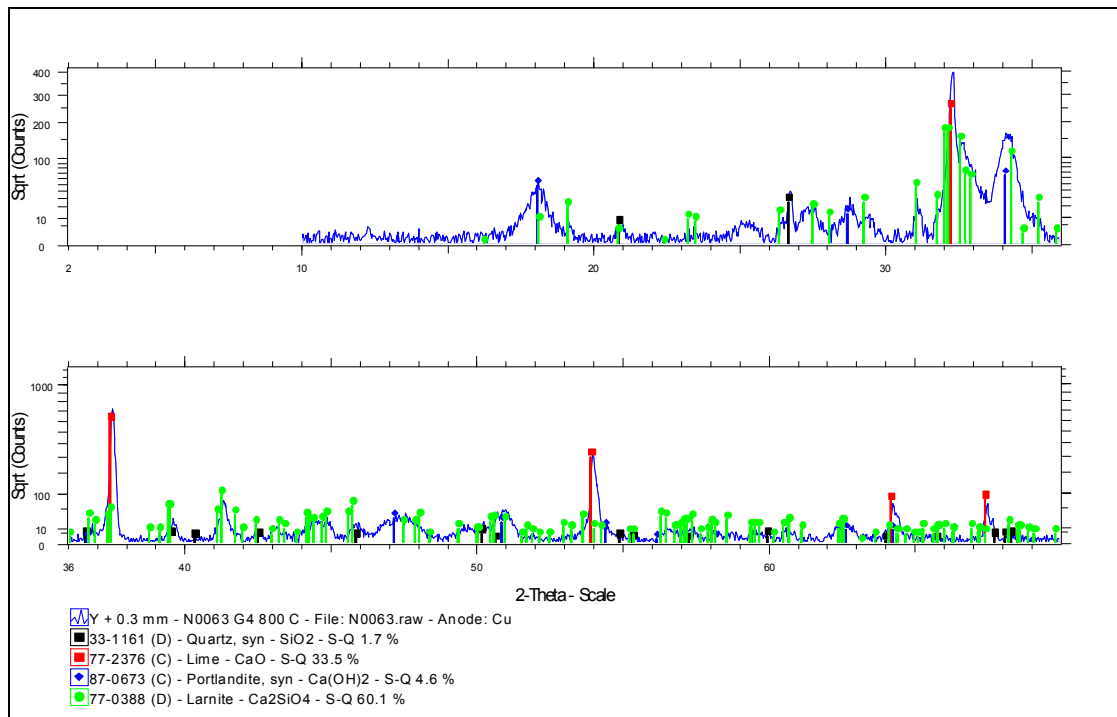
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ2 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



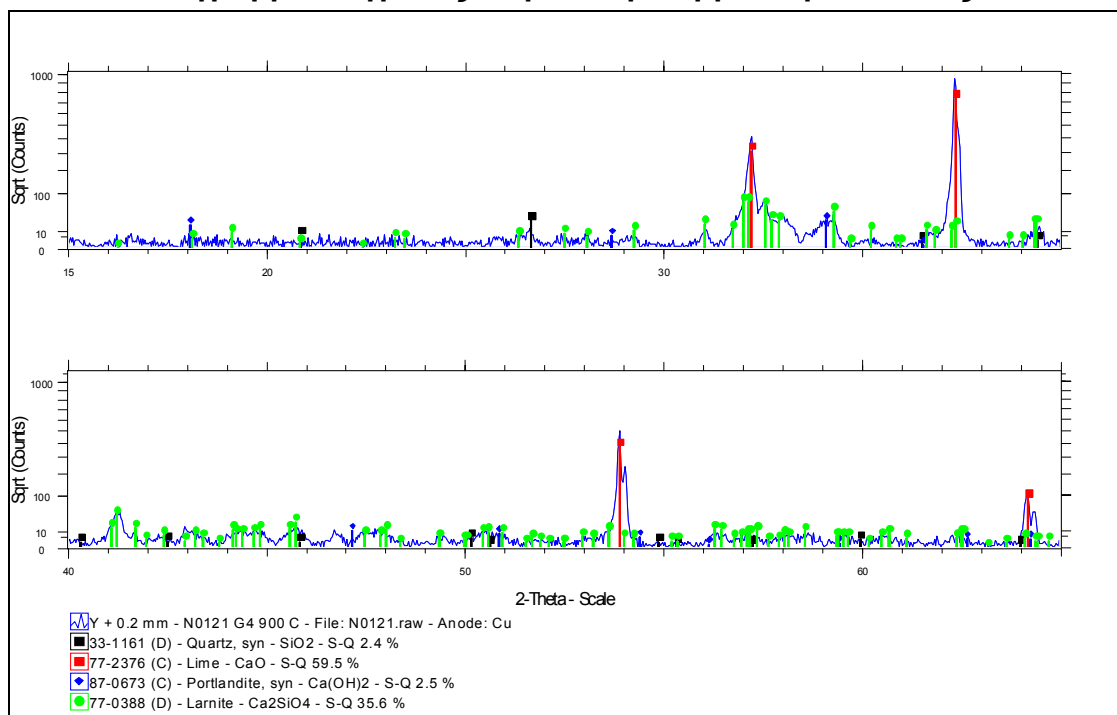
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ2 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C



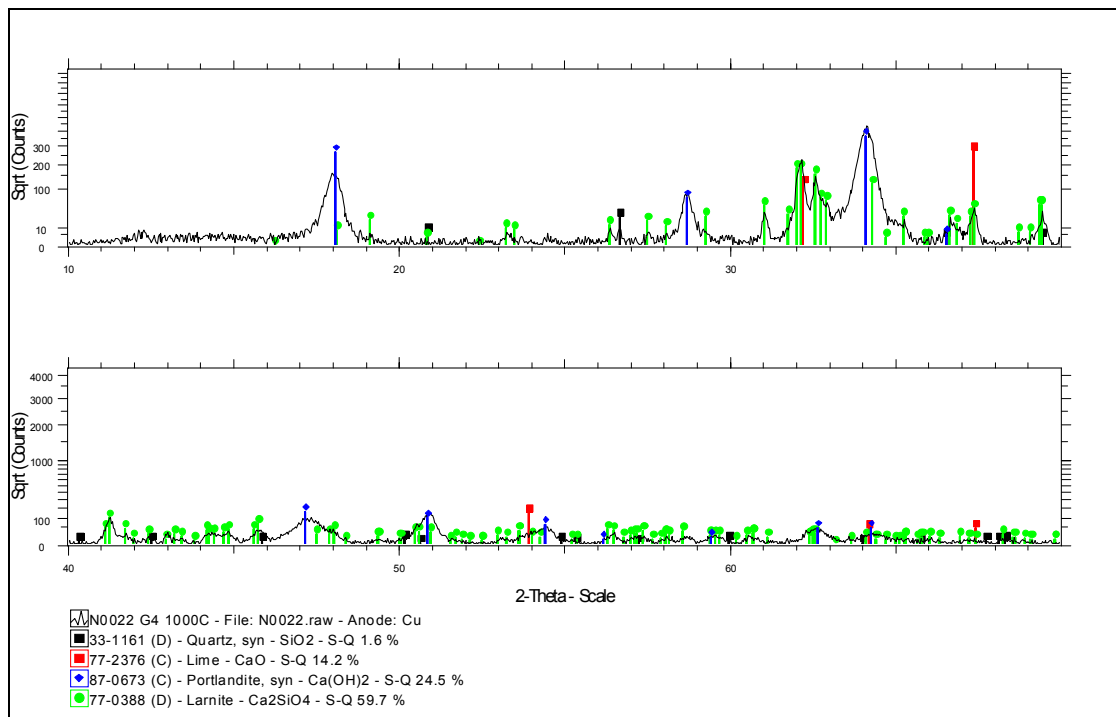
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



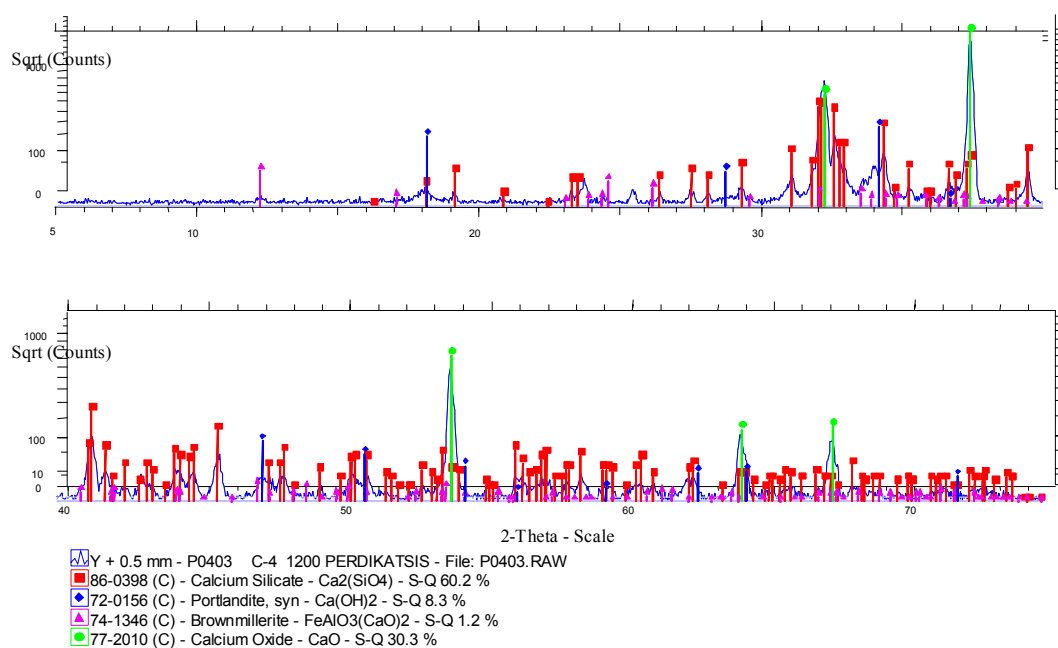
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 900 °C



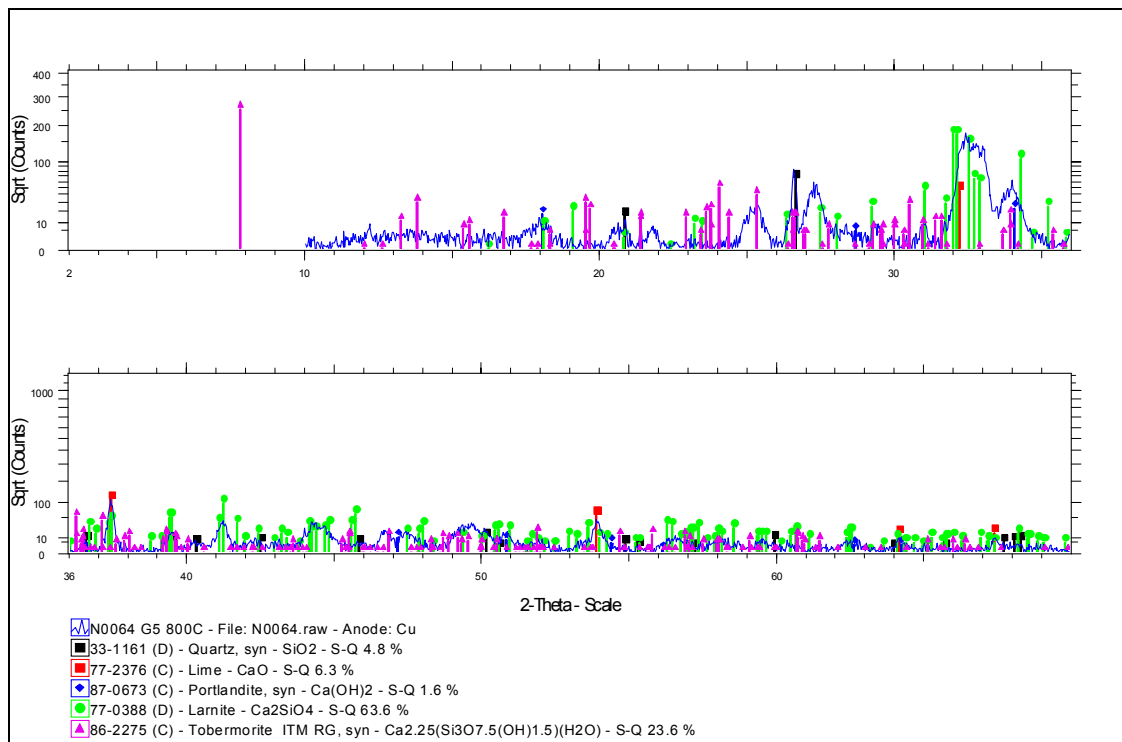
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C



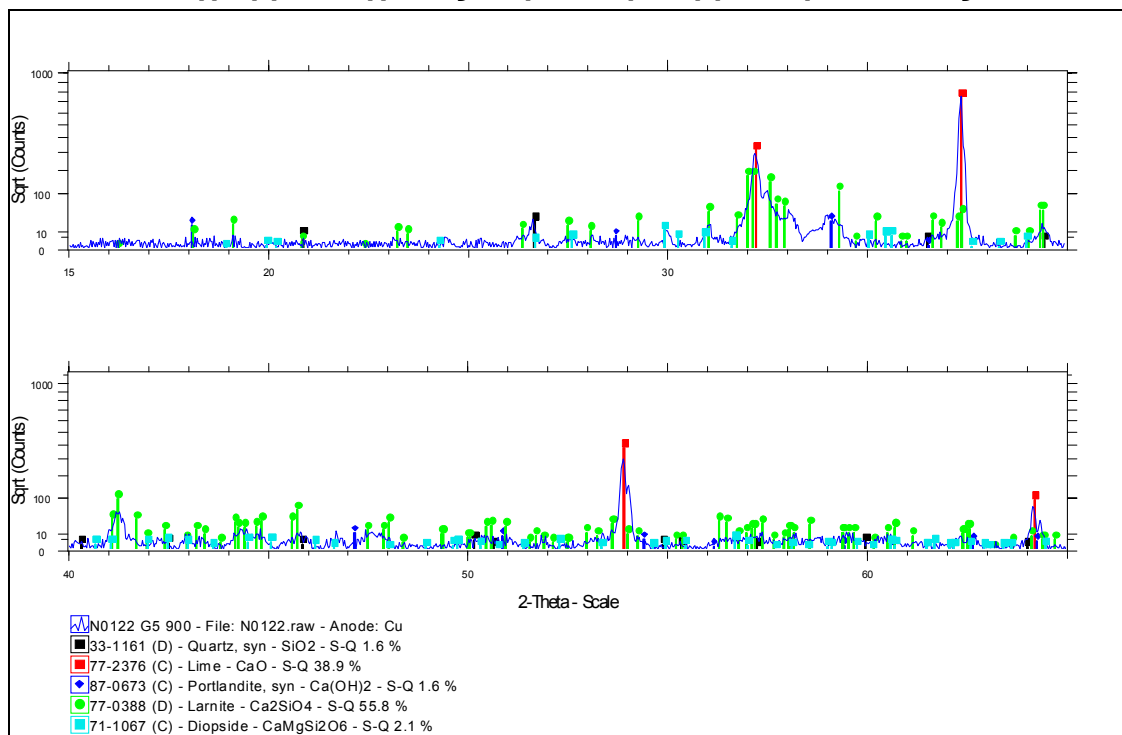
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ4 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C



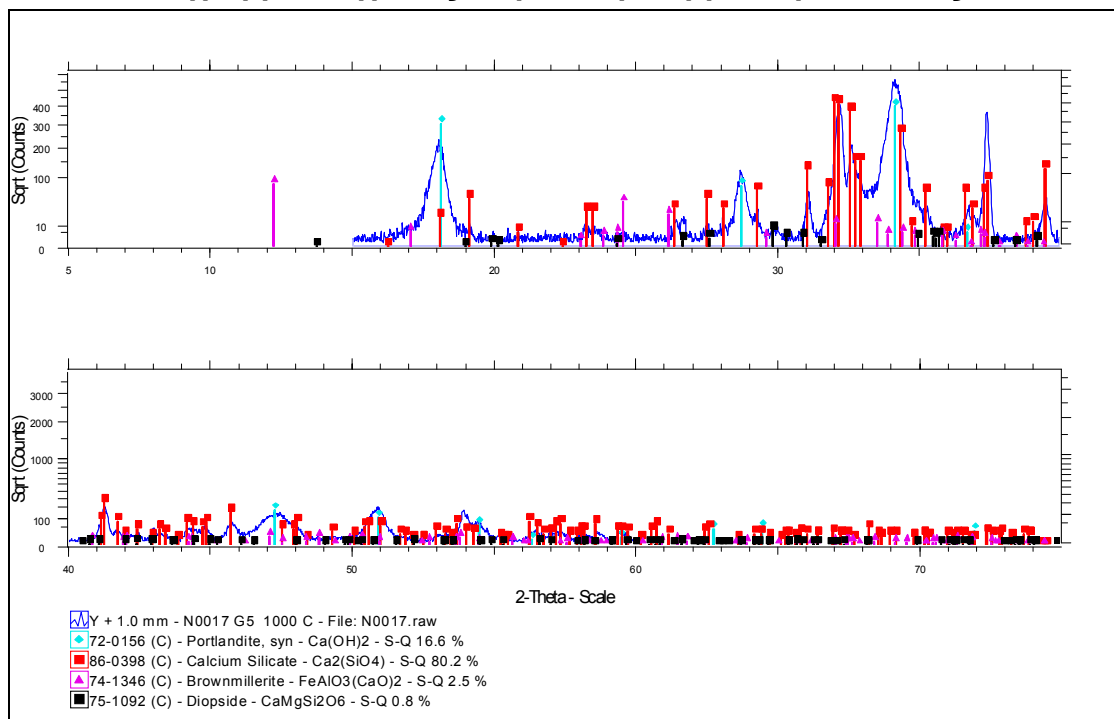
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 800 °C



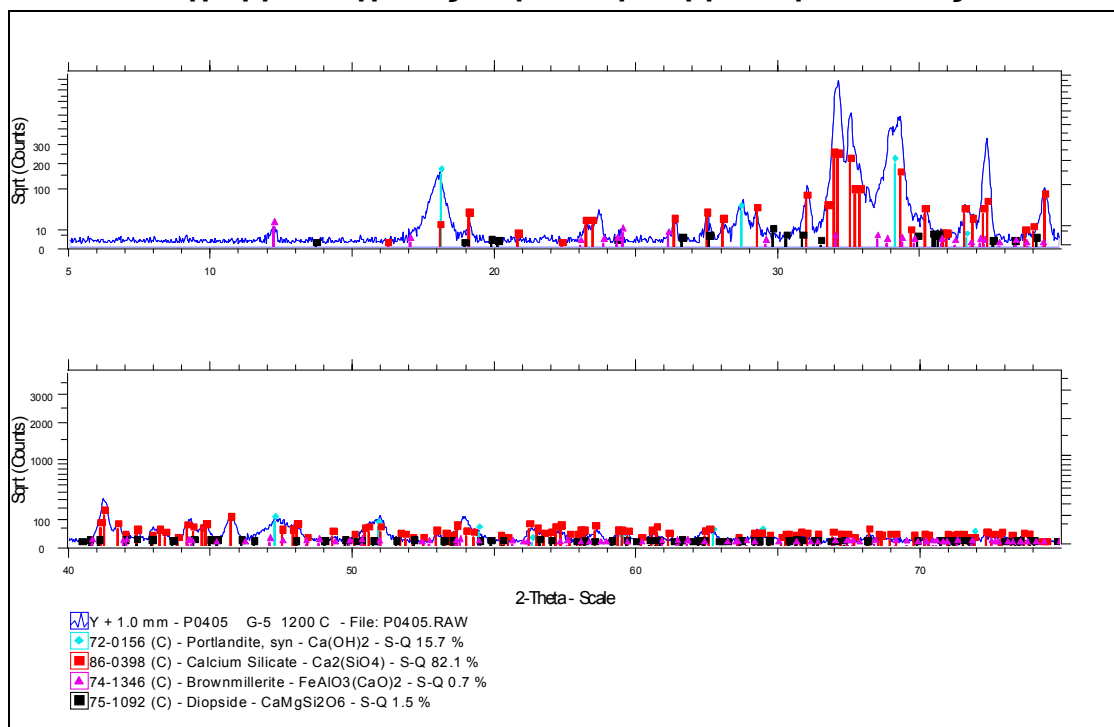
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 900 °C



Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C

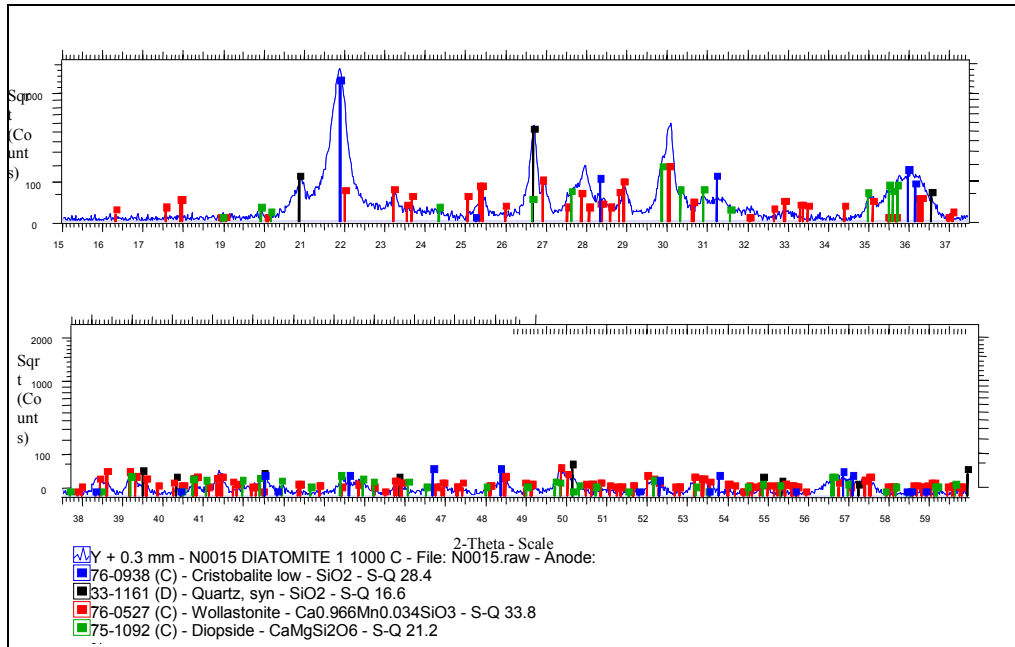


Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Γ5 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C

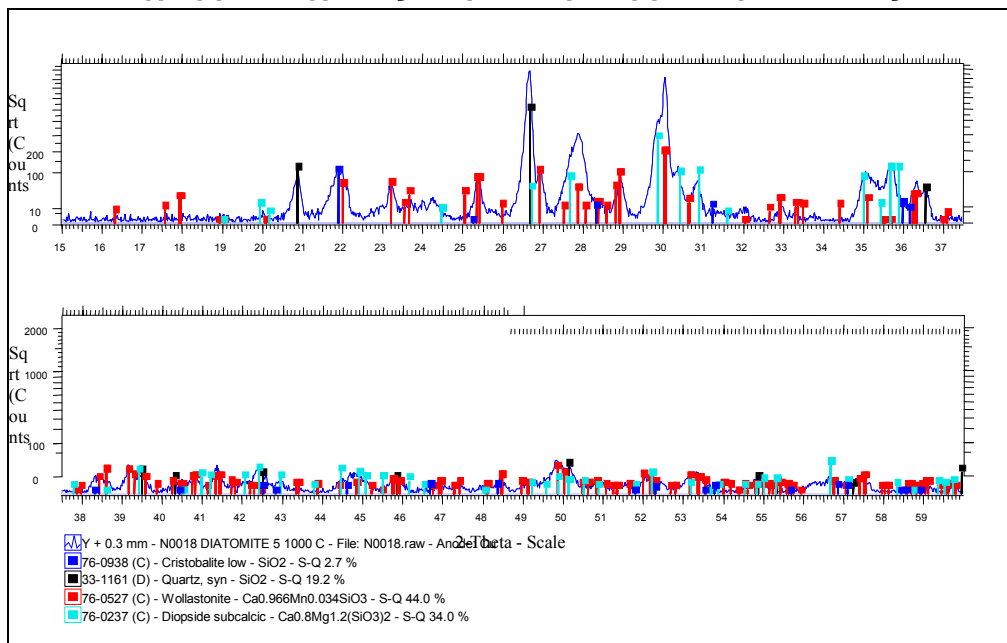


ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ.

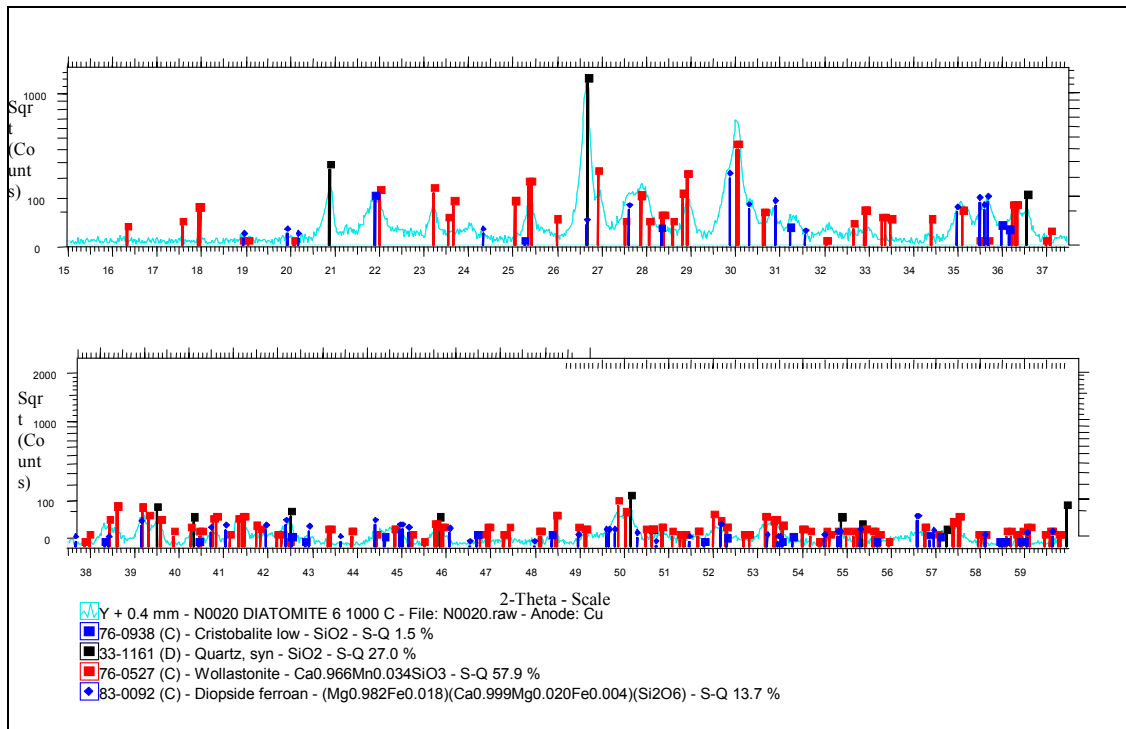
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ1 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C.



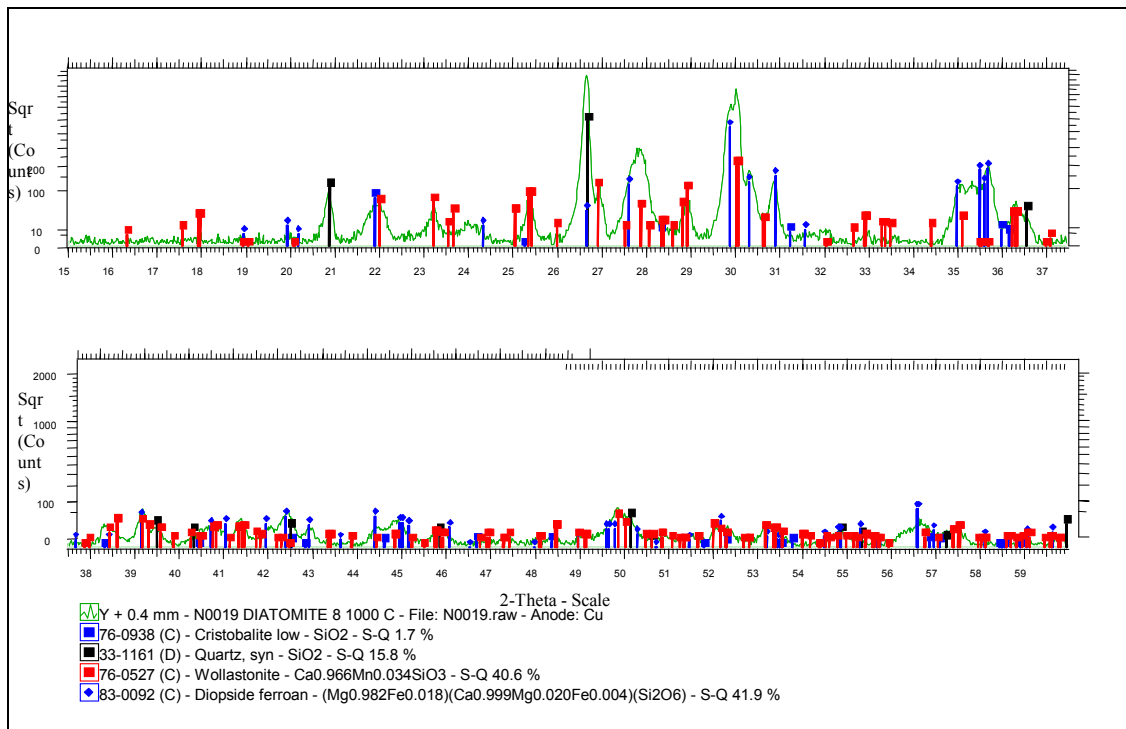
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ5 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C.



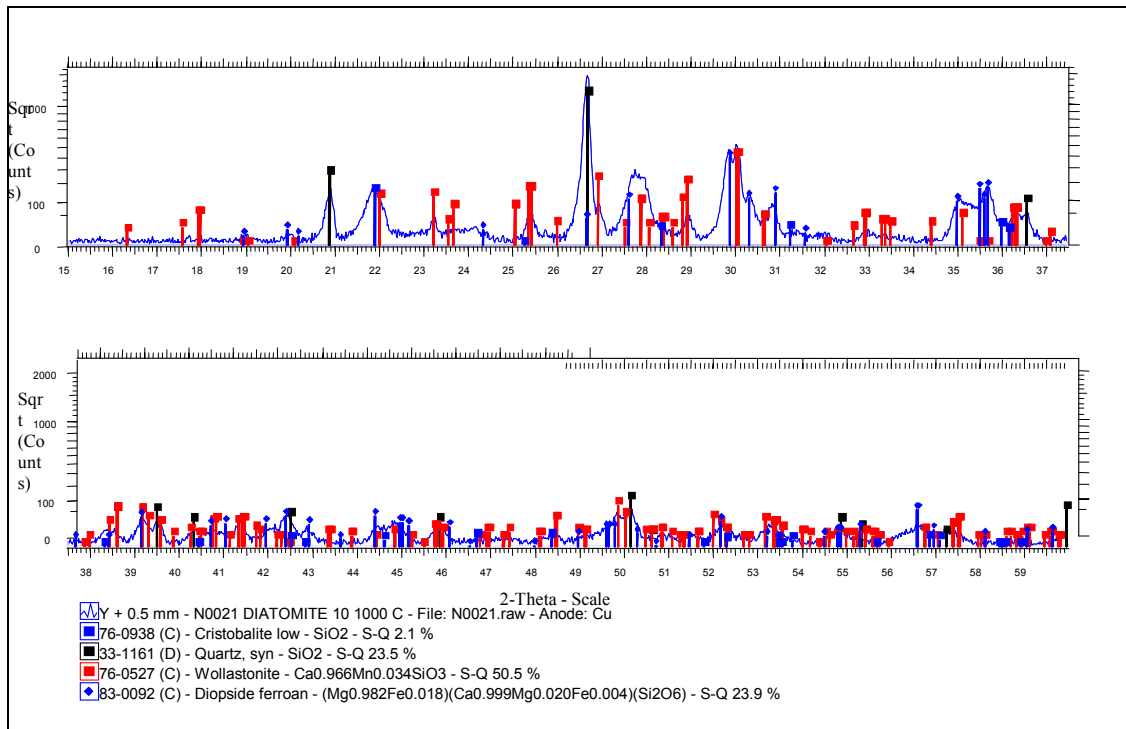
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ6 μετα την θέρμανση του στους 1000 °C.



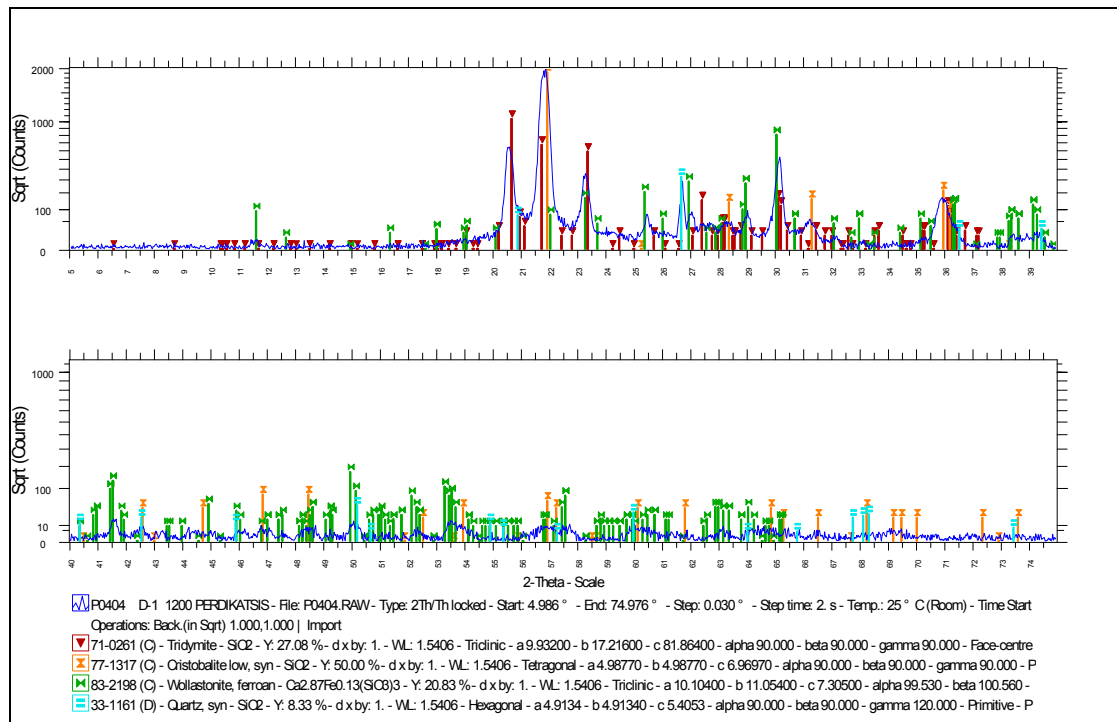
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ8 μετα την θέρμανση του στους 1000 °C.



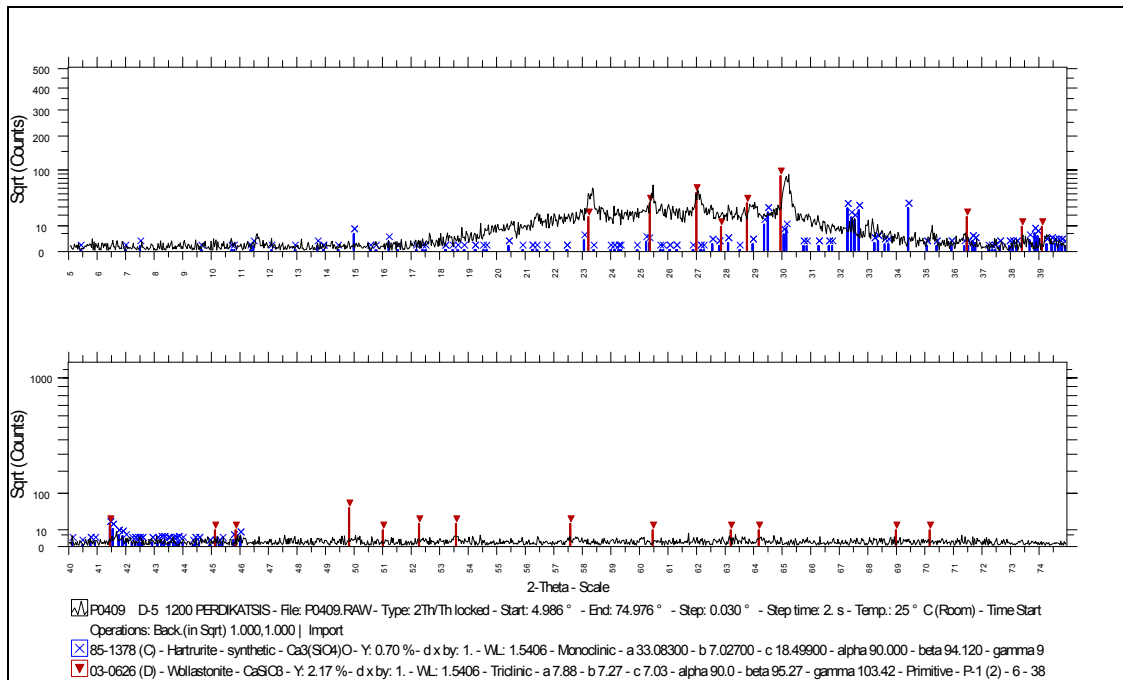
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ10 μετά την θέρμανση του στους 1000 °C,



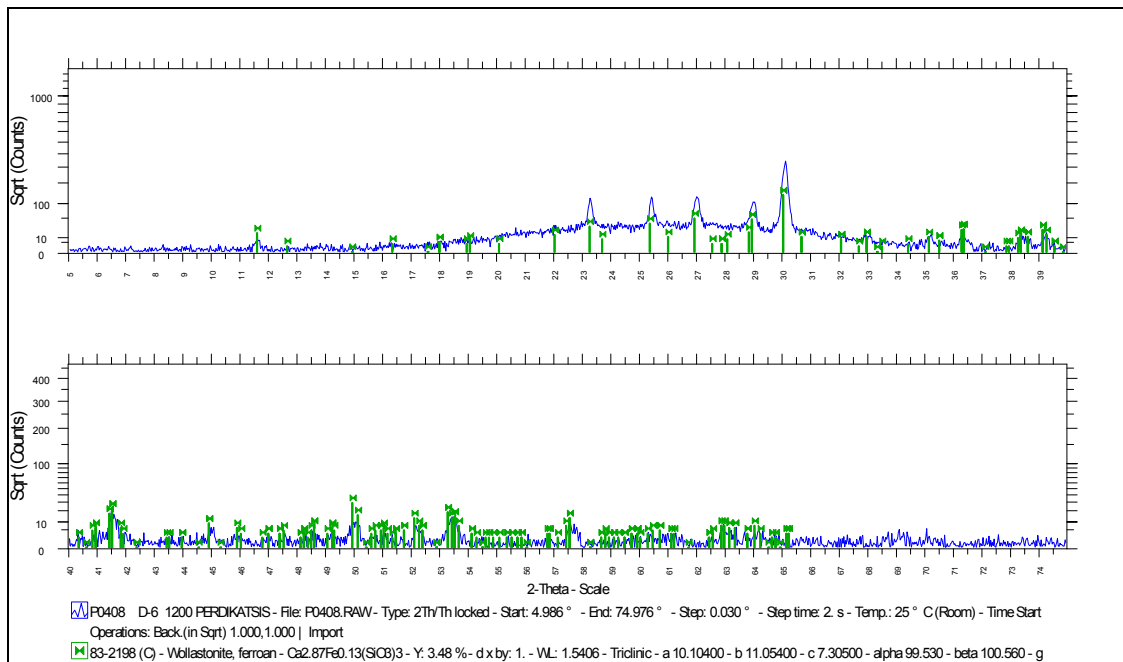
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ1 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C.



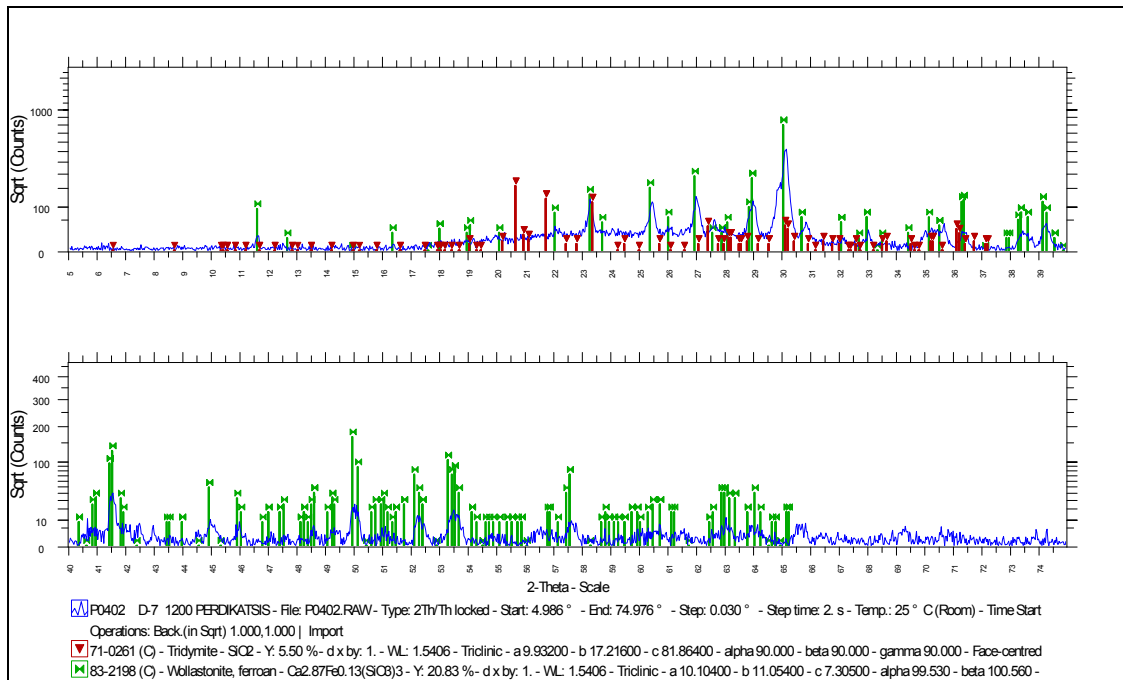
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ5 μετα την θέρμανση του στους 1200 °C.



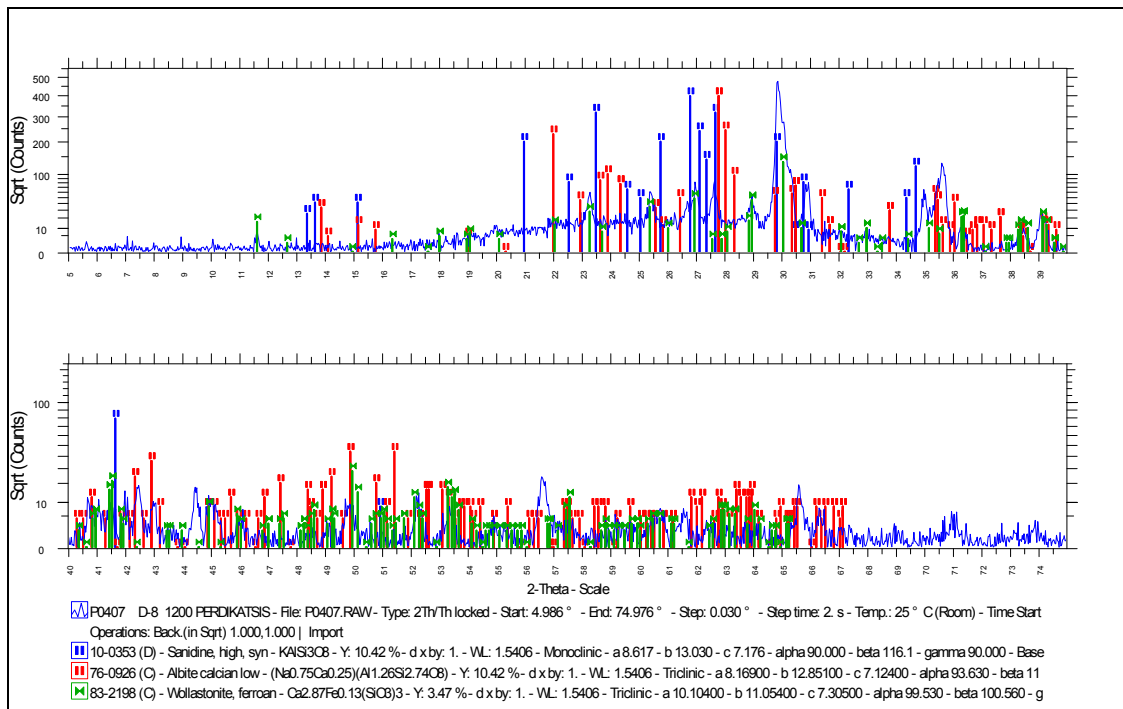
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ6 μετα την θέρμανση του στους 1200 °C.



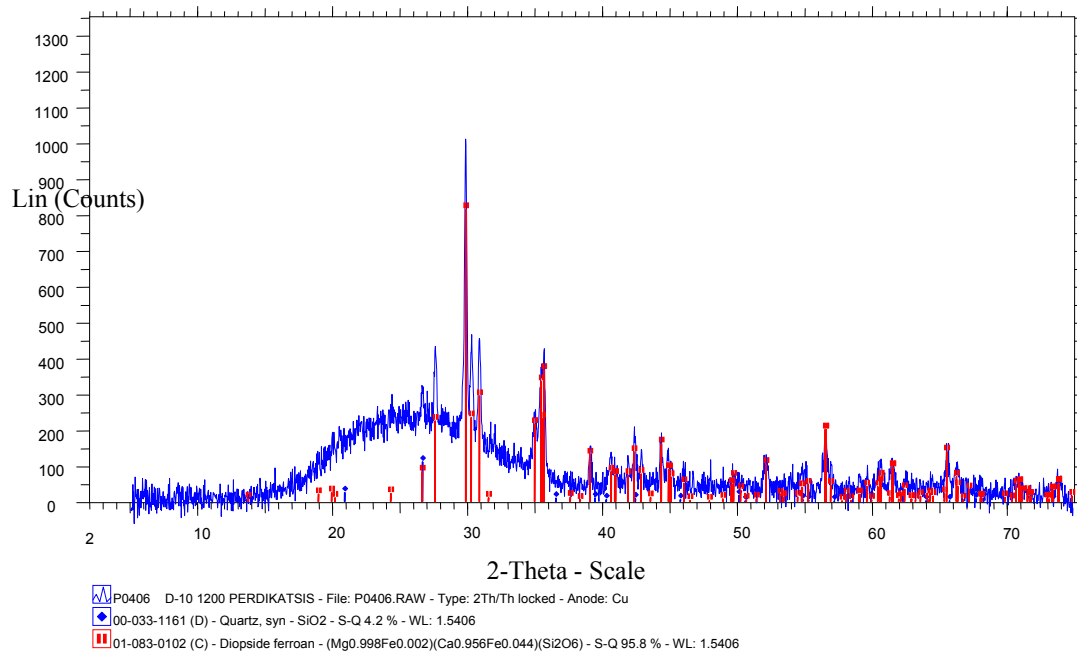
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ7 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C.



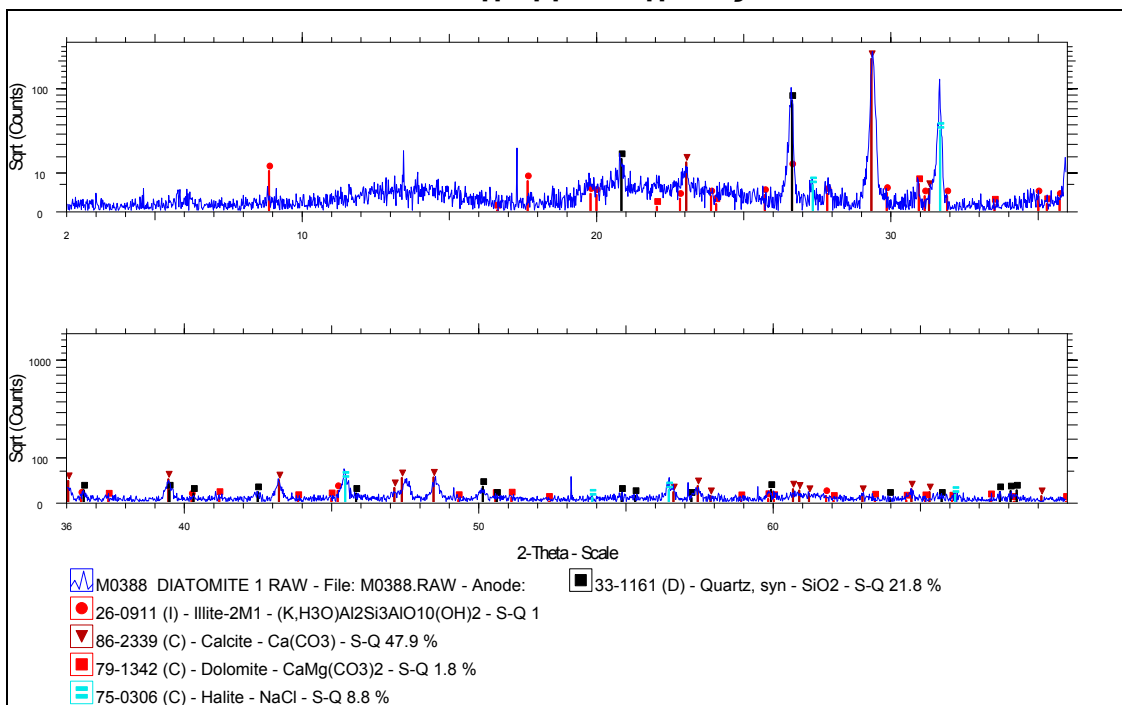
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ8 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C.



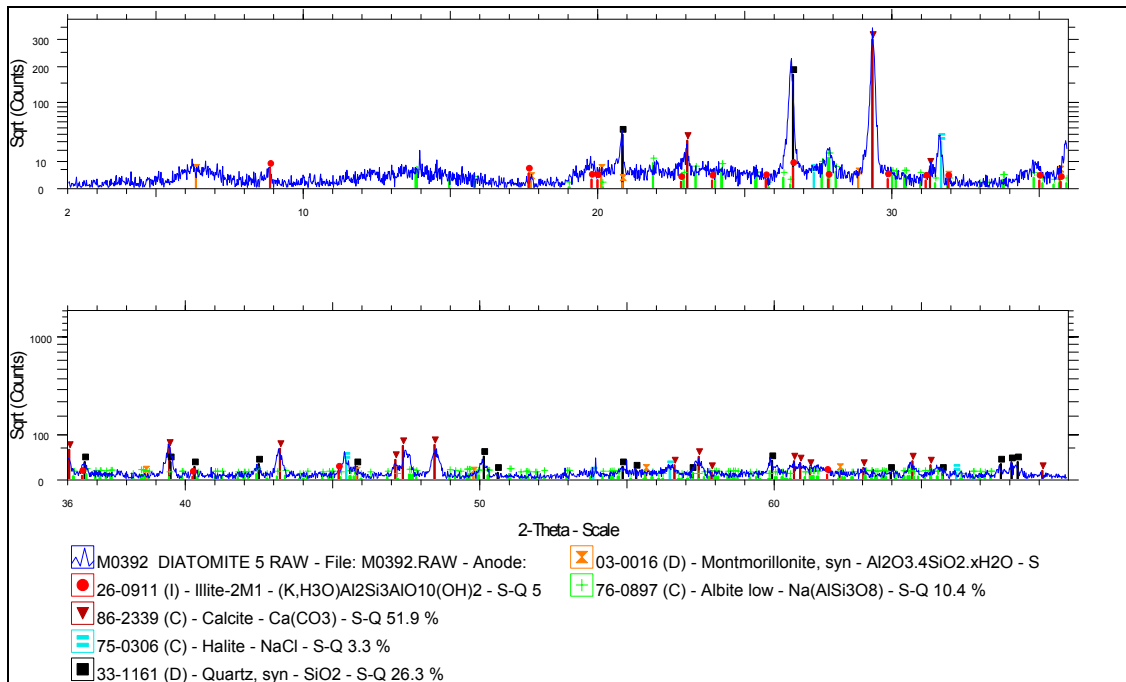
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ10 μετά την θέρμανση του στους 1200 °C.



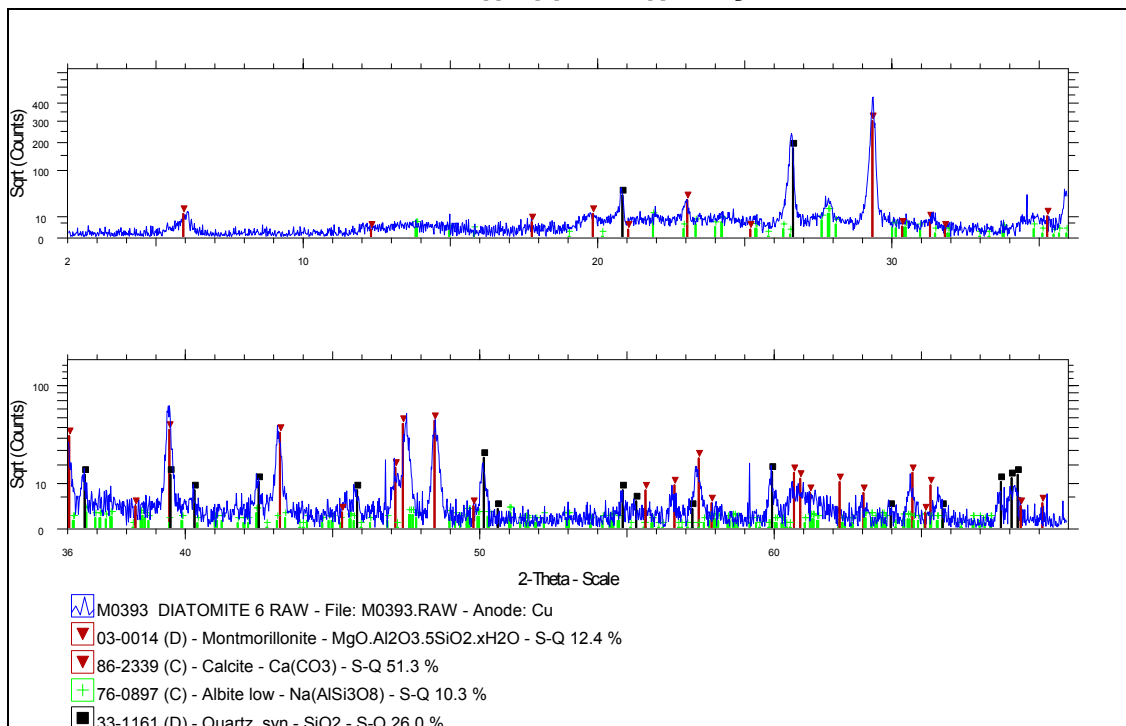
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ1.



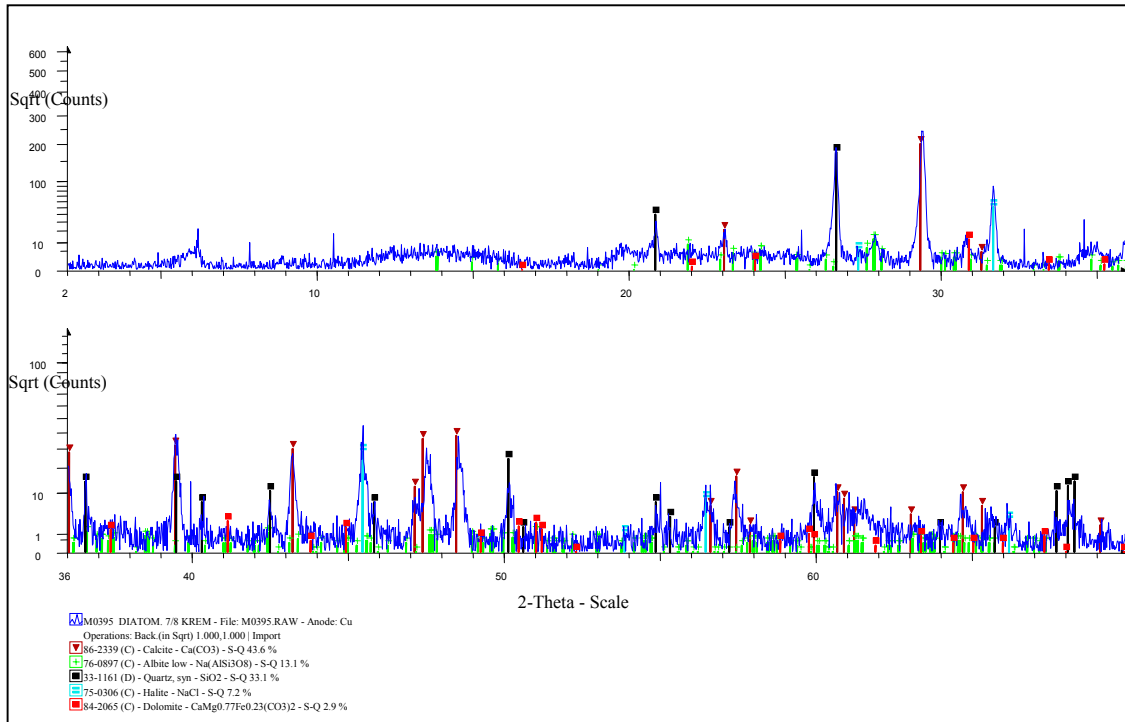
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ5.



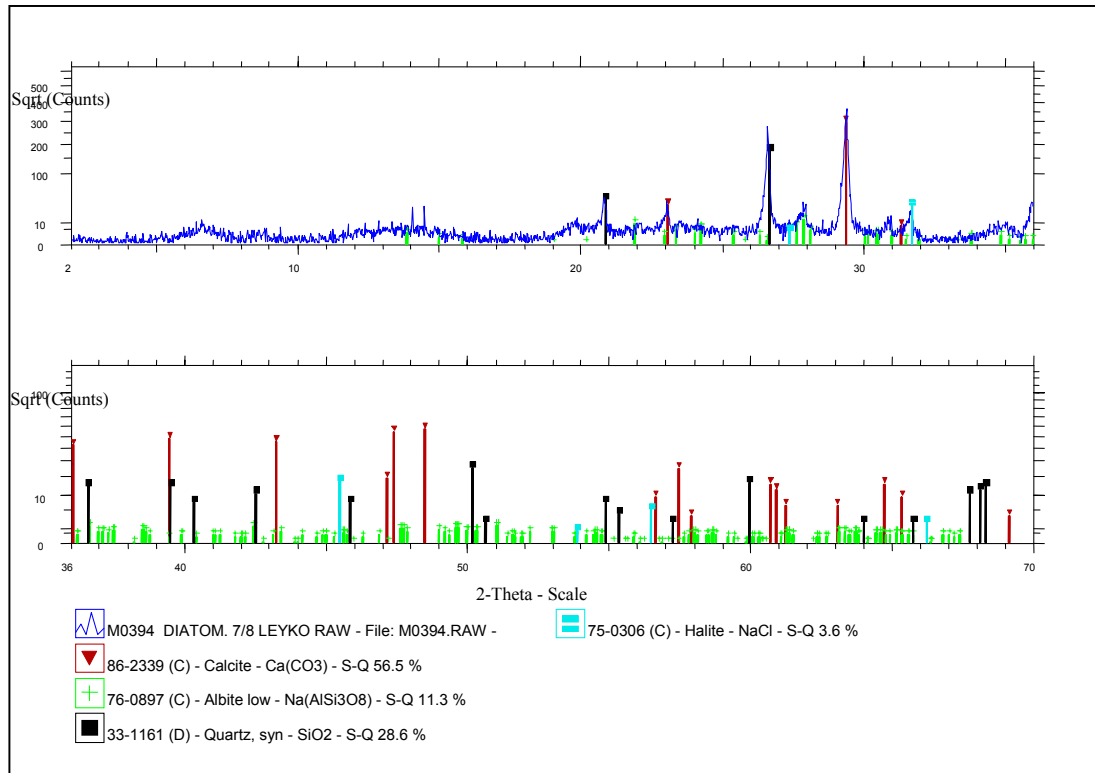
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ6.



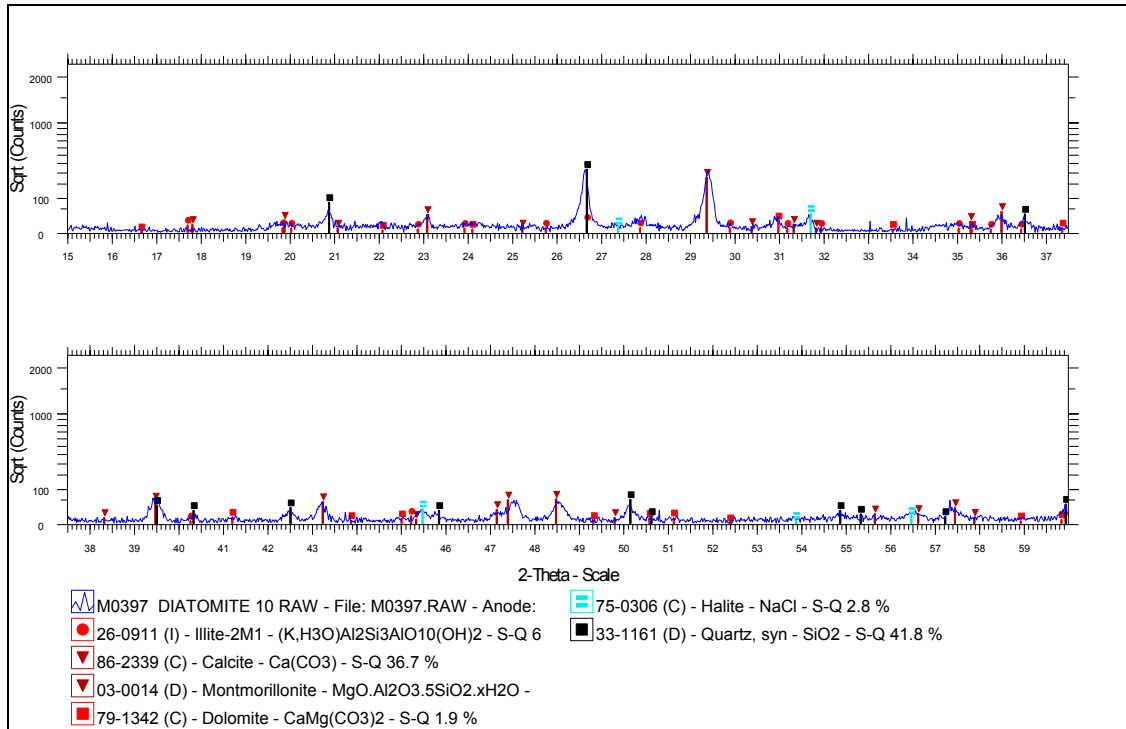
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ7.



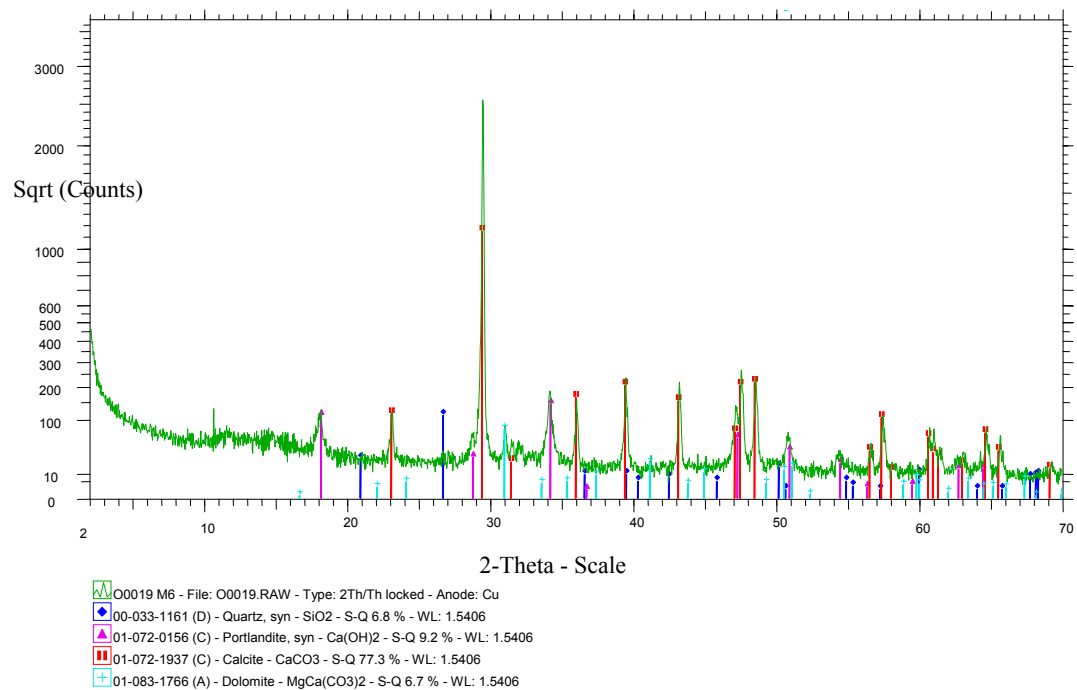
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ8.



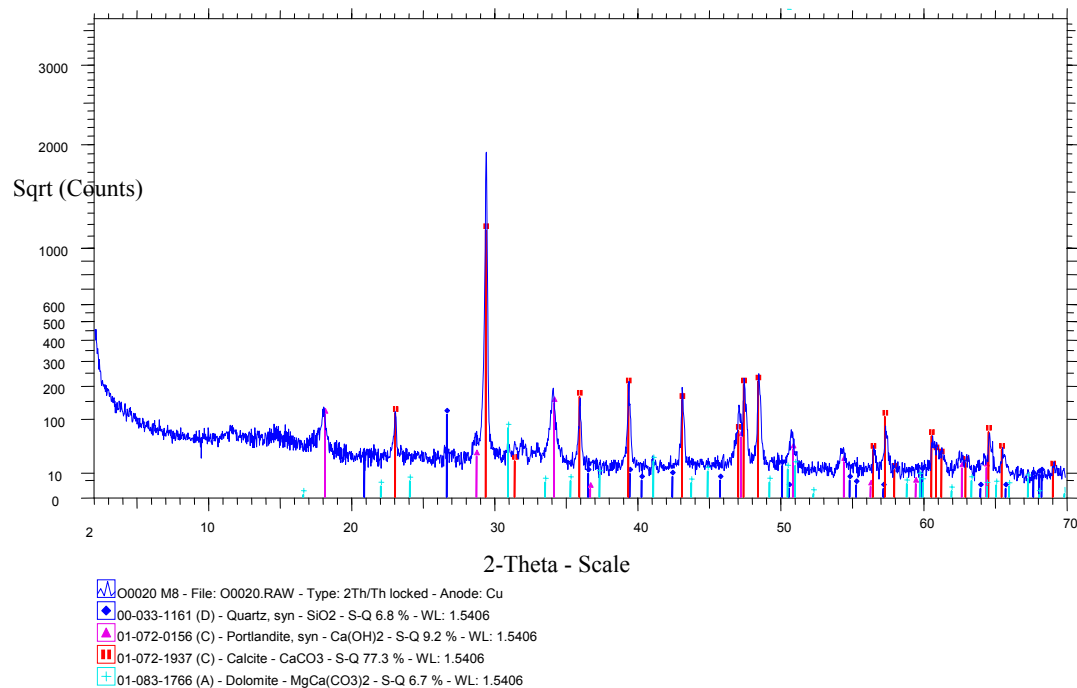
Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Δ10.



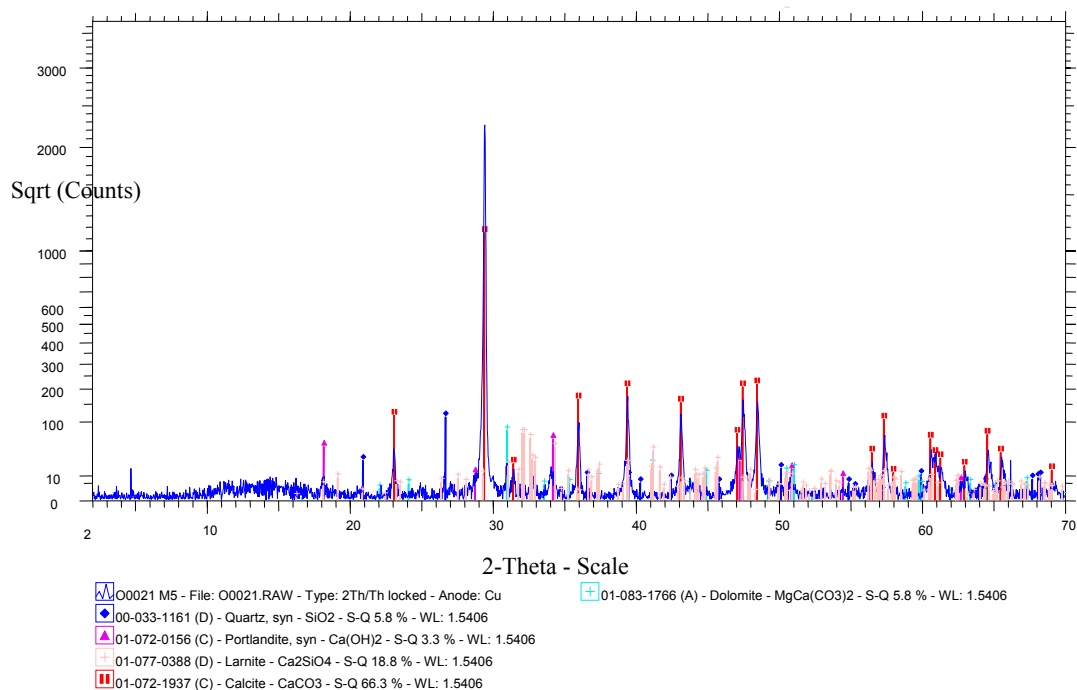
Ακτινοδιάγραμμα δοκιμίου μετά την θραύση δείγματος Γ4 μείγματος M9 900°C



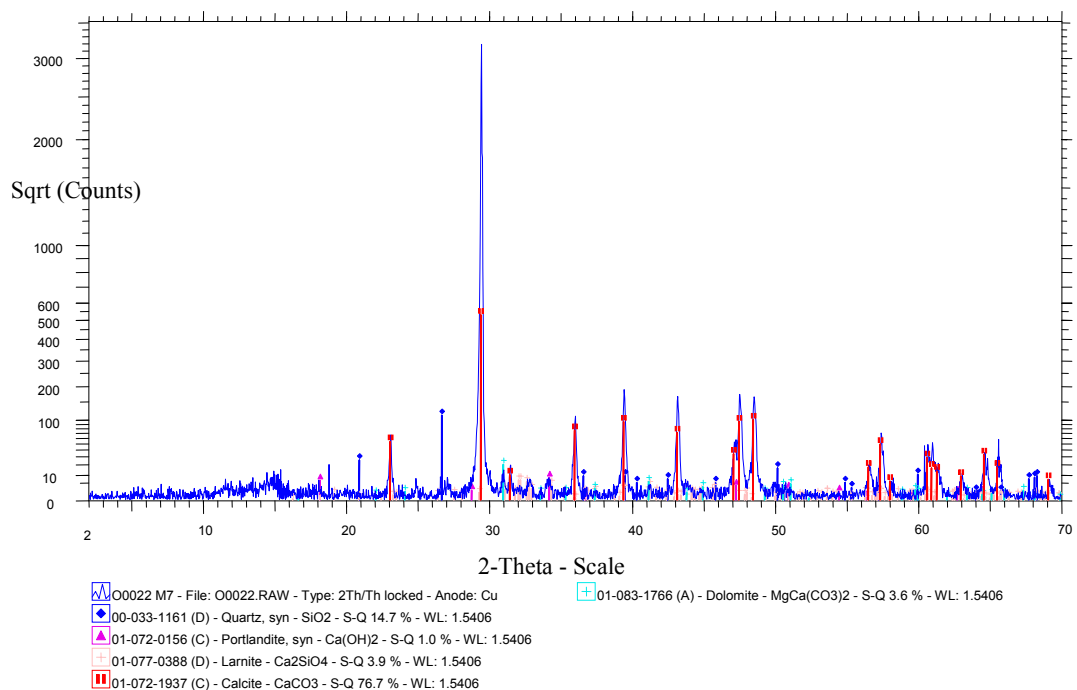
Ακτινοδιάγραμμα δοκιμίου μετά την θραύση δείγματος Γ4 μείγματος M8 900°C



Ακτινοδιάγραμμα δοκιμίου μετά την θραύση δείγματος Γ5 μείγματος M9 900°C

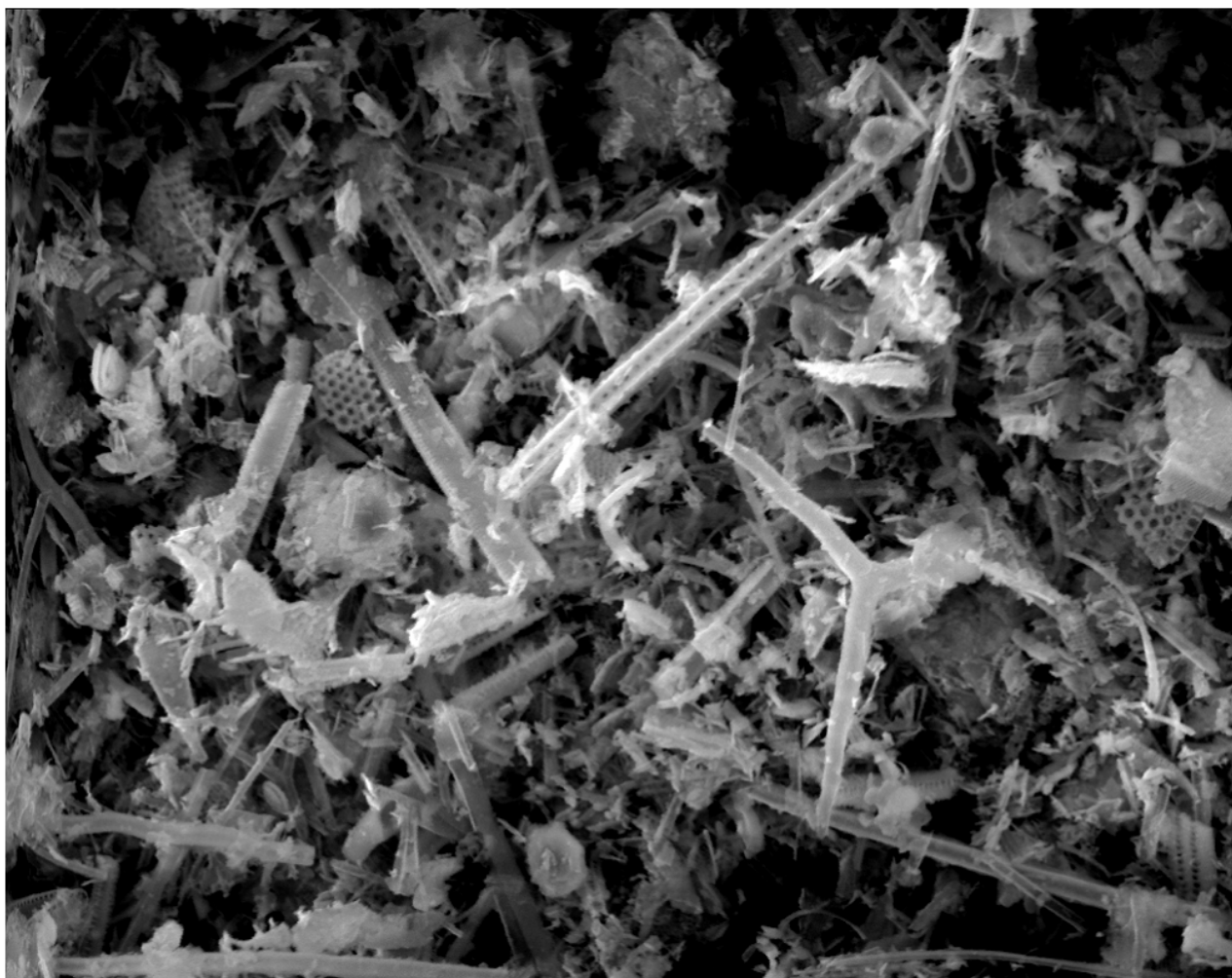


Ακτινοδιάγραμμα δοκιμίου μετά την θραύση δείγματος Γ5 μείγματος M8 900°C



Project: Project 1
Owner: Administrator
Site: Site of Interest 1

Sample: Sample 2
Type: Default
ID: diatomite



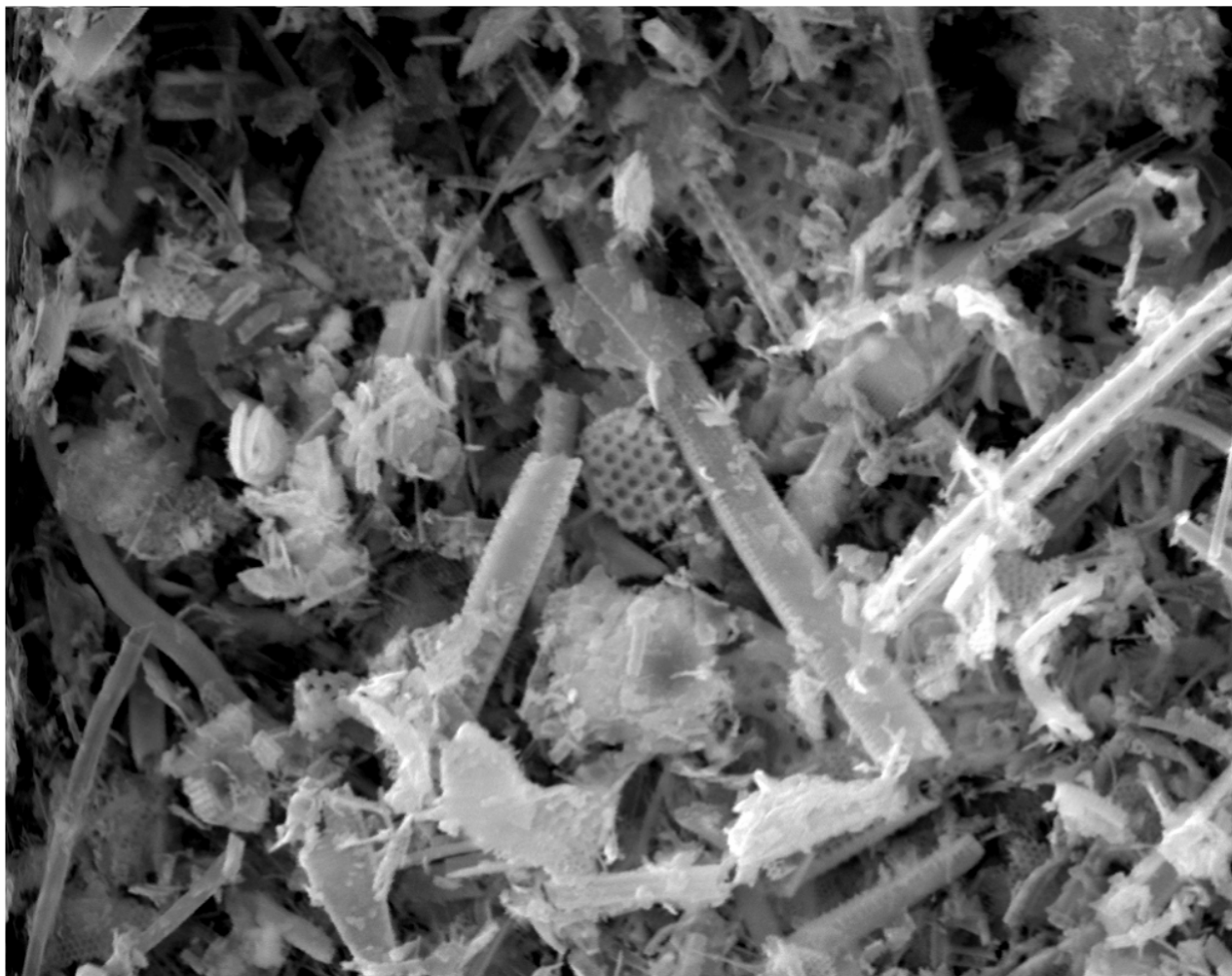
60µm

Electron Image 1

Comment:

Project: Project 1
Owner: Administrator
Site: Site of Interest 2

Sample: Sample 2
Type: Default
ID: diatomite



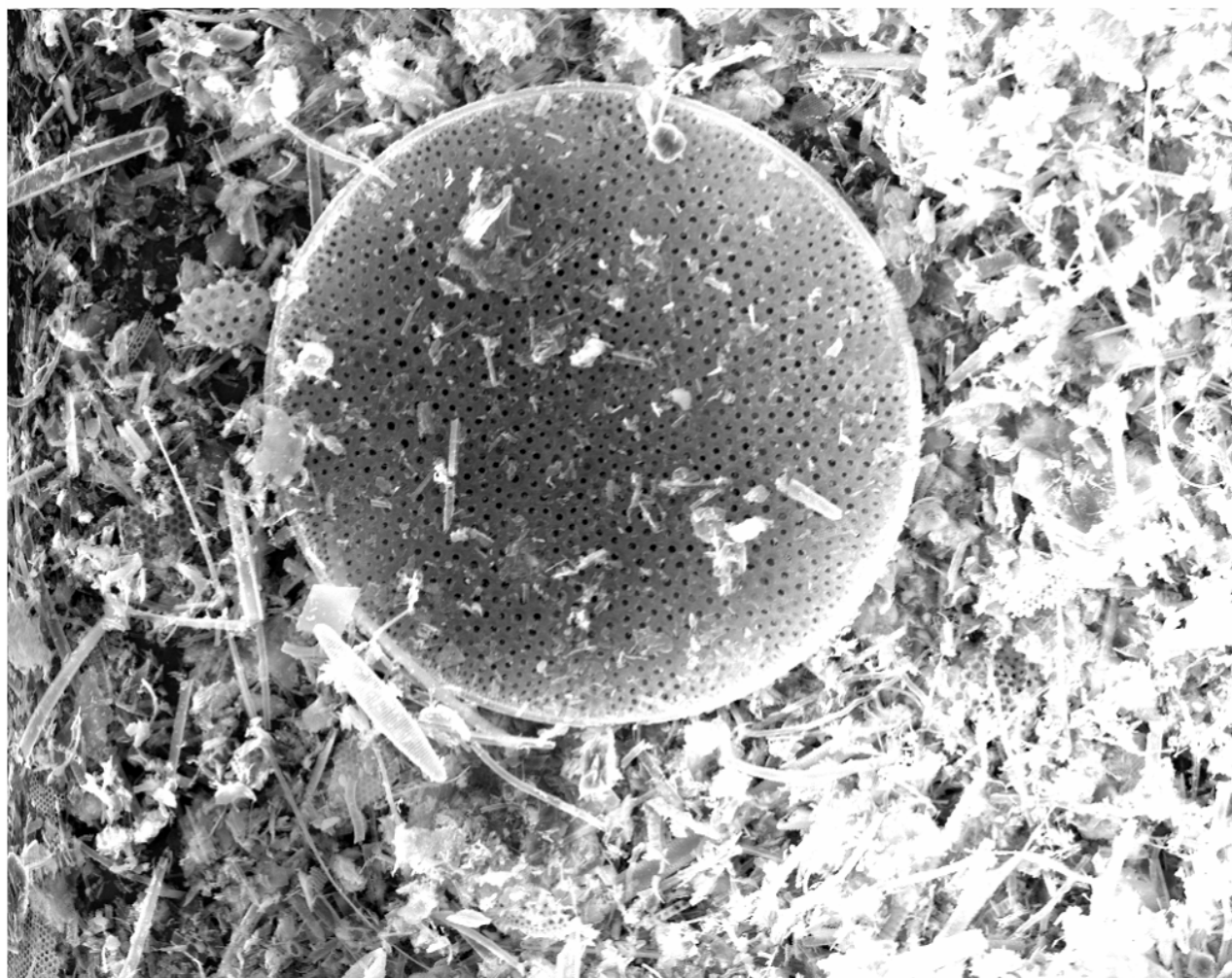
40µm

Electron Image 1

Comment: diatomaceous earth

Project: Project 1
Owner: Administrator
Site: Site of Interest 3

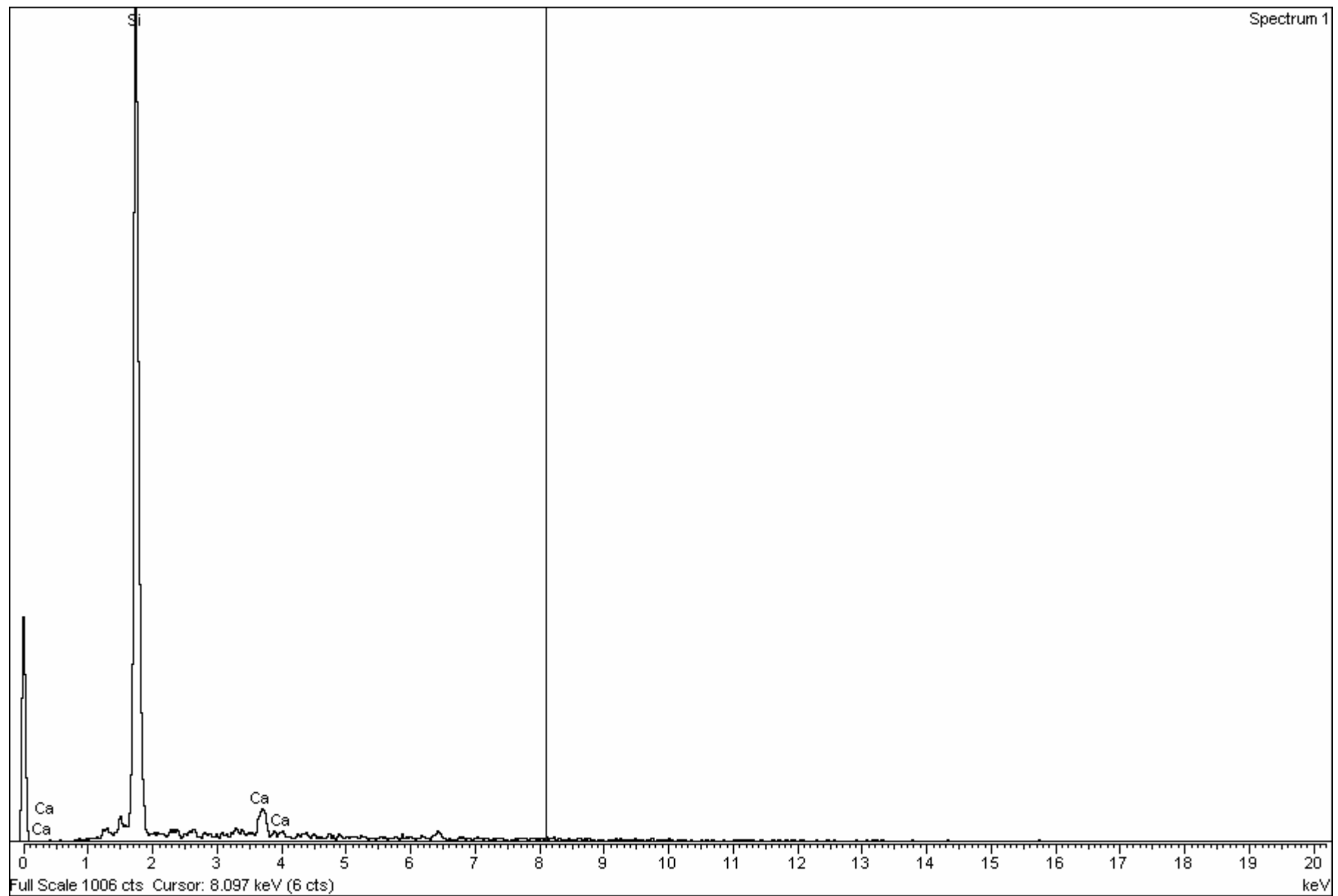
Sample: Sample 2
Type: Default
ID: diatomite



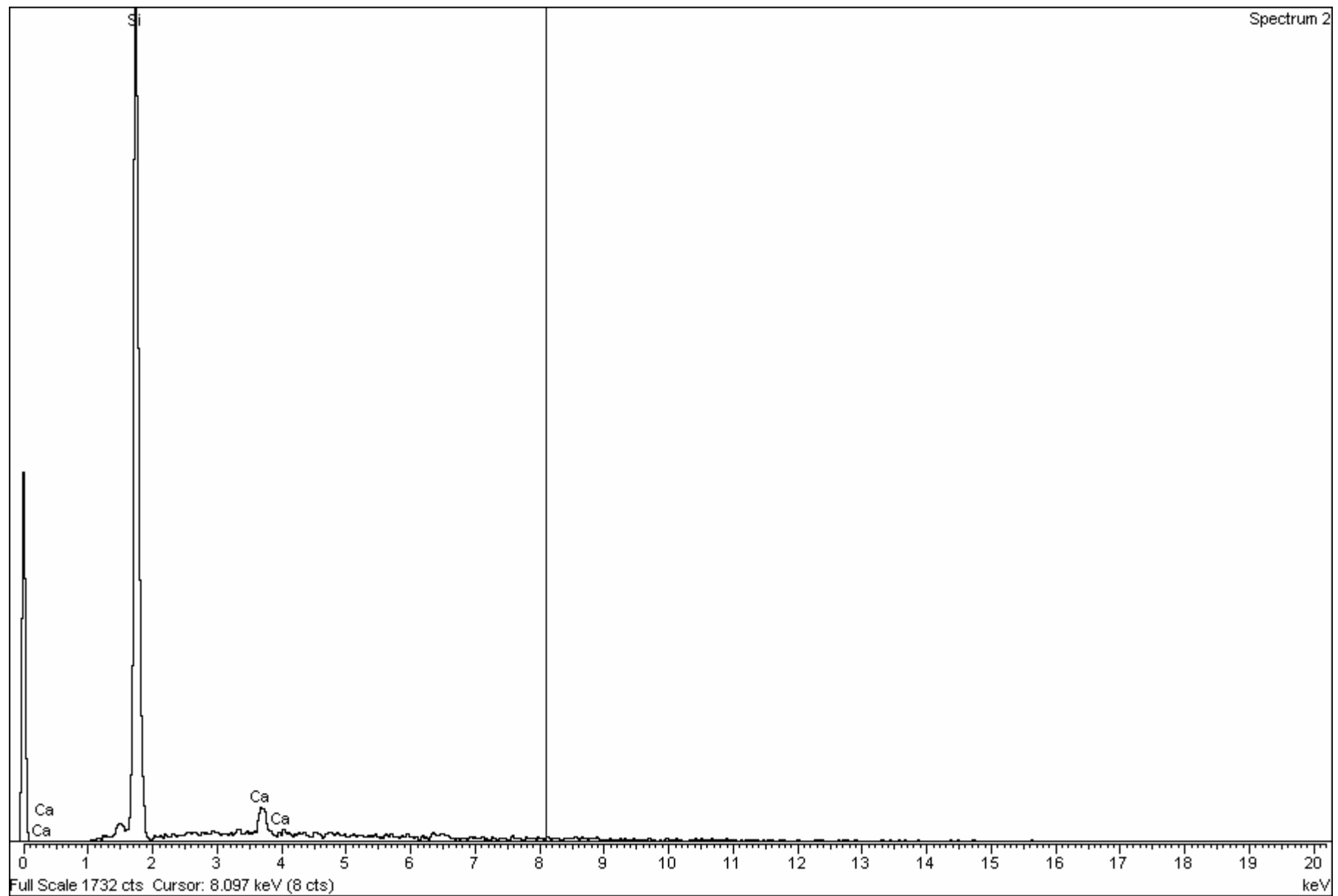
100µm

Electron Image 1

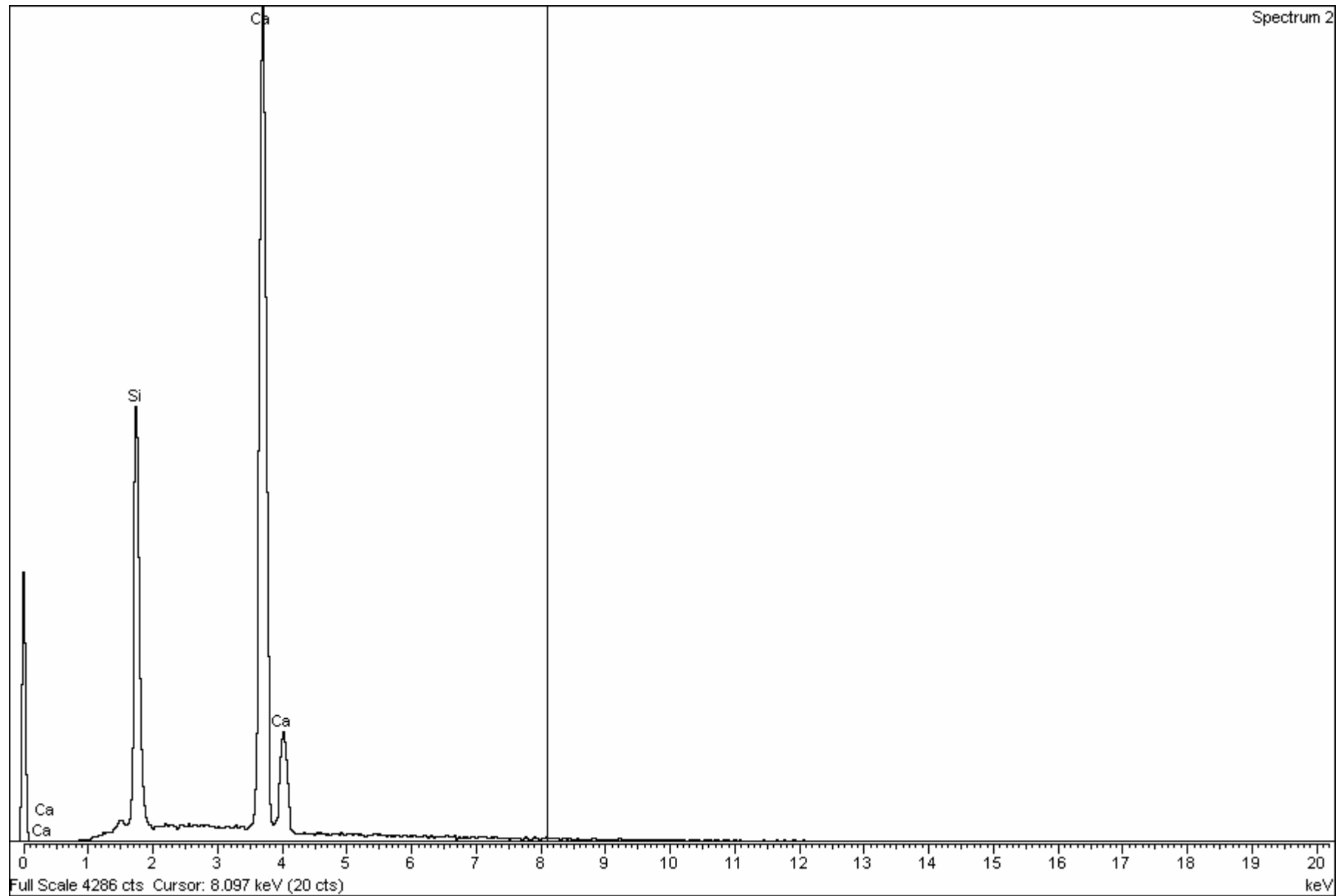
Comment:



Comment:



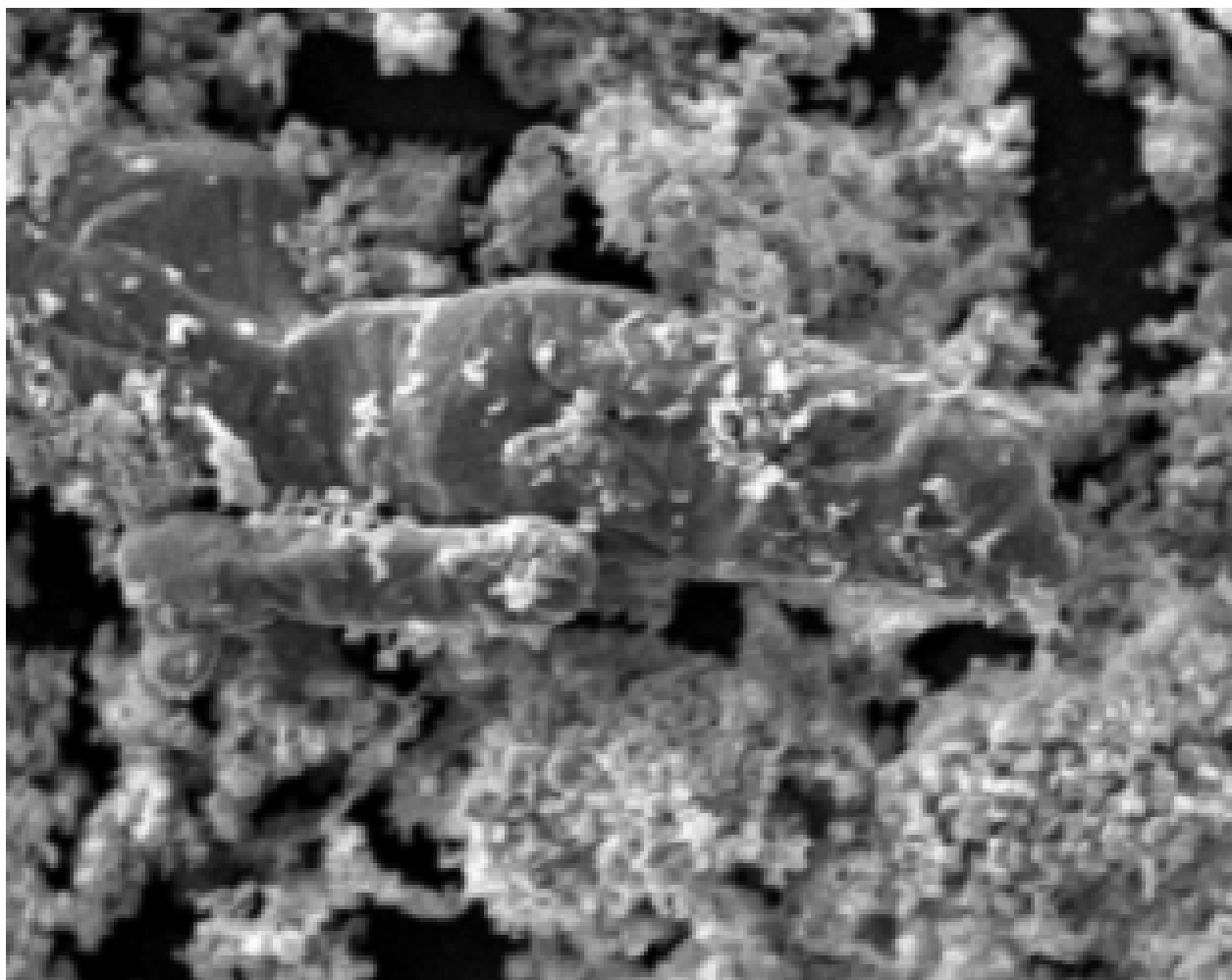
Comment:



Comment: Garazo 5, 900 C

Project: Project sifis
Owner: Administrator
Site: Site of Interest 1

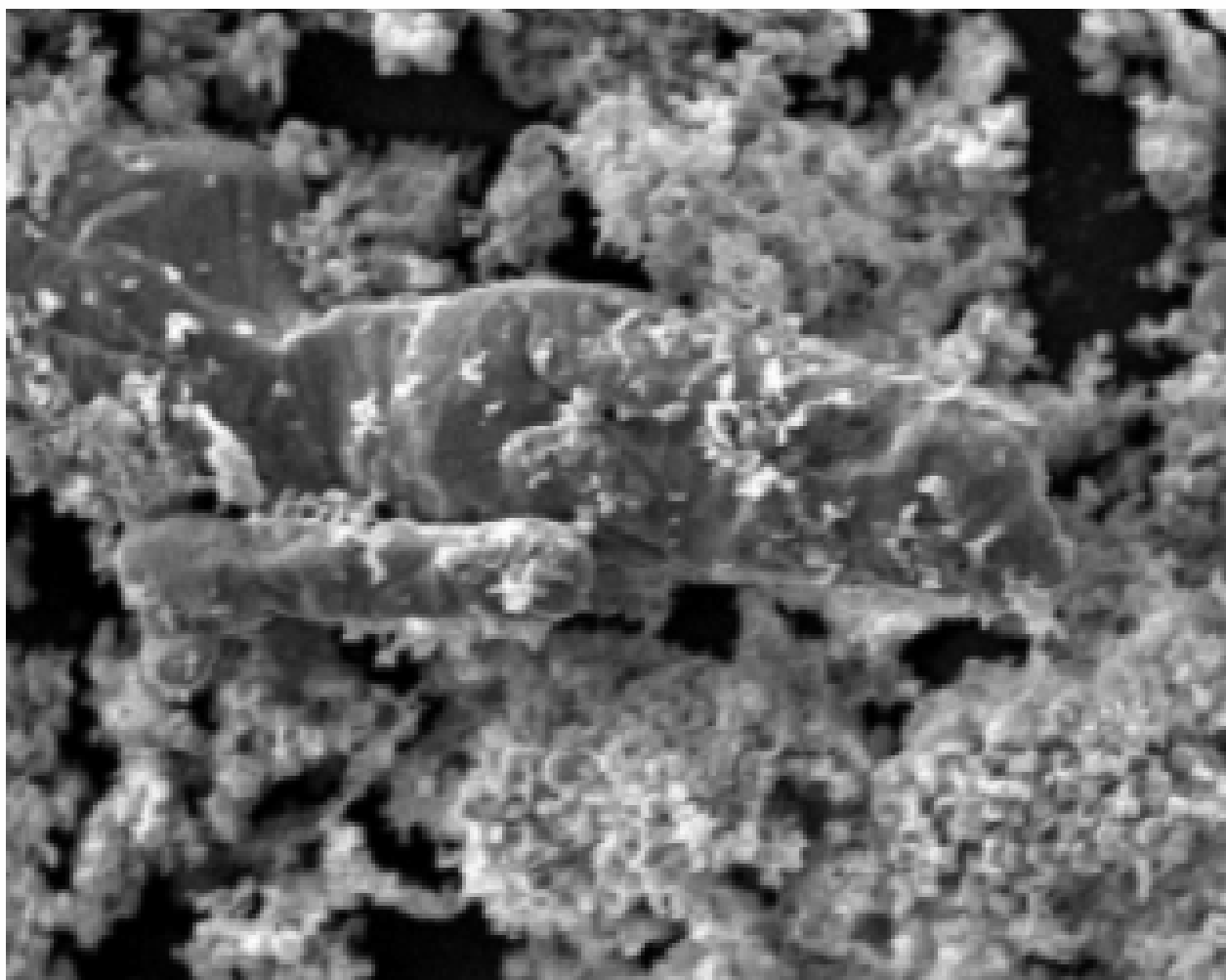
Sample: Sample 1
Type: Default
ID: Garazo 5 900 C



600µm

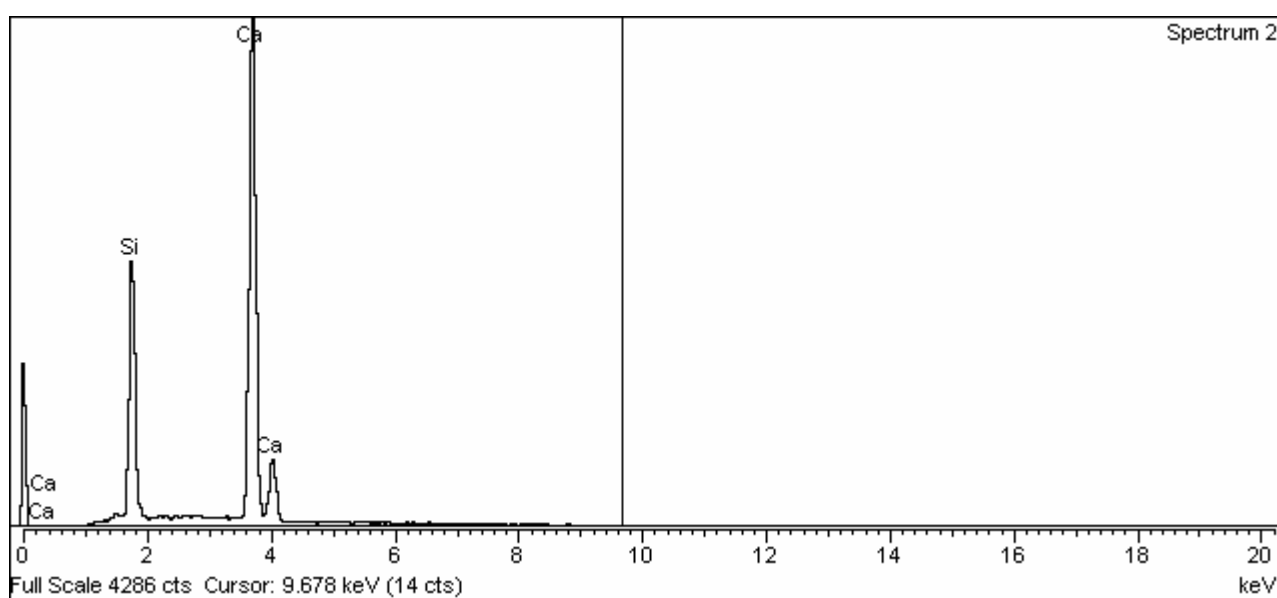
Electron Image 1

Comment: Garazo 5, 900 C



600µm

Electron Image 1



Comment:Garazo 5, 900 C

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης για τους ασβεστόλιθους

Δείγ μα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων+δείγ. 105°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 550°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1020°C(gr)
Γ1	18.7307	1.4785	20.2051	20.1898	19.5820
Γ2	11.5125	1.5802	13.0885	13.0707	12.4228
Γ3	17.2863	1.5857	18.8693	18.8591	18.1861
Γ4	14.6140	1.5588	16.1626	16.0940	15.5690
Γ5	18.4085	1.5786	19.9757	19.9155	19.4052
Γ6	17.2152	1.4985	18.7120	18.7034	18.0635

Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης για τους διατομίτες.

Δείγ μα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων+δείγ. 105°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 550°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1020°C(gr)
Δ1	18.7305	1.4270	20.1331	20.0265	19.9520
Δ5	17.2846	1.2640	18.5302	18.4310	18.3297
Δ6	17.2134	1.4774	18.6697	18.5910	18.4137
Δ7	18.4099	1.4004	19.7893	19.6458	19.5370
Δ8	14.6176	1.4950	16.0788	15.8625	15.7516
Δ10	11.4983	1.4943	12.9729	12.8566	12.7333

Πίνακας 7.1: Μετρήσεις κατά την απώλεια πύρωσης στα δείγματα διατομιτών καθώς και στα Γ4, Γ5

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων+δείγ. 105°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 550°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1020°C(gr)
Γ4	17.2110	2.9333	20.1344	20.0243	19.0081
Γ5	11.4960	2.9960	14.4803	14.3776	13.3921
Δ1	20.8602	3.0000	23.7918	23.5803	23.4229
Δ5	22.4253	3.0228	25.3968	25.1667	24.9103
Δ6	18.4081	3.0512	21.3957	21.2705	20.8926
Δ7	17.2837	3.0848	20.3190	20.0063	19.7695
Δ8	14.6154	3.0400	17.5468	17.1520	16.9285
Δ10	18.7299	3.0025	21.6666	21.4445	21.2038

Πίνακας 7.2: αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασία 900 °C.

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 900°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	11,5067	5,046	14,601	38,678
Γ5	17,2206	5,010	20,393	36,679
Δ1	17,2885	5,006	21,448	16,91
Δ5	22,4296	3,529	25,476	13,675
Δ6	20,8657	5,033	24,990	18,055
Δ7	18,4131	4,069	21,728	18,533
Δ8	14,6203	4,021	17,713	23,086
Δ10	18,7353	4,202	22,228	16,88

Πίνακας 7.3: αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασία 1000 °C.

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1000°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	14,623	5,004	17,682	38,869
Γ5	18,736	5,008	21,895	36,921
Δ1	20,868	4,550	24,779	14,044
Δ5	18,416	5,030	22,569	17,435
Δ6	22,431	5,021	26,529	18,383
Δ7	17,235	5,093	21,353	19,144
Δ8	11,512	5,137	15,426	23,808
Δ10	17,292	5,039	21,456	17,365

Πίνακας 7.4: αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασία 1200 °C.

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1200°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	22,433	5,153	25,592	38,696
Γ5	18,746	5,197	22,034	36,733
Δ1	20,870	4,492	24,753	13,557
Δ5	18,420	5,022	22,587	17,025
Δ6	20,042	5,207	24,302	18,187
Δ7	36,211	5,036	40,305	18,705
Δ8	17,390	5,137	21,346	22,99
Δ10	28,536	5,079	32,754	16,952

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης σε θερμοκρασίες 800 °C

Δείγμα	Βάρος χωνευτ. 19°C(gr)	Βάρος δείγ. 19°C(gr)	Βάρος χων.+δείγ. 1200°C(gr)	απώλεια πύρωσης %
Γ4	16,635	5,083	19,767	38,383
Γ5	17,854	5,052	21,081	36,124
Γ1	13,826	5,137	16,818	41,756
Γ2	20,876	5,106	23,875	41,265

Πίνακας αποτελεσμάτων απο τις μετρήσεις δοκιμών

Δείγματα	Μείγματα	Διάμετρος (cm)	Μέση διάμετρος (cm)	Υψος (cm)	Μέσο ύψος (cm)
Γ4	M9 1:4	(5,86), (5,9), (5,84)	5,87	(11,18) (11,17) (11,17)	11,17
Γ5	M9 1:4	(5,84), (5,84), (5,81)	5,83	(10,65) (10,66) (10,63)	10,65
Γ4	M8 1:3	(5,85), (5,82), (5,84)	5,84	(10,49) (10,5) (10,5)	10,5

Πίνακας αποτελεσμάτων από την μονοαξονική θλίψη. (δείγμα Γ4. μείγμα M8)

Μετατόπιση(mm)	Δύναμη(kN)	E	σ (Mpa)	σ1 (Mpa)
0	0	0	0	0
4.577	0.252	0,435905	0,094049	0,120326
16.784	2.243	1,598476	0,837894	1,071996
19.836	2.533	1,889143	0,946193	1,210553
27.466	2.914	2,61581	1,088692	1,392866
39.673	3.334	3,778381	1,245441	1,593409
48.828	3.708	4,650286	1,38509	1,772075
61.035	4.211	5,812857	1,573189	2,012727
71.716	4.723	6,830095	1,764137	2,257026
76.294	5.394	7,266095	2,014935	2,577895
88.501	6.050	8,428667	2,260034	2,891472
94.604	6.790	9,009905	2,536482	3,245158
102.234	7.507	9,736571	2,80438	3,587905
106.811	8.194	10,17248	3,060878	3,916067
114.441	9.018	10,89914	3,368676	4,309862
117.492	10.101	11,18971	3,773373	4,827629
125.122	10.826	11,91638	4,044121	5,174022
125.122	11.673	11,91638	4,360468	5,578755
126.648	12.390	12,06171	4,628366	5,921502
134.277	13.206	12,78829	4,933314	6,31165
135.803	14.084	12,93362	5,261062	6,730969

135.803	14.709	12,93362	5,49476	7,02996
149.536	15.495	14,24152	5,788308	7,405524
161.743	16.144	15,4041	6,030556	7,715454
164.795	16.884	15,69476	6,307004	8,069141
173.950	18.082	16,56667	6,754451	8,641601
181.579	18.578	17,29324	6,9397	8,878607
187.683	19.173	17,87457	7,161998	9,163014
204.468	19.859	19,47314	7,418496	9,491176
209.045	20.287	19,90905	7,578095	9,695365
212.097	20.905	20,19971	7,808943	9,990711
222.778	21.263	21,21695	7,942892	10,16208
228.882	21.973	21,79829	8,207941	10,50119
238.037	22.362	22,67019	8,35329	10,68714
250.244	22.751	23,83276	8,498638	10,8731
259.399	23.170	24,70467	8,655387	11,07365
271.606	23.582	25,86724	8,809286	11,27054
274.658	23.949	26,1579	8,946085	11,44556
280.762	24.315	26,73924	9,082884	11,62058
286.865	24.521	27,32048	9,159833	11,71903
297.546	24.910	28,33771	9,305183	11,90499
308.227	25.429	29,35495	9,498981	12,15293
305.176	25.673	29,06438	9,59018	12,26961
309.753	25.955	29,50029	9,69563	12,40453
315.857	26.131	30,08162	9,761179	12,48839
320.434	26.390	30,51752	9,858078	12,61236
320.434	26.581	30,51752	9,929328	12,70352
325.012	26.711	30,95352	9,977778	12,7655
334.167	26.878	31,82543	10,04048	12,84572
349.426	27.008	33,27867	10,08893	12,90771
358.581	27.130	34,15057	10,13453	12,96605
367.737	27.908	35,02257	10,42522	13,33796
375.366	27.283	35,74914	10,19153	13,03897
386.047	27.489	36,76638	10,26848	13,13742
395.202	27.687	37,63829	10,34257	13,23222
392.151	27.588	37,34771	10,30553	13,18482
398.254	27.603	37,92895	10,31123	13,19211
402.832	27.573	38,36495	10,29983	13,17753

411.987	27.519	39,23686	10,27988	13,15201
617.981	27.527	58,85533	10,28273	13,15565
633.240	27.023	60,30857	10,09463	12,915
648.498	27.245	61,76171	10,17728	13,02074
662.231	27.046	63,06962	10,10318	12,92594
663.757	26.878	63,21495	10,04048	12,84572
662.231	26.550	63,06962	9,917928	12,68893
662.231	26.184	63,06962	9,781129	12,51391
666.809	27.397	63,50562	10,23428	13,09367
680.542	25.490	64,81352	9,521781	12,1821
688.171	24.681	65,5401	9,219683	11,7956
709.533	24.155	67,57457	9,023035	11,54401
711.059	23.598	67,7199	8,814986	11,27784
712.585	23.109	67,86524	8,632587	11,04448
711.059	22.560	67,7199	8,427389	10,78195
714.111	23.430	68,01057	8,752287	11,19762
721.741	21.996	68,73724	8,21649	10,51212
741.577	21.606	70,62638	8,071142	10,32617
753.784	21.294	71,78895	7,954292	10,17667
759.887	21.027	72,37019	7,854543	10,04905
756.836	20.798	72,07962	7,769044	9,939664
758.362	20.576	72,22495	7,686394	9,833923
770.569	20.470	73,38752	7,646495	9,782875
782.776	20.195	74,5501	7,543895	9,651611
802.612	20.073	76,43924	7,498295	9,593271

Πίνακας αποτελεσμάτων από την μονοαξονική θλίψη. (δείγμα Γ4 μείγμα M9)

Μετατόπιση(mm)	Δύναμη(kN)	ϵ	Σ	σ_1
0	0	0	0	0
9.155	0.175	0,819386	0,065088	0,083273
16.784	0.275	1,502193	0,101876	0,13034
28.991	0.549	2,594737	0,203752	0,260679
35.095	0.816	3,141054	0,302799	0,387399
36.621	4.265	3,277634	1,581911	2,023886
39.672	3.136	3,550703	1,163086	1,488045
51.879	3.258	4,643247	1,208365	1,545974
62.561	5.699	5,599302	2,113931	2,704549
73.242	4.471	6,555267	1,658318	2,121641
76.293	4.829	6,828336	1,791323	2,291807
85.449	5.478	7,647812	2,031864	2,599553
99.182	6.088	8,876935	2,258255	2,889197
97.656	6.760	8,740356	2,507286	3,207805
102.233	7.370	9,150004	2,733678	3,497449
109.863	8.049	9,832901	2,985538	3,819678
102.233	8.789	9,150004	3,260038	4,170871
115.966	9.422	10,37913	3,494919	4,471377
119.018	10.033	10,65229	3,72131	4,76102
119.018	11.177	10,65229	4,145795	5,304103
131.225	11.719	11,74483	4,346717	5,561162
134.277	12.527	12,01799	4,646686	5,94494
148.010	13.268	13,24711	4,921186	6,296133
163.269	13.832	14,61282	5,130598	6,564054
173.950	14.725	15,56878	5,461695	6,987658
183.105	15.892	16,38817	5,894669	7,541601
183.105	15.892	16,38817	5,894669	7,541601
187.683	18.448	16,79791	6,842684	8,754485
192.260	17.044	17,20755	6,321983	8,088304
199.890	17.654	17,89045	6,548375	8,377948
204.467	18.692	18,3001	6,93324	8,870343
234.985	19.112	21,0315	7,088885	9,069473
254.821	19.699	22,80686	7,306786	9,348255

267.028	19.936	23,8994	7,394513	9,460492
268.554	20.531	24,03598	7,615245	9,742895
268.554	20.905	24,03598	7,75391	9,920302
268.554	21.187	24,03598	7,858616	10,05426
277.709	21.568	24,85537	8,000111	10,23529
291.442	21.935	26,08449	8,135945	10,40908
305.175	22.072	27,31361	8,186884	10,47425
317.382	22.743	28,40616	8,435914	10,79285
318.908	22.987	28,54274	8,526471	10,90871
315.856	23.270	28,26958	8,631177	11,04267
317.382	23.117	28,40616	8,574579	10,97026
329.589	24.193	29,4987	8,973594	11,48076
338.745	23.445	30,31818	8,696264	11,12594
350.952	23.483	31,41072	8,710414	11,14405
341.796	23.636	30,59125	8,767012	11,21646
355.529	23.705	31,82037	8,792481	11,24904
355.529	23.674	31,82037	8,781161	11,23456
376.892	23.750	33,73239	8,80946	11,27077
386.047	23.819	34,55178	8,834929	11,30335
378.417	23.705	33,86888	8,792481	11,24904
378.417	23.796	33,86888	8,82644	11,29249
396.728	23.705	35,50774	8,792481	11,24904
418.090	23.720	37,41967	8,798141	11,25628
418.090	23.796	37,41967	8,82644	11,29249
410.461	23.582	36,73687	8,747203	11,19111
427.246	23.506	38,23915	8,718904	11,15491
445.556	23.399	39,87792	8,679285	11,10422
456.237	22.797	40,83389	8,455723	10,8182
444.030	23.216	39,74134	8,611368	11,01733
447.082	22.942	40,0145	8,509491	10,88699
465.393	22.903	41,65336	8,495342	10,86889
480.651	22.697	43,01897	8,418935	10,77113
476.074	22.469	42,60933	8,334038	10,66251
482.177	22.278	43,15555	8,263291	10,572
505.065	21.950	45,20406	8,141605	10,41632
508.117	21.751	45,47722	8,068028	10,32218
502.014	21.675	44,93099	8,039729	10,28598

514.221	21.492	46,02354	7,971812	10,19908
524.902	21.263	46,9795	7,886915	10,09047
524.902	21.019	46,9795	7,796358	9,97461
524.902	20.821	46,9795	7,722781	9,880476
538.635	20.912	48,20863	7,75674	9,923922
546.264	20.439	48,89143	7,581286	9,699448
537.109	20.325	48,07205	7,538838	9,64514
559.997	20.134	50,12056	7,468091	9,554626
572.204	19.913	51,2131	7,386023	9,44963
563.049	19.798	50,39372	7,343575	9,395322
575.256	19.592	51,48626	7,267168	9,297568
599.670	19.363	53,67135	7,182271	9,188951
590.515	19.348	52,85196	7,176611	9,18171
592.041	18.730	52,98854	6,94739	8,888445
622.558	18.860	55,71986	6,995498	8,949995
622.558	19.203	55,71986	7,122843	9,11292
625.610	18.471	55,99302	6,851174	8,765347
650.024	17.769	58,17811	6,590823	8,432256
637.817	17.487	57,08556	6,486117	8,298296
646.972	17.273	57,90495	6,40688	8,196921
671.386	17.067	60,09004	6,330473	8,099166
659.179	16.754	58,99749	6,214447	7,950724
675.964	16.632	60,49978	6,169169	7,892795
689.697	16.319	61,7289	6,053143	7,744352
672.912	16.136	60,22662	5,985226	7,657459
708.007	15.953	63,36767	5,917309	7,570566
709.533	15.747	63,50425	5,840901	7,472811
709.533	15.587	63,50425	5,781474	7,39678
721.740	15.404	64,5968	5,713556	7,309886
720.214	15.266	64,46022	5,662618	7,244717

Πίνακας αποτελεσμάτων από την μονοαξονική θλίψη. (δείγμα Γ5 μείγμα M9)

Μετατόπιση(mm)	Δύναμη(kN)	ϵ	Σ	σ_1
0	0	0	0	0
4.025	260	0,377934	0,097365	0,124568
17.466	2.236	1,64	0,837895	1,071997
19.662	2.523	1,846197	0,94548	1,209641
27.335	3.111	2,566667	1,166046	1,491832
39.359	3.242	3,695681	1,215132	1,554632
48.092	3.475	4,515681	1,302474	1,666377
61.134	3.941	5,740282	1,476953	1,889604
71.002	4.442	6,666854	1,664882	2,130039
76.334	4.942	7,167512	1,852363	2,369901
88.348	5.554	8,295587	2,081631	2,663225
94.376	6.111	8,861596	2,290477	2,930421
100.543	5.984	9,440657	2,242958	2,869625
110.202	7.644	10,34761	2,865107	3,665599
114.455	8.011	10,74695	3,002663	3,841588
118.662	8.775	11,14197	3,28897	4,207887
121.751	9.310	11,43202	3,48942	4,464341
123.564	9.942	11,60225	3,726343	4,767458
127.662	10.551	11,98704	3,954687	5,059601
134.225	10.644	12,60329	3,989544	5,104197
139.736	11.550	13,12075	4,32905	5,538558
144.423	12.110	13,56085	4,539061	5,807245
150.549	12.842	14,13606	4,813334	6,158148
158.152	13.338	14,84995	4,999297	6,396068
164.743	14.355	15,46883	5,380286	6,883503
167.342	14.031	15,71286	5,25891	6,728215
182.526	14.532	17,13859	5,446735	6,968517
187.631	14.940	17,61793	5,599814	7,164366
204.416	15.341	19,19399	5,749819	7,356282
208.993	15.611	19,62376	5,851246	7,486046
212.045	15.984	19,91033	5,991068	7,664934
222.726	15.771	20,91324	5,911209	7,562762

228.830	16.742	21,48638	6,275102	8,028324
237.985	17.842	22,34601	6,687493	8,555935
250.192	17.638	23,49221	6,610984	8,45805
259.347	17.988	24,35183	6,742202	8,625929
267.364	18.473	25,1046	6,923828	8,8583
274.606	18.879	25,7846	7,076045	9,053046
280.710	19.238	26,35775	7,210756	9,225394
286.813	19.642	26,9308	7,362022	9,418923
297.494	19.996	27,93371	7,494823	9,588828
308.175	20.563	28,93662	7,707348	9,860731
305.124	21.442	28,65014	8,036802	10,28223
312.425	21.198	29,33568	7,945357	10,16524
317.519	21.612	29,81399	8,100595	10,36385
320.382	21.971	30,08282	8,235029	10,53584
320.382	22.109	30,08282	8,286719	10,60197
324.960	22.769	30,51268	8,534217	10,91862
334.115	23.138	31,3723	8,672418	11,09544
349.374	23.338	32,80507	8,747414	11,19138
358.529	23.552	33,66469	8,827657	11,29405
367.685	23.742	34,52441	8,898838	11,38512
375.314	23.982	35,24075	8,988817	11,50023
385.995	24.340	36,24366	9,122975	11,67187
395.150	24.494	37,10329	9,18053	11,74551
392.099	24.484	36,81681	9,176835	11,74078
398.202	24.319	37,38986	9,11518	11,6619
402.780	24.173	37,81972	9,060416	11,59184
411.935	24.154	38,67934	9,053181	11,58258
617.929	23.971	58,0215	8,984704	11,49497
633.188	23.642	59,45427	8,861357	11,33716
648.446	23.238	60,88695	8,710008	11,14353
662.179	22.942	62,17643	8,599099	11,00163
663.705	22.548	62,31972	8,451221	10,81244
664.522	22.138	62,39643	8,297548	10,61583
665.339	21.968	62,47315	8,233945	10,53446
666.757	21.552	62,60629	8,078033	10,33498
680.490	21.109	63,89577	7,911968	10,12252

688.119	20.838	64,61211	7,810455	9,992646
709.481	20.549	66,61793	7,702072	9,85398
711.007	20.139	66,76122	7,548171	9,657081
712.533	19.969	66,90451	7,484678	9,575848
711.007	19.552	66,76122	7,328407	9,375917
714.059	19.240	67,04779	7,211356	9,226162
730.522	18.879	68,59362	7,076124	9,053147
741.525	18.138	69,62676	6,798511	8,697971
750.346	17.856	70,45502	6,692694	8,562589
754.525	17.241	70,84742	6,46197	8,267403
756.784	16.969	71,05953	6,360153	8,137138
758.310	16.566	71,20282	6,209183	7,943988
770.517	16.109	72,34901	6,037969	7,724938
782.724	15.840	73,49521	5,93699	7,595746
802.560	15.449	75,35775	5,790654	7,408525

