

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ
ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ
ΤΟΥ ΕΛΛΑΔΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ, ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ»**



ΚΑΛΦΑ ΕΛΕΝΗ-ANNA

A.M: 2008020025

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αλεβίζος Γεώργιος, Αναπληρωτής καθηγητής (επιβλέπων)

Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής

Δρ. Τριανταφύλλου Γεώργιος, ΕΔΠΙ

ΧΑΝΙΑ ΙΟΥΛΙΟΣ 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας εκτός της προσωπικής προσπάθειας, σημαντική ήταν και η συμμετοχή ορισμένων ανθρώπων που θα ήθελα να ευχαριστήσω. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Αλεβίζο Γεώργιο για την καθοδήγησή του και στήριξη κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η προθυμία του για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής ήταν πολύ σημαντική. Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Γεώργιο Τριανταφύλλου, για την υπομονή και το χρόνο του καθώς και τις γνώσεις του πάνω στο συγκεκριμένο αντικείμενο μελέτης. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω το μέλος της εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή Χρηστίδη Γεώργιο. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το προσωπικό των εργαστηρίων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, την κα. Ροτόντο Παυλίνα, τον κ. Αποστολάκη Γεώργιο και τον κ. Στρατάκη Αντώνιο.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους φίλους μου για τη στήριξη και ενθάρρυνσή τους, Κουρουτζή Μαρία, Ζαφείρη Ανθή και Στεφανία Θάνου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την οικογένεια μου για την ανεκτίμητη υποστήριξη και την αγάπη τους καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Θα ήθελα να αφιερώσω αυτή την εργασία στους γονείς μου Κατερίνα και Νικάνωρ, καθώς και στα αδέρφια μου Κωνσταντίνο, για τις γνώσεις του και τη βοήθεια του στην ολοκλήρωση της εργασίας, και Γιώργο, για την εμπύχωση του σε κάθε βήμα αυτής της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αξιολογήθηκαν διαφορετικοί τύποι ανθρακικών πετρωμάτων που αποτελούν πρώτες ύλες για την παραγωγή προϊόντων ασβέστου, ως προς τη δραστικότητα των παραγόμενων κονιών μετά από έψηση σε διαφορετικές συνθήκες. Μελετήθηκαν εργαστηριακά δέκα ανθρακικά πετρώματα που τροφοδοτούν διαφορετικές μονάδες παραγωγής ασβέστου, που δραστηριοποιούνται στον Ελλαδικό χώρο. Οι πρώτες ύλες αξιολογήθηκαν ως προς την ορυκτολογία και το χημισμό τους, με διαφορετικές μεθόδους εργαστηριακών αναλύσεων. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των πρώτων υλών φανέρωσαν τη χρήση διαφορετικών ανθρακικών πετρωμάτων, που περιλαμβάνουν ασβεστόλιθους υπερυψηλής και μέσης καθαρότητας, μάρμαρα, ασβεστιτικούς δολομίτες και δολομιτικούς ασβεστόλιθους.

Ακολούθησαν πειράματα έψησης των δειγμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλής, ενδιάμεσης και υψηλής ασβεστοποίησης (850, 950 & 1050° C, αντίστοιχα). Μελετήθηκε η δραστικότητα των προϊόντων της έψησης, βάσει του προτύπου EN 459-02 αλλά και η επίδραση διαδικασίας αέριας σβέσης στις παραγόμενες κονίες. Τα προϊόντα της έψησης περιλάμβαναν ασβέστους υψηλής και μεσαίας δραστικότητας, ανάλογα με τη θερμοκρασία έψησης. Οι περισσότεροι ενεργές κονίες παρήχθησαν μετά από έψηση στους 950° C για 4 ώρες, θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται πλήρως η διάσπαση των περιεχομένων ποσοστών ανθρακικών ορυκτών στις πρώτες ύλες. Πιστοποιήθηκε η επίδραση του χημισμού και πιο συγκεκριμένα της περιεκτικότητας των αρχικών δειγμάτων σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και των συνθηκών υψηλής ασβεστοποίησης στη δραστικότητα των παραγόμενων προϊόντων ασβέστου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	3
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	5
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	7
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	9
1.2 ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	9
1.3 ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	10
1.4 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ	11
1.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΤΥΠΟΙ ΑΣΒΕΣΤΟΥ	16
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	16
2.2 ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	17
2.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ	20
2.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ	21
2.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΥΔΡΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ	25
2.5 ΤΥΠΟΙ ΚΛΙΒΑΝΩΝ	26
2.6 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΝΥΔΡΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ	32
2.7 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	35
2.8 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	42
3.1 ΓΕΝΙΚΑ	42
3.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	43
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	44
3.3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	44

3.3.2	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ & ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ	46
3.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΨΗΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (Slaking Rate Tests) 50	
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	54
4.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	54
4.1.1	ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	54
4.1.2	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	74
4.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΨΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΟΝΙΩΝ	79
4.2.1	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΣΒΕΣΗΣ	79
4.2.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (Slaking rate tests) 81	
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	96
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	98

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Εξέλιξη της ασβεστοποίησης	20
Εικόνα 2.2: Φρεατώδης ασβεστοκάμινος.....	29
Εικόνα 2.3 : Περιστρεφόμενη κάμινος.....	30
Εικόνα 2.4: Κατακόρυφη κάμινος διπλής κλίνης	31
Εικόνα 4.1: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A1.....	55
Εικόνα 4.2: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφία στιλπνής τομής του δείγματος A2.	56
Εικόνα 4.3: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφία στιλπνής τομής του δείγματος A3.	56
Εικόνα 4.4: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A4.....	57
Εικόνα 4.5: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A5.....	58
Εικόνα 4.6: Μακροσκοπικό τεμάχιο και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A6.....	59
Εικόνα 4.7: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A7.....	60
Εικόνα 4.8: Φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A8.....	61
Εικόνα 4.9: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος Δ1.....	62
Εικόνα 4.10: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφία στιλπνής τομής του δείγματος Δ2.....	63
Εικόνα 4.11 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	66
Εικόνα 4.11 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	66
Εικόνα 4.12 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	67
Εικόνα 4.12 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).....	67

Εικόνα 4.13 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A5, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).....	68
Εικόνα 4.13 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A5, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	68
Εικόνα 4.14 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A6, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	69
Εικόνα 4.14 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A6, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).....	69
Εικόνα 4.15 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A7, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	70
Εικόνα 4.15 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A7, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).....	70
Εικόνα 4.16 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).....	71
Εικόνα 4.16 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	71
Εικόνα 4.17 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).....	72
Εικόνα 4.17 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).	72

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1: Παραγωγή ασβέστου στην EU-27, το έτος 2004.	37
Διάγραμμα 2.2 : Κατανομή του συνολικού αριθμού κλιβάνων παραγωγής ασβέστου στην EU27.	40
Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη πραγματοποίησης των πειραμάτων ενυδάτωσης των κονιών με τη μέθοδο της υγρής σβέσης.....	53
Διάγραμμα 4.1: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A1.	86
Διάγραμμα 4.2: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A2.	87
Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A3.	89
Διάγραμμα 4.4: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A4.	89
Διάγραμμα 4.5: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A5.	90
Διάγραμμα 4.6: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A6.	92
Διάγραμμα 4.7: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A8.	92
Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A7.	93
Διάγραμμα 4.9: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος Δ1.	95
Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος Δ2.	95

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Παγκόσμια παραγωγή προϊόντων άνυδρης και δολομιτικής ασβέστου το έτος 2006.....	35
Πίνακας 2.2: Παγκόσμια παραγωγή προϊόντων άνυδρης και δολομιτικής ασβέστου το έτος 2016.....	36
Πίνακας 2.3: Κατανομή των πιστοποιημένων βιομηχανιών παραγωγής ασβέστου στα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2003 (EU BAT, 2003).....	38
Πίνακας 2.4: Τύποι και αριθμός κλιβάνων ασβέστου ανά διαφορετικό τύπο, που ευρίσκοντο σε λειτουργία το 2004 στην EU-27.	40
Πίνακας 3.1: Προέλευση των δειγμάτων που εξετάστηκαν εργαστηριακά.	43
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων.....	73
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα από τη μελέτη ασβεστιμετρίας των αρχικών δειγμάτων..	74
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των πρώτων υλών (%κ.β. σε οξείδια).....	76
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα από τη μελέτη ποροσιμετρίας Hg.....	77
Πίνακας 4.4 : Χαρακτηρισμός των δειγμάτων.	78
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων αέριας σβέσης.....	79
Πίνακας 4.7: Τιμές απώλειας πύρωσης μετά τα πειράματα έψησης στις διαφορετικές θερμοκρασίες.	81
Πίνακας 4.8: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τη μελέτη υγρής σβέσης των δειγμάτων, μετά από έψηση στους 850 °C για 4 ώρες.	83
Πίνακας 4.9: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τη μελέτη υγρής σβέσης των δειγμάτων, μετά από έψηση στους 950 °C για 4 ώρες.	84
Πίνακας 4.10: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τη μελέτη υγρής σβέσης των δειγμάτων, μετά από έψηση στους 1050 °C για 4 ώρες.	85

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα πετρώματα χωρίζονται σε 3 κατηγορίες: πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Τα ιζηματογενή πετρώματα χωρίζονται με τη σειρά τους στα κλαστικά και στα χημικά-βιογενή ιζήματα, με ένα πολύ σημαντικό μέρος αυτών να αποτελούν τα ανθρακικά ιζήματα. Ουσιώδες γνωρισμά τους είναι η στρώση, η οποία επιτυγχάνεται στο στάδιο της απόθεσης λόγω της διαβάθμισης των υλικών της αποσάθρωσης. Ωστόσο, είναι δυνατό, πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης να μην εμφανίζουν στρώση. Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζονται ως μαζώδη ιζήματα και χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ασβεστόλιθοι, οι δολομίτες και οι ψαμμίτες (Θεοδωρίκας, 2002).

Τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν το 7.9% του συνολικού όγκου των πετρωμάτων του φλοιού της γης, και καλύπτουν το 75% της επιφάνειας της. Το 4.2% (53%) του όγκου τους ανήκει στους πηλόλιθους, το 2% (25%) στους ασβεστόλιθους και δολομίτες και το 1.7% (22%) στους ψαμμίτες. Τα ιζηματογενή πετρώματα σχηματίζονται από απόθεση και συγκόλληση ή μη υλικών αποσάθρωσης που αιωρούνται στο νερό ή στον αέρα (κλαστικά ιζήματα) ή από απόθεση υλικών ηφαιστειακής προέλευσης (ηφαιστειοκλαστίτες) ή από καταβύθιση των συστατικών ιόντων διαφόρων διαλυμάτων, εξαιτίας της εξάτμισης (χημικά ιζήματα) ή από συσσώρευση των σκελετικών στοιχείων διάφορων ζωικών ή φυτικών οργανισμών (βιογενή ιζήματα) (Τσιραμπίδης, 2008).

1.2 ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Ανθρακικά ονομάζονται τα πετρώματα που αποτελούνται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά του ασβεστίου, του μαγνησίου, του σιδήρου κ.ά. Είναι μονόμικτα ή/και πολύμικτα πετρώματα, περιλαμβάνουν τους ασβεστόλιθους, τους δολομίτες, την κρητίδα, τα μάρμαρα, τον τραβερτίνη κ.λ.π., αποτελούν σημαντικές πρώτες ύλες εδώ και χιλιάδες χρόνια σε διάφορες εφαρμογές και συγκαταλέγονται μεταξύ των τριάντα σπουδαιότερων πρώτων υλών (Lutting, 1980). Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούν το 25% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων και η ηλικία των αρχαιότερων φθάνει τα 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια (Τσιραμπίδης, 1996).

Η Ελλάδα μπορεί να θεωρηθεί ευνοημένη χώρα από γεωλογική άποψη σε ότι αφορά την εμφάνιση των ανθρακικών πετρωμάτων, αφού καλύπτεται σε ποσοστό περίπου 75% από αυτά τα πετρώματα, που είναι τόσο ιζηματογενούς, όσο και μεταμορφωμένης προέλευσης. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι οι ασβεστόλιθοι και τα μάρμαρα (Τσιραμπίδης, 1996).

Η Ελλάδα παράγει αρκετά βιομηχανικά ορυκτά από την κατηγορία των ανθρακικών πετρωμάτων με πρώτες ύλες ασβεστόλιθους, δολομίτη, μαγνησίτη, τα προϊόντα ασβέστου, ανθρακικό ασβέστιο για πληρωτικά υλικά, αδρανή και άλλα δομικά υλικά. Επίσης, η χώρα μας είναι μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς μαρμάρου και άλλων διακοσμητικών λίθων από ανθρακικά πετρώματα στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με πολλές εξαγωγές (Χρηστίδης, 1999).

1.3 ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Οι ασβεστόλιθοι είναι ανθρακικά, ιζηματογενή πετρώματα χημικής ή βιογενούς ή τις περισσότερες φορές, μεικτής προέλευσης. Αποτελούνται κατά το μεγαλύτερο μέρος των από ασβεστίτη και μπορεί να περιέχουν σε μικρές ποσότητες δολομίτη, χαλαζία, χλωρίτη, οπάλιο, αργιλικά ορυκτά, αστρίους, μαρμαρυγίες, λειμονίτη, αιματίτη, σιδηρίτη και άλλα ορυκτά, καθώς επίσης οργανικό υλικό. Στην ύπαρξη των οργανικών ουσιών οφείλεται συνήθως το τεφρό, στο λειμονίτη και στο σιδηρίτη το ανοικτοκίτρινο έως καστανό, στο χλωρίτη το τεφροπράσινο και στον αιματίτη το ροδόχρουν έως κεραμέρυθρο χρώμα των ασβεστολίθων (Κωστάκης, 1992).

Εκτός από τους ασβεστολίθους, ο ασβεστίτης μπορεί να απαντά ως κύριο ορυκτολογικό συστατικό σε δύο άλλους τύπους ανθρακικών πετρωμάτων: α) Στα μάρμαρα που προκύπτουν από ανακρυστάλλωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων κατά το στάδιο της μεταμόρφωσης. β) Σε πυριγενή πετρώματα που συνδέονται με αλκαλικά μάγματα, γνωστά ως καρμπονατίτες. Οι καρμπονατίτες χρησιμοποιούνται όπως ακριβώς οι ασβεστόλιθοι, σε χώρες οι οποίες στερούνται ανθρακικών ιζημάτων (Χρηστίδης, 1999).

Η προέλευση των ασβεστολίθων είναι σύνθετη γι' αυτό και τα ιστολογικά χαρακτηριστικά τους ποικίλουν. Υπάρχουν ασβεστόλιθοι που έχουν ίδια ιστολογικά χαρακτηριστικά με αυτά των κλαστικών πετρωμάτων και άλλοι που χαρακτηρίζονται σαν χημικά ιζήματα. Πολλοί ασβεστόλιθοι χαρακτηρίζονται από μεικτά ιστολογικά

χαρακτηριστικά, ενώ συχνά περιλαμβάνουν και λιγότερα ή περισσότερα βιολογικά ίχνη από φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς (φύκη, κοράλλια, κ.ά.). Δηλαδή βάσει της προέλευσης τους οι ασβεστόλιθοι διακρίνονται, σε κλαστικούς, χημικής προέλευσης και οργανογενείς ασβεστόλιθους, αντίστοιχα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των ασβεστολίθων μπορούν να περιγραφούν, προσδιορίζοντας το είδος των κλαστικών σωματιδίων μεγέθους χάλικος ή άμμου, την παρουσία ή απουσία μικροκρυσταλλικού (μικριτικού) ασβεστίτη και την παρουσία ή απουσία αδροκρυσταλλικού ασβεστίτη (σπαρίτη), σαν συνδετικού υλικού.

Τα κλαστικά σωματίδια μεγέθους χάλικος και άμμου είναι συνήθως κλαστικοί κόκκοι χαλαζία, αστρίων ή θραυσμάτων πετρωμάτων των ψαμμιτών και καλούνται αλλοχημικά σωματίδια. Συνήθως αποτελούνται από απολιθώματα, ωοειδή (σφαιρικά πολυκρυσταλλικά ανθρακικά σωματίδια μεγέθους άμμου που έχουν συγκεντρική δομή), θραύσματα από προϋπάρχοντες ασβεστόλιθους και πηλοειδή (συσσωματώματα μικροκρυσταλλικού ασβεστίτη). Αντίθετα, το ασβεστιτικό υλικό που συμμετέχει σαν συνδετική ύλη των αλλοχημικών σωματιδίων αποτελεί το ορθοχημικό υλικό (Δάβη, 1991).

1.4 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Τα ανθρακικά πετρώματα είναι δυαδικά στην κατανομή του μεγέθους των κόκκων τους. Αποτελούνται κυρίως από κόκκους ασβεστίτη μεγέθους άμμου μέχρι και μεσόκοκκης ιλύος, καθώς και από λεπτοκρυσταλλική μάζα ασβεστίτη μεγέθους κόκκων αργίλου. Οι πιο συνηθισμένες ταξινομήσεις είναι του Folk (1959) Dunham (1962).

Ο Folk διαπίστωσε ότι τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από τρία συστατικά:

- Ευδιάκριτα ανθρακικά αλλόχθονα υλικά που περιλαμβάνουν τεμάχια όπως σφαιρίδια, ωολίθους, βιοκλάστες και ενδοκλάστες .
- Μικροκρυσταλλική ασβεστιτική ύλη ή μικρίτης.
- Αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης ή σπαρίτης που είναι συγκολλητικό υλικό που σχηματίστηκε χημικά και γεμίζει τα διάκενα μεταξύ των κόκκων των ανθρακικών πετρωμάτων.

Το πρώτο τμήμα της ονομασίας του πετρώματος δηλώνει το είδος του αλλόχθονου υλικού ενώ το δεύτερο σκέλος αν είναι μικρίτης ή σπαρίτης.

- Οι ενδοσπαρίτες και ενδομικρίτες περιέχουν $> 25\%$ ενδοκλάστες και αποτελούνται από σπαριτική ή μικριτική συγκολλητική ουσία αντίστοιχα.
- Οι βιοσπαρίτες και βιομικρίτες περιέχουν $< 25\%$ ενδοκλάστες, $< 25\%$ ωολίθους και η σχέση βιοκλάστες / σφαιρίδια είναι $> 3:1$ και αποτελούνται από σπαριτική ή μικριτική συγκολλητική ουσία αντίστοιχα.
- Οι πελσπαρίτες και οι πελμικρίτες διαφέρουν από τους βιοσπαρίτες και βιομικρίτες αντίστοιχα μόνο στην αναλογία βιοκλάστες / σφαιρίδια $> 1:3$.

Η ταξινόμηση κατά Folk βασίζεται στην ιστολογική ωρίμανση των ασβεστολίθων και δεν αποσκοπεί απλά και μόνο να ταξινομήσει ένα πέτρωμα αλλά ταυτόχρονα προϋποθέτει για τα επίπεδα ενέργειας του περιβάλλοντος απόθεσης. Ένας μικρίτης ή ένας στοιβαγμένος βιομικρίτης αντανακλά απόθεση σε περιβάλλον όπου η ενέργεια των ρευμάτων ή των κυμάτων ήταν ανεπαρκής για να απομακρύνει την ιλύ.

Ενώ αντίθετα ένας καλά ταξινομημένος βιοσπαρίτης αντανακλά περιβάλλον υψηλής ενέργειας (Πομώνη - Παπαϊωάννου, 2005).

Η ταξινόμηση του Dunham στηρίζεται στον προσδιορισμό του ιστού κάνοντας μια σημαντική διάκριση μεταξύ εκείνων των ανθρακικών πετρωμάτων, όπου τα τεμάχια ή κόκκοι τους εφάπτονται ή οι κόκκοι τους πλέουν μέσα σε ένα ανθρακικό υλικό πλήρωσης. Οι κόκκοι θεωρούνται υλικά με μέγεθος μεγαλύτερο από 20 μm ενώ το υλικό πλήρωσης αποτελείται από κρυστάλλους μεγέθους μικρότερο από 20 μm .

Στην ταξινόμηση αυτή είναι σαφής η σχέση κάθε τύπου πετρώματος με το επίπεδο ενέργειας. Οι τύποι mudstone και wackestone είναι σαφές ότι αντανακλούν απόθεση σε περιβάλλον χαμηλής ενέργειας, όπου η παραγωγή αλλοχημικών συστατικών ήταν πολύ ελατωμένη και η ιλύς ανάμεσα τους δεν έχει αποπλυθεί. Αντίθετα οι τύποι packstone και grainstone αντανακλούν απόθεση σε υψηλής ενέργειας περιβάλλον (Πομώνη - Παπαϊωάννου, 2005).

1.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

Ασβεστόλιθοι χαρακτηρίζονται πετρώματα που περιέχουν περισσότερο από 90% ασβεστίτη. Η ταξινόμηση και ονοματολογία των ασβεστολίθων βασίζεται σε ιστολογικά κριτήρια αφού ουσιαστικά είναι μονοορυκτολογικά πετρώματα. Χαρακτηρίζονται ως: “βιογενείς” ασβεστόλιθοι όταν κυριαρχούν τα απολιθώματα και το πρόθεμα “βιό” είναι αυτό που τους χαρακτηρίζει. Το πρόθεμα “ωό” ή η λέξη “ωολιθικός” χαρακτηρίζει ασβεστόλιθους με άφθονα ωοειδή, το πρόθεμα “μικρό” ή η λέξη “μικριτικός”, ασβεστόλιθους με μικροκρυσταλλικό ασβεστίτη και το πρόθεμα “σπάρ-“ ή η λέξη “σπαριτικός”, ασβεστόλιθους με πιο αδροκρυσταλλικό ασβεστίτη. Συχνά χρησιμοποιούνται σύνθετοι όροι, όπου το κυρίως όνομα βασίζεται στο είδος του αλλοχημικού ή ορθοχημικού σωματιδίου, ενώ συχνά προηγείται κάποιος χαρακτηρισμός που φανερώνει ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, π.χ ένας ωολιθικός βιοσπαρίτης, είναι ένας ασβεστόλιθος όπου κυριαρχούν απολιθώματα (βιο-) που συνδέονται με ασβεστιτικό υλικό μεγέθους $> 0.02 \text{ mm}$ (σπαρίτης) και με αρκετό ποσοστό ωολίθων (ωολιθικός) (Δάβη, 1994).

Μια χαρακτηριστική ταξινόμηση που συναντάται στη βιβλιογραφία είναι αυτή του Folk (1959), η οποία κατατάσσει τους ασβεστόλιθους σε τρεις κατηγορίες: α) στα αλλοχημικά, β) στα ορθοχημικά, γ) στα αυτόχθονα ασβεστολιθικά πετρώματα.

Πιο συγκεκριμένα τα αλλοχημικά πετρώματα περιλαμβάνουν: α) τους ενδοκλάστες, β) τους ωόλιθους, γ) τα πελλοειδή και δ) τα απολιθώματα.

Τα ορθοχημικά ασβεστολιθικά πετρώματα περιλαμβάνουν: α) τους μικρίτες, όπου ο μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης αποτελεί το 90% του πετρώματος και β) τους δισμικρίτες.

Τέλος, τα αυτόχθονα ασβεστολιθικά πετρώματα περιλαμβάνουν τους βιόλιθους.

Οι ασβεστόλιθοι ταξινομούνται επίσης και ως προς την κοκκομετρία τους. Μια χαρακτηριστική ταξινόμηση των ασβεστολίθων ως προς το μέγεθος των κόκκων είναι η παρακάτω (Boynnton, 1980): α) εξαιρετικά λεπτόκοκκοι - (μέγεθος κόκκων μικρότερο των 4μ.), β) λεπτόκοκκοι - (μέγεθος κόκκων 4-50 μ.) γ) μεσαίης κοκκομετρίας -

(μέγεθος κόκκων 50-250 μ.) και δ) αδρόκοκκοι - (μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 250 μ.).

Ανάλογα με το ποσοστό του καθαρού CaCO_3 στον ασβεστόλιθο και τις προσμίξεις οι οποίες συνήθως είναι ορυκτά που περιέχουν MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , υπάρχει και η οικονομική ταξινόμηση που κατατάσσει τους ασβεστόλιθους σε: α) ασβεστόλιθους υπερυψηλής καθαρότητας ($> 99\% \text{ CaCO}_3$), β) ασβεστόλιθους πολύ υψηλής καθαρότητας ($98.5-99\% \text{ CaCO}_3$), γ) ασβεστόλιθους υψηλής καθαρότητας ($97-98.5\% \text{ CaCO}_3$), δ) ασβεστόλιθους μέσης καθαρότητας ($93-97.5\% \text{ CaCO}_3$) και ε) ακάθαρτοι ασβεστόλιθοι ($< 93\% \text{ CaCO}_3$) (Χρηστίδης, 1999).

Καθώς η περιεκτικότητα σε ορυκτό δολομίτη αυξάνει, οι ασβεστόλιθοι διέρχονται μια σειρά από ενδιάμεσους τύπους για να καταλήξουν στους δολομίτες. Με βάση το περιεχόμενο τους στο ορυκτό δολομίτη, τα ανθρακικά πετρώματα διακρίνονται σε: α) ασβεστολίθους (0-10% δολομίτης), β) δολομιτικούς ασβεστολίθους (10-50% δολομίτης), γ) ασβεστιτικούς δολομίτες (50-90% δολομίτης) και δ) δολομίτες (90-100% δολομίτης) (Χρηστίδης, 1999).

Οι δολομίτες περιέχουν 19.6% - 21.7% MgO . Σε περίπτωση που το περιεχόμενο MgO υπερβαίνει το 21% ο δολομίτης θεωρείται μέταλλευμα και χρησιμοποιείται για την εξαγωγή μαγνησίου. Ο καθαρός δολομίτης ($\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$) αποτελείται από 54.3% CaCO_3 και 45.7% MgCO_3 .

Ο δολομίτης δημιουργείται κατά κύριο λόγο από αντικατάσταση του ασβεστίτη των ασβεστολίθων και σπανιότερα από απ'ευθείας καθίζηση δολομίτη. Η δολομιτίωση των ασβεστολίθων διακρίνεται σε πρόιμη και ύστερη.

Η πρόιμη δολομιτίωση, λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την απόθεση των ασβεστολίθων και συνήθως σχετίζεται με το περιβάλλον απόθεσης. Η ύστερη δολομιτίωση, λαμβάνει χώρα πολύ μετά την απόθεση του ασβεστίτη και δε σχετίζεται με συγκεκριμένο περιβάλλον απόθεσης (Χρηστίδης, 1999).

Οι δολομίτες είναι πολύ διαδεδομένοι στην Ελλάδα και απαντούν σε πολλές περιοχές. Χαρακτηριστικές εμφανίσεις πολύ καθαρών δολομιτών υπάρχουν στην Αττική, τη Λοκρίδα, την Εύβοια και το Βόλο. Απαντούν επίσης σε μεγάλες μάζες στην

Αδριατικοϊόνιο ζώνη (τριαδικής ηλικίας), όπως και στις περιοχές της Λακωνίας και της Κρήτης (νεοπαλαιοζωικής ηλικίας) (Δάβη, 1991).

Επίσης κάποια χαρακτηριστικά ασβεστολιθικά πετρώματα τα οποία αξίζει να αναφερθούν είναι τα παρακάτω:

Ο τραβερτίνης, που είναι ασβεστόλιθος με πορώδη υφή. Οι πόροι μπορεί να έχουν ποικίλη προέλευση, συνήθως όμως οφείλονται στην απομάκρυνση φυσσαλίδων αέρα ή και στη διάλυση φυτικών υλικών που υπήρχαν στο χώρο αποθέσεως του ιζήματος.

Η κρητίδα, που είναι εύθρυπτο, ψαθυρό, βιοχημικό ίζημα, που αποτελείται κυρίως από κελύφη τρηματοφόρων και ασβεστολιθικά φύκη. Το μέγεθος των κόκκων της, είναι τόσο μικρό έτσι ώστε θεωρούνταν σαν άμορφο υλικό, ενώ είναι κρυπτοκρυσταλλικό.

Οι ραουβάκες, που αποτελούνται από ασβεστολιθικό και δολομιτικό υλικό. Συχνά αντί ή εκτός από το ασβεστολιθικό υλικό υπάρχουν και τα θειϊκά άλατα γύψος ή ανυδρίτης. Στην Ελλάδα απαντώνται ραουβάκες στην Ανατολική Κρήτη ως σχηματισμοί του Περμίου, σε μεταμορφωμένους σχιστόλιθους (Δάβη, 1991).

Ο βιτουμενιούχος ασβεστόλιθος, ο οποίος περιέχει διάφορους τύπους οργανικού υλικού (βιτουμένα) όπως, κηρογόνο, φυσική άσφαλτο, ακόμα και πετρέλαιο. Είναι συνήθως μαύροι, κάτι που οφείλεται στην παρουσία οργανικού υλικού στη σύνθεση τους. Οι βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι θεωρούνται ως μητρικά πετρώματα πετρελαίου.

Ο λατυποπαγής ασβεστόλιθος, που αποτελείται από θραύσματα σκληρού ασβεστόλιθου, τα οποία έχουν ως συνδετικό υλικό ανθρακικό ασβέστιο.

Ο φλεβικός ασβεστίτης, που αποτίθεται από υδροθερμικά διαλύματα και συνδέεται με κοιτάσματα μεικτών θειούχων, βαρύτη και φθορίτη. Φλεβικός ασβεστίτης είναι δυνατό να δημιουργηθεί από την απόθεση ανθρακικού ασβεστίου σε προϋπάρχοντα ασβεστόλιθο. Η απόθεση γίνεται μέσα σε ρωγμές που προκύπτουν από τεκτονική καταπόνηση του ασβεστόλιθου (Χρηστίδης, 1999).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΣΒΕΣΤΟΣ – ΤΥΠΟΙ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή των προϊόντων ασβέστου, της τεχνολογίας παραγωγής τους και των παραγόντων που επιδρούν στη διαδικασία ασβεστοποίησης. Ο όρος άσβεστος είναι ένας γενικός όρος που περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές μορφές των διαφόρων ποιοτήτων με τις οποίες το οξείδιο ή/και το υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου μπορούν να εμφανισθούν.

Πριν αναπτυχθούν οι συνθήκες, οι παράγοντες που επιδρούν στην παραγωγή της άνυδρης ασβέστου, καθώς επίσης και οι χημικές ιδιότητές της, είναι αναγκαίο να καθοριστούν οι διαφορετικοί τύποι της ασβέστου. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι (Boynnton, 1980; EN – 459, 2001; Τριανταφύλλου, 2011):

α) Οι **άσβηστοι άσβεστοι (Quicklimes)**. Είναι αερικές άσβεστοι που συνίστανται κυρίως από οξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου και παράγονται κατά την ασβεστοποίηση των ασβεστολίθων. Παρουσιάζουν εξώθερμη αντίδραση όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Ανάλογα με το μέγεθός τους χαρακτηρίζονται ως λιθώδεις, κοκκώδεις, αλεσμένες και πολύ αλεσμένες. Οι αερικές άσβεστοι δεν πήζουν κάτω στο νερό καθόσον δεν έχουν υδραυλικές ιδιότητες.

β) Οι **σβησμένες άσβεστοι (Slaked ή hydrated limes)** Είναι αερικές άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από υδροξείδιο του ασβεστίου προερχόμενο από ελεγχόμενο σβήσιμο (προσθήκη νερού) των άσβηστων ασβέστων. Παράγονται ως ξηρά σκόνη (σκόνη υδρασβέστου ή υδράσβεστος) και στην Ελλάδα κυρίως ως πολτός και δεν εμφανίζουν εξώθερμη αντίδραση σε επαφή με το νερό. Με τις μορφές αυτές συμμετέχουν στα κονιάματα. Σε αυτές υπάγονται και οι δολομιτικές υδράσβεστοι οι οποίες είναι σβησμένες άσβεστοι που συνίστανται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου καθώς και οξείδιο του μαγνησίου. Διακρίνονται σε: α) ημιενυδατωμένες που αποτελούνται από υδροξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του μαγνησίου και β) σε πλήρως ενυδατωμένες που είναι μόνο υδροξείδια. Δεν παράγονται βιομηχανικά στην Ελλάδα. Ειδική περίπτωση είναι το γαλάκτωμα ή γάλα ασβέστου, που είναι το προϊόν που προκύπτει όταν αραιωθεί με νερό, αρίστης ποιότητας πολτός ασβέστου. Το αιώρημα αυτό συνήθως περιέχει έως και 40% κ.β. στερεά.

γ) η **φυσική υδραυλική άσβεστος**, η οποία πήζει και σκληραίνει παρουσία νερού. Παράγεται από έψηση ασβεστολιθικών πρώτων υλών που περιέχουν σημαντικά ποσοστά αργιλοπυριτικών προσμείξεων. Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης το προϊόν μετατρέπεται σε σκόνη, με ή χωρίς λειοτρίβηση. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για κατασκευαστικούς σκοπούς και κυρίως σε εργασίες αναστήλωσης και αποκατάστασης μνημείων,

δ) ο **στόκος**, που είναι μια μορφή ένυδρης ασβέστου μεγάλης πλαστικότητας, που περιέχει ελεύθερο νερό και

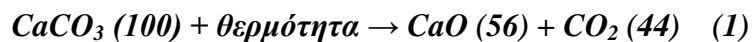
ε) οι **σβώλοι** της ασβέστου, που είναι ένα φυσικό σχήμα άνυδρης άσβεστου, προερχόμενο από κατακόρυφους κλιβάνους.

Διάκριση γίνεται επίσης και όταν το προϊόν προέρχεται από την πύρωση της πρώτης ύλης σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες. Στην πρώτη περίπτωση η παραγόμενη άσβεστος χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και χαμηλή χημική ενεργότητα, ενώ στη δεύτερη από υψηλό πορώδες και υψηλή χημική ενεργότητα. Τέλος, άλλες μορφές ασβέστου είναι η ασβεστούχος σόδα, η λευκαντική σκόνη και η χημική άσβεστος υψηλής καθαρότητας.

2.2 ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Τα ανθρακικά πετρώματα και ειδικότερα οι ασβεστόλιθοι αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου. Η σημαντικότερη από άποψη βιομηχανικής εφαρμογής χημική ιδιότητα των ασβεστολίθων είναι η θερμική τους αποσύνθεση και η μετατροπή τους σε άσβεστο (CaO). Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$) και καλείται ασβεστοποίηση. Η άσβεστος αντιδρά έντονα παρουσία νερού, απελευθερώνοντας θερμότητα και δίνει υδροξείδιο του ασβεστίου, δηλαδή υδράσβεστο $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$. Η ονομασία της ορυκτής φάσης στην οποία αντιστοιχεί το υδροξείδιο του ασβεστίου, είναι πορτλανδίτης (Τριανταφύλλου, 2003).

Καθορισμένη χημικά με μοριακά βάρη οι αντιδράσεις ασβεστοποίησης, τόσο για ανθρακικά πετρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (1), όσο και για εκείνα που είναι πλούσια σε δολομίτη οπότε προκύπτει δολομιτική άσβεστος μετά την έψηση (2), δίδονται παρακάτω:



Πρόκειται για μια ενδόθερμη ετερογενή αντίδραση (περιλαμβάνει δηλαδή δύο φάσεις, στερεή και αέρια) που όταν πραγματοποιείται σε κλειστό σύστημα επηρεάζεται έντονα από τη μερική πίεση της αερίου φάσης (P_{CO_2}). Αύξηση της μερικής πίεσης του CO_2 οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης της ασβεστοποίησης (Boynton 1980; Oates 1998).

Υπάρχουν τρεις βασικοί παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της αντίδρασης αποσύνθεσης των ασβεστολίθων (Halikia et al., 2001):

- α) το πέτρωμα πρέπει να θερμαίνεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης των ανθρακικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται,
- β) αυτή η ελάχιστη προαπαιτούμενη τιμή (που πρακτικά όμως είναι μια υψηλή τιμή θερμοκρασίας) πρέπει να διατηρείται για ένα συγκεκριμένο, αλλά αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα,
- γ) το αέριο διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται πρέπει να απομακρύνεται άμεσα.

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, πριν την ασβεστοποίησή τους οι ασβεστόλιθοι προθερμαίνονται σε θερμοκρασίες μικρότερες από εκείνες που λαμβάνει χώρα διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών που περιέχουν. Συνεπώς, η ελεύθερη υγρασία του πετρώματος εξατμίζεται, ενώ μια μικρή ποσότητα του οργανικού υλικού που περιέχεται στους περισσότερους ασβεστολίθους αναφλέγεται. Αυτή η θερμότητα που αναπτύσσεται λόγω της ανάφλεξης, προστίθεται στη θερμότητα που προσφέρεται στο πέτρωμα, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ελαφρώς νωρίτερα η απαιτούμενη θερμότητα για την ασβεστοποίηση.

Συγχρόνως, η προθέρμανση προκαλεί διαστολή στη μικριτική θεμελιώδη μάζα ενός ασβεστολίθου. Στους ανδροκρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, η θερμότητα προκαλεί πίεση στους κρυστάλλους, οδηγώντας τους σε θραύση. Συνεπώς, κατά τη στιγμή έναρξης της ασβεστοποίησης, το πέτρωμα είναι περισσότερο πορώδες και μπορεί να περιέχει αμέτρητους μικροπόρους και μικρορωγμές διασκορπισμένα σε όλη την

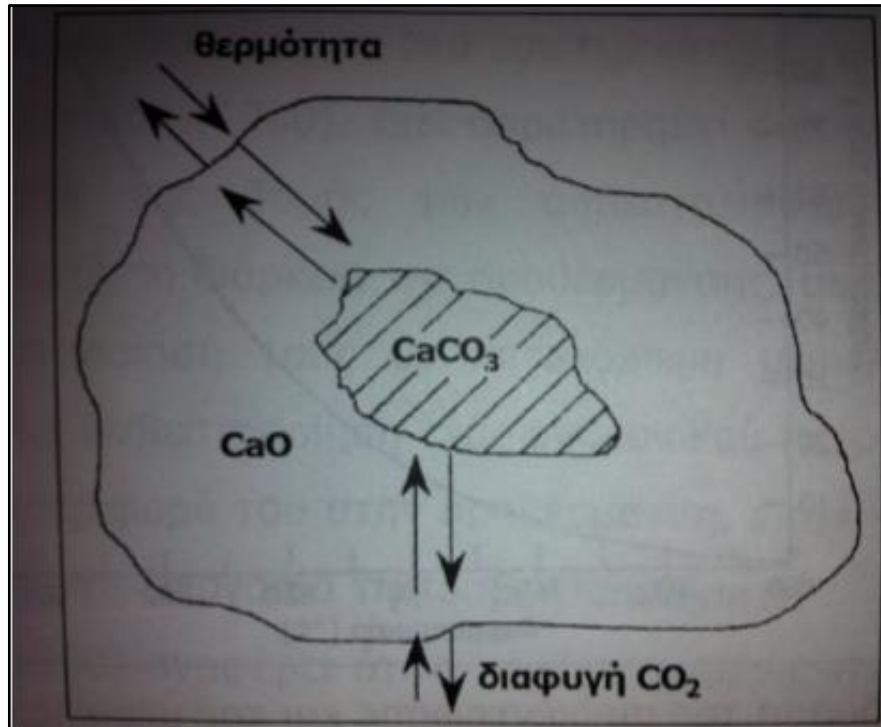
επιφάνειά του. Η κατάσταση αυτή των ασβεστολιθικών θραυσμάτων ευνοεί την ασβεστοποίηση και την ευκολότερη είσοδο της θερμότητας στο εσωτερικό τους (Βενετσανόπουλος, 2012).

Η αποσύνθεση πάντα εξελίσσεται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του πετρώματος (Εικόνα 2.1). Συνεπώς, θραύσματα μεγαλύτερου μεγέθους είναι πιο δύσκολο να ασβεστοποιηθούν ομοιόμορφα και απαιτούν παραμονή στη θερμοκρασία διάσπασης για μεγαλύτερους χρόνους (Τριανταφύλλου, 2003). Σύμφωνα με τους Bynton (1980) και Oates (1998) μεγάλοι κύβοι ακμής περίπου 15 cm και μεγαλύτερης είναι ιδιαίτερα δύσκολο να ασβεστοποιηθούν. Για την εκδίωξη του CO₂ από τέτοια μεγάλα θραύσματα, είναι απαραίτητες υψηλές θερμοκρασίες για να παράγουν ικανή πίεση CO₂ στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής για τη διαφυγή του αερίου.

Η ευαίσθητη φύση της αντίδρασης της ασβεστοποίησης, μπορεί να εκδηλωθεί με τον επανασχηματισμό ασβεστίτη. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρουσιαστεί, όταν ασβεστοποιούνται πολύ μεγάλα (>15 cm) θραύσματα ασβεστόλιθου. Καθώς η κρίσιμη θερμότητα διαπερνά τη μάζα διερχόμενη από τον πυρήνα, η αποσύνθεση σε ένα περιβάλλον με έλλειψη CO₂ θα αρχίσει να ασκεί σημαντική πίεση ξεπερνώντας κατά πολύ την ατμοσφαιρική πίεση, φθάνοντας τις 7 atm περίπου σε ακραίες περιπτώσεις. Η θερμοκρασία αυξάνει καθώς η πίεση αυξάνεται και προκαλεί στην ασβεστοποιημένη επιφάνεια υπερβολική πύρωση (>1300 °C). Αυτό οδηγεί σε συρρίκνωση του πετρώματος, αποφράσσοντας ή περιορίζοντας τους πόρους και τις σχισμές διαμέσου των οποίων διαφεύγει το CO₂. Εάν μια τέτοια άσβεστος εκφορτωθεί από τον κλίβανο στον οποίο γίνεται η έψηση, πριν όλοι οι πυρήνες ασβεστοποιηθούν, παρατηρείται μια ελαφρά διάχυση του CO₂ από τον πυρήνα η οποία μπορεί να απορροφηθεί από την επιφάνεια της ψυχόμενης ασβέστου. Γρήγορη και συνεχόμενη απομάκρυνση του CO₂ είναι το βασικό ζητούμενο της διαδικασίας παραγωγής της ασβέστου. Υπάρχει μια βέλτιστη θερμοκρασία ασβεστοποίησης και ένας ρυθμός θέρμανσης για κάθε ασβεστόλιθο ο οποίος μπορεί να προσδιοριστεί μόνο πειραματικά με στόχο την παραγωγή μιας ήπια ασβεστοποιημένης και υψηλής ποιότητας ασβέστου (Boynton, 1980).

Μια ασβεστοποίηση χαρακτηρίζεται ως ήπια όταν οι θερμοκρασίες που πραγματοποιείται δεν ξεπερνούν κατά πολύ τις ανώτερες απαιτούμενες θερμοκρασίες

αποσύνθεσης (μέγιστη $\sim 900-950\text{ }^{\circ}\text{C}$) των ανθρακικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται ένα πέτρωμα και η διάρκειά της είναι η ελάχιστη απαιτούμενη για σχεδόν πλήρη ασβεστοποίηση (αδιάσπαστο $\text{CaCO}_3 < 4\%$, Oates, 1998).



Εικόνα 2.1: Εξέλιξη της ασβεστοποίησης

2.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή της άνυδρης ασβέστου. Οι απαιτήσεις για την ποιότητα του υλικού που προορίζεται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου, εξαρτώνται από την προβλεπόμενη χρήση και συνδέονται με τη χημική σύσταση, την ενεργότητα και την κοκκομετρία της τελευταίας (Κωστάκης, 1992).

Από τις πειραματικές τεχνικές, αλλά και από τη βιομηχανική εφαρμογή της διαδικασίας ασβεστοποίησης, έχει γίνει φανερό πώς υπάρχουν πολλές κρίσιμες μεταβλητές στην παραγωγή της ασβέστου, όπου ακόμα και η καθεμία ξεχωριστά μπορεί να ασκήσει αρνητικές επιδράσεις στην ποιότητά της. Το πιο πολύπλοκο σε όλα αυτά είναι ότι το κάθε πέτρωμα έχει τις δικές του ιδιαιτερότητες, περιορισμούς και βέλτιστες συνθήκες

οι οποίες μπορούν να εξακριβωθούν μόνο με εργαστηριακές δοκιμές (Τριανταφύλλου, 2003).

Αυτοί οι παράγοντες αναφέρονται παρακάτω με μια κατά προσέγγιση σειρά σημασίας (Boynton, 1980; Borgwardt, 1985; Fuertes et al., 1993; Ruckensteiner et al., 1995; Oates, 1998; Triantafyllou et al., 2003):

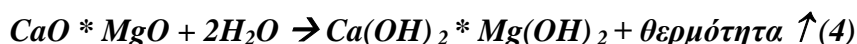
1. Είδος πετρώματος: φυσικά χαρακτηριστικά (μέγεθος και μορφή των κόκκων), τάση θραύσης των κόκκων με τη θέρμανση, είδος και ποσότητα προσμίξεων
2. Μέγεθος των θραυσμάτων του ανθρακικού πετρώματος και διαβάθμιση μεγέθους.
3. Ρυθμός ασβεστοποίησης – προθέρμανση.
4. Θερμοκρασία ασβεστοποίησης.
5. Διάρκεια ασβεστοποίησης – χρόνος παραμονής της ασβέστου στον κλίβανο.
6. Χημική αντιδραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου.
7. Διαστολή / συστολή των ασβεστολιθικών θραυσμάτων.
8. Πυκνότητα και πορώδες των ασβεστολιθικών θραυσμάτων.
9. Ειδική επιφάνεια και συσσωματώσεις των κόκκων ασβέστου.
10. Ποιότητα και τύπος καύσιμης ύλης.
11. Φαινόμενα επανασχηματισμού CaCO_3 .

2.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

Η ενυδάτωση της άνυδρης ασβέστου είναι μια έντονα εξώθερμη αντίδραση που περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Στην περίπτωση της δολομιτικής ασβέστου η αντίστοιχη αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Η ποσότητα MgO (περίκλαστου), στις κονίες δολομιτικής ασβέστου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα με την οποία εξελίσσεται η ανωτέρω χημική αντίδραση,

μιας και το οξείδιο το μαγνησίου όταν έρχεται σε επαφή με νερό αντιδρά σε πολύ πιο αργούς ρυθμούς σε σχέση με το οξείδιο του ασβεστίου (Lanas & Alvarez, 2004).

Όταν η άσβεστος εκτεθεί σε νερό, ασχέτως της μορφής του (υγρό, ατμός, υγρασία, ή πάχος), επιδεικνύει μεγάλη τάση προσρόφησης αυτού στους πόρους της. Καθώς το νερό εισχωρεί στους επιφανειακούς πόρους, απελευθερώνεται θερμότητα εξαιτίας της ενυδάτωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση μεγάλων εσωτερικών δυνάμεων στους κρυστάλλους της ασβέστου, με συνέπεια τη διόγκωση τους και κατ' επέκταση, το θρυμματισμό και τελικά την πλήρη αποσύνθεση της σε αναρίθμητα κρυσταλλίδια που έχουν τη μορφή κρυσταλλικής σκόνης, είτε σχηματίζουν κολλοειδές αιώρημα. Η επικράτηση μιας εκ των μορφών οφείλεται στο ποσοστό του νερού που προστίθεται κάθε φορά (Hassibi, 1999).

Εργαστηριακά, η ενυδάτωση των προϊόντων ασβέστου γίνεται συνήθως με τη μέθοδο της ανάδευσης με περιστροφή (slaking rate test). Σε ειδικά θερμικά μονωμένα δοχεία που περιέχουν νερό, προστίθεται άσβεστος σε μια αναλογία 1 προς 5. Ταυτόχρονα το μείγμα αναδεύεται και με ειδικό θερμόμετρο καταγράφεται η άνοδος της θερμοκρασίας από την αντίδραση της ασβέστου με το νερό. Η ενυδάτωση του υλικού ολοκληρώνεται όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί.

Όταν το νερό έρχεται σε επαφή με άσβεστο που προέρχεται από την πύρωση ασβεστολίθων υψηλής καθαρότητας, δηλαδή πολύ ενεργή, τότε ο ρυθμός της ενυδάτωσης είναι πολύ γρήγορος και σε αρκετές περιπτώσεις ακαριαίος. Αντίθετα, ο ρυθμός της ενυδάτωσης ασβέστου που προέρχεται από ασβεστόλιθους που πυρώνονται δύσκολα ή δολομιτικούς ασβεστόλιθους, είναι αρκετά χαμηλός.

Ο ρυθμός της ενυδάτωσης της ασβέστου κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως και πολλές ώρες και εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες (Boynton, 1980):

1. **Χημική καθαρότητα.** Η υψηλή χημική καθαρότητα βοηθά στη γρήγορη ενυδάτωση του υλικού. Η παρουσία προσμίξεων όπως οξειδίων του πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου τα οποία φράζουν τους πόρους, εμποδίζοντας έτσι τη διείσδυση του νερού, ελαττώνει ως είναι φυσικό το ρυθμό της ενυδάτωσης.

2. **Παρουσία MgO.** Η παρουσία ποσοτήτων MgO σε μεγάλες ποσότητες στα προϊόντα της έψησης, επιβραδύνει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό της αντίδρασης ενυδάτωσης.
3. **Μέγεθος.** Τα μικρά κομμάτια ασβέστου, μεγέθους 6.35-12.7 mm, ενυδατώνονται πιο εύκολα από κομμάτια ασβέστου μεγάλου μεγέθους.
4. **Θερμοκρασία.** Ο ρυθμός της ενυδάτωσης αυξάνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία του νερού. Σε μερικές περιπτώσεις ο ρυθμός διπλασιάζεται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας του νερού κατά 10 °C.
5. **Ποσότητα του προστιθέμενου νερού.** Αυξανόμενης της ποσότητας του νερού, αυξάνεται και ο ρυθμός της ενυδάτωσης της ασβέστου.

Ωστόσο, ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αποδοτικότητα ενός συστήματος ενυδάτωσης είναι η ειδική επιφάνεια των τεμαχιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του ενυδατωμένου προϊόντος, τόσο μεγαλύτερη επιφάνεια είναι διαθέσιμη και συνεπώς τόσο πιο αποδοτική είναι η αντίδραση. Η ειδική επιφάνεια του υδροξειδίου του ασβεστίου ποικίλει και εξαρτάται από μεταβλητές που αναπτύσσονται στη συνέχεια (Hassibi, 1999; Triantafyllou et al., 2003):

1. Τύπος της πρώτης ύλης. Η παρουσία των προσμίξεων στην ασβεστολιθική πρώτη ύλη με ενώσεις στοιχείων όπως ο σίδηρος, το αργίλιο, το μαγνήσιο κ.ά. επηρεάζουν την ποιότητα του προϊόντος της ενυδάτωσης.
2. Η διαδικασία της ασβεστοποίησης για την παραγωγή του οξειδίου του ασβεστίου. Η σωστή θερμοκρασία έψησης και ο κατάλληλος χρόνος παραμονής στον κλίβανο είναι στοιχεία μεγάλης σημασίας. Σημαντικό είναι να αποφεύγεται η υπερέψηση, η οποία δημιουργεί ένα αδιαπέραστο περίβλημα γύρω από το οξείδιο του ασβεστίου, κάνοντας δύσκολη τη διείσδυση του νερού κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης.
3. Η θερμοκρασία του νερού κατά την ενυδάτωση. Όσο πιο κοντά είναι η θερμοκρασία αυτή στη τιμή των 100 °C, τόσο πιο λεπτομερή θα είναι τα παραγόμενα τεμάχια της υδρασβέστου και επομένως τόσο υψηλότερη η τιμή της ειδικής τους επιφάνειας. Σημαντική είναι επίσης και η αναλογία ασβέστου και ποσότητας νερού

κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης. Ωστόσο, η σχέση μεταξύ θερμοκρασίας, μεγέθους των τεμαχιδίων και ειδικής επιφάνειας δεν είναι γραμμική.

4. Ο βαθμός της ανάδευσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ενυδάτωσης, έχει επίδραση στο τελικό προϊόν. Πολύ μικρή ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα ανομοιογενή κατανομή της θερμοκρασίας, δημιουργώντας θερμά και ψυχρά σημεία. Η ενυδάτωση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C, δημιουργεί μεγάλους εξαγωνικούς κρυστάλλους μειωμένης ειδικής επιφάνειας.

5. Ο χρόνος της ενυδάτωσης είναι πλέον σημαντικός. Ο χρόνος αυτός είναι διαφορετικός από άσβεστο σε άσβεστο. Μια άσβεστος υψηλής δραστηριότητας ολοκληρώνει την ενυδάτωση της μέσα σε 2 έως 3 λεπτά. Μιας μεσαίας δραστηριότητας μεταξύ 5 έως 10 λεπτών και μιας ασβέστου χαμηλής τάσης αντίδρασης από 15 έως 30 λεπτά (Τριανταφύλλου, 2003).

2.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΝΥΔΡΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

Η παραγωγή της άνυδρης ασβέστου σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί την πύρωση των ασβεστολίθων σε ειδικές εγκαταστάσεις κλιβάνων. Οι εγκαταστάσεις αυτές μπορούν να διαφέρουν ως προς τα χαρακτηριστικά τους. Όπως είναι φυσικό το κύριο τμήμα σε μια μονάδα παραγωγής άνυδρης ασβέστου σε μεγάλη κλίμακα, είναι ο κλίβανος στον οποίο η πρώτη ύλη υφίσταται μια σειρά από διαδικασίες που περιλαμβάνουν, τον εντοπισμό της κατάλληλης πρώτης ύλης, τις λατομικές εργασίες που απαιτούνται για την εξόρυξή της, τις διαδικασίες εμπλουτισμού και τη μεταφορά υλικού (Boynton, 1980).

Στη συνέχεια το ασβεστολιθικό υλικό οδηγείται στους κλιβάνους όπου κατά σειρά προθερμαίνεται, πυρώνεται και ψύχεται και το παραγόμενο προϊόν, δηλαδή η άσβεστος είναι έτοιμη προς διάθεση και χρήση. Ένα ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής για την παραγωγή της άνυδρης ασβέστου περιλαμβάνει επίσης ένα κύκλωμα ταινιόδρομων που τροφοδοτούν τον κλίβανο και παραλαμβάνουν το παραγόμενο υλικό. Στη σύγχρονη τεχνολογία παραγωγής άνυδρης ασβέστου, οι πιο σημαντικές απαιτήσεις που καθιστούν επιτυχημένο ένα διάγραμμα ροής παραγωγής, είναι η παραγωγή ασβέστου υψηλής χημικής καθαρότητας, υψηλής τάσης αντίδρασης με νερό (δηλαδή πολύ ενεργής χημικά), με χαμηλά κατάλοιπα CO₂ και δυνατότητα να παραμένει συνεκτικό το προϊόν και να μη μετατρέπεται σε σκόνη κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (Τριανταφύλλου, 2003). Η υψηλή τάση αντίδρασης του προϊόντος αντιστοιχεί στην παραγωγή υλικού με μέγιστο πορώδες 45 %- 60%, μέγιστη ειδική επιφάνεια από 2 m²/g – 4 m²/g και ελάχιστη πυκνότητα 1.9 g/cm³ (Scott & Dunham, 1984).

Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της επιλογής 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 αναλογία μικρότερων τεμαχίων. Σε πολλές βιομηχανικές μονάδες το εμπόδιο αυτό παρακάμπτεται με διαφορετικά μεγέθη τροφοδοσίας.

2.5 ΤΥΠΟΙ ΚΑΙΒΑΝΩΝ

Η καμίνευση των ασβεστολίθων γινόταν σε καμίνους, που ήταν σχεδόν όμοιες, (πράγμα που καθιστά δύσκολη και επισφαλή τη χρονολόγησή τους με βάση μόνο τα μορφολογικά και τυπολογικά τους στοιχεία), ήταν από τα πρώτα κιόλας επιτεύγματα της νεολιθικής εποχής ως και το τέλος του 19^{ου} αιώνα.

Από την αρχή του 20^{ου} αιώνα, η ραγδαία ανάπτυξη στο σχεδιασμό των καμίνων μετέτρεψε την παραδοσιακή και μικρής κλίμακας διαδικασία παραγωγής ασβέστου στην υψηλής εξειδίκευσης και μεγάλης κλίμακας σύγχρονη ασβεστοβιομηχανία (Ζαχαροπούλου, 2004).

Μέσα στους αιώνες, ο σχεδιασμός των καμίνων και η τεχνολογία καμίνευσης, διαφοροποιούνται σε σχέση με: α) τον τρόπο με τον οποίο το καύσιμο χρησιμοποιείται, ώστε ο ασβεστόλιθος να αποκτήσει την απαιτούμενη προς όπτηση θερμοκρασία, καθώς και β) τις συνθήκες στις οποίες ο ασβεστόλιθος υποβάλλεται κατά τη διάρκεια της καμίνευσης.

Συνεπώς, η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία, κατά περίπτωση εξαρτάται από: α) την καύσιμο ύλη, β) τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της πέτρας τροφοδότησης, και γ) τους κοινωνικό – οικονομικούς και τεχνικούς παράγοντες (Ζαχαροπούλου, 2004):

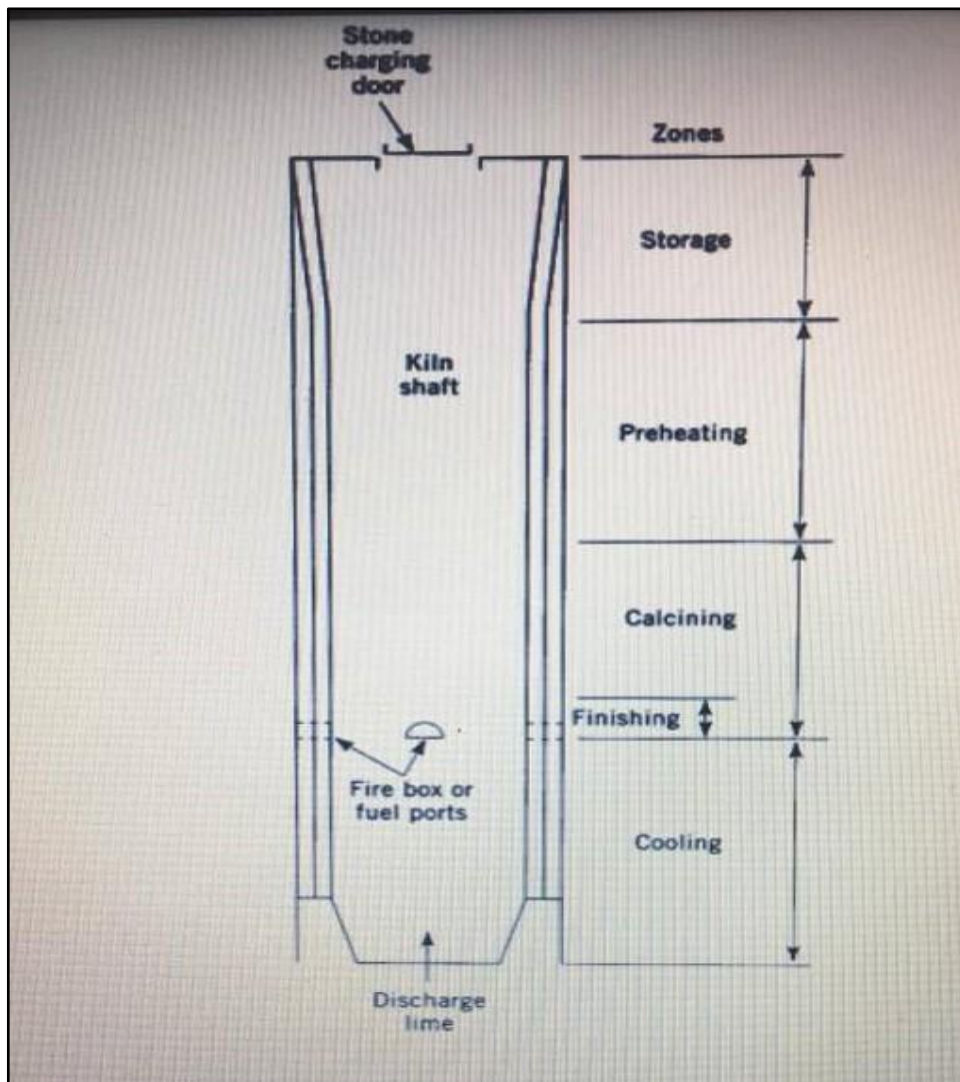
- Αρχέγονες ασβεστοκάμινοι ή ασβεστουργικοί σωροί (έως το τέλος του 19^{ου} αιώνα): α) ακάλυπτη σωροκάμινος ή αρχαία ασβεστοκάμινος (uncovered archaic kiln): η πιο απλή και λιγότερο αποδοτική, που αποτελείται από έναν ακάλυπτο σωρό από ξύλα με τεμάχια ασβεστολίθου στοιβαγμένα στην κορυφή του ή από έναν ακάλυπτο σωρό με εναλλασσόμενες στρώσεις ξύλων και ασβεστολίθου, συνήθους ύψους 3m, β) καλυπτόμενη σωροκάμινος (covered hear): βελτίωση της προηγούμενης λύσης, που προκύπτει όταν η σωρός των εναλλασσόμενων στρώσεων καλύπτεται με πηλό, αφήνοντας διόδους εισόδου αέρα στη βάση και εξόδου στην κορυφή. Χρόνος όπτησης, 4 ημέρες, γ) Θολωτή σωροκάμινος (domed kiln): ασβεστουργικός σωρός διαμέτρου 4-5m, γνωστός και στην Ελλάδα, της οποίας ο θόλος καταρρέει στο εσωτερικό μετά την καμίνευση, που διαρκεί πάνω από 24 ώρες, σχηματίζοντας λάκκο μέσα στον οποίο γίνεται η σβέση. Κατά περίπτωση δομείται ή όχι απλή περιμετρική προφυλακτική τοιχοδομή, δ) ασβεστουργικός λάκκος (pit and beach kiln): σκαμμένος στο έδαφος ή

για μεγαλύτερη ευκολία στην άμμο της θάλασσας. Συνήθεις διαστάσεις εκσκαφής, 2.75m μήκος x 2.5m πλάτος x (1.5 – 2.0m) βάθος. Τέλος, ο λάκκος γεμίζει με θραύσματα ασβεστολίθων μεγέθους 10 – 15 cm και η καύση με ξύλα διαρκεί για 3 – 5 ημέρες.

- Προβιομηχανικές και πρωτοβιομηχανικές αβεστοκάμνοι (19^{ος} αιώνας), διακεκομμένης ή συνεχούς λειτουργίας, συνεχούς ή εναλλασσόμενης φόρτισης: α) φρεατοειδής ασβεστοκάμνοι, διακεκομμένης λειτουργίας, συνεχούς φόρτισης (ή κάμνοι “μακράς φλογός” πρώτης γενιάς, *flare kilns*): συνήθως μικρές σε μέγεθος και από λιθοδομή, αλλά γενικά ποικίλων διαστάσεων και υλικών κατασκευής. Καύσιμος ύλη τα ξύλα. Κοινό χαρακτηριστικό τους είναι ότι στο εσωτερικό τους στοιβάζονται θραύσματα ασβεστολίθου πάνω από ένα μικρό σωρό από ξύλα, τα οποία συνήθως τοποθετούνται πάνω σε μία ή περισσότερες σχάρες, κινητές ή όχι, ώστε να είναι δυνατή και η συγκέντρωση της στάχτης από κάτω και η εκφόρτιση μετά το τέλος της όπτησης. Μετά το αρχικό άναμμα, ο θερμαστής ανατροφοδοτεί συνεχώς τη φωτιά. Χρόνος όπτησης περίπου 3 μέρες (συνολικός χρόνος φόρτισης – όπτησης – ψύξης περίπου 6 – 8 μέρες), β) φρεατοειδής ασβεστοκάμνοι, διακεκομμένης λειτουργίας, συνεχούς φόρτισης (ή κάμνοι “μακράς φλογός” δεύτερης γενιάς, *pot kilns*): από λιθοδομές συνήθους ύψους 3 έως 6 m και διαμέτρου το ½ περίπου του ύψους. Η οπή στην κορυφή πρέπει να είναι το 1/3 της μέγιστης διαμέτρου. Το σχήμα του εσωτερικού τους ενδέχεται να είναι κυλινδρικό, διπλού κόλπου κώνου, τετραγωνικού ή οκταγωνικού πρίσματος κ.ά., χωρίς να έχει ιδιαίτερη σημασία. Το χαρακτηριστικό τους είναι ότι ο θερμαστής αφού τοποθετήσει τα ξύλα πάνω στις σχάρες, δομεί ένα θόλο με τα ογκοδέστερα τεμάχια ασβεστολίθου (“κλειδί”) και πάνω του σταδιακά τοποθετούνται τεμάχια συνεχώς μικρότερου μεγέθους. Απαιτείται μεγάλη τέχνη κατά το στοιβάγμα, ώστε να παραμείνουν ανοιχτές στο εσωτερικό δίοδοι ομαλής και απρόσκοπτης διάχυσης της θερμότητας (“λάμπες”) και απαγωγής των αερίων. Η φωτιά ανατροφοδοτείται με ξύλα συνεχώς για περίπου 3 μέρες. Απαιτούνται περίπου 24 ώρες προθέρμανσης έως τη μέγιστη θερμοκρασία και παραμονή σε αυτή για άλλες 48 ώρες, γ) φρεατοειδής ασβεστοκάμνοι διακεκομμένης λειτουργίας, εναλλασσόμενης φόρτισης (ή πρώτες κάμνοι “βραχείας φλογός”, *intermittently fired mixed feed kilns*). Ως λειτουργική εξέλιξη του παραπάνω τύπου, με εσωτερικό κυλινδρικής μορφής, ύψος έως 6 m και διαμέτρου 2 m, με άνοιγμα αποφόρτισης στη βάση, αλλά χωρίς σχάρα. Το εσωτερικό γεμίζει με εναλλασσόμενες στρώσεις ασβεστολίθου και καύσιμης ύλης (κάρβουνο, λιθάνθρακας ή

ξύλα). Η έναρξη της φωτιάς γίνεται στη βάση και αφήνεται να καίγεται σταδιακά καθ' ύψος, χωρίς να απαιτείται καμιά επιτήρηση. Όταν η πέτρα κρυώνει αποφορτίζεται από τη βάση, δ) φρεατοειδής ασβεστοκάμινοι συνεχούς λειτουργίας, εναλλασσόμενης φόρτισης (ή κάμινοι “βραχείας φλογός”, *running kilns or draw kilns*). Είναι φορτισμένες όπως περιγράφηκε και παραπάνω.

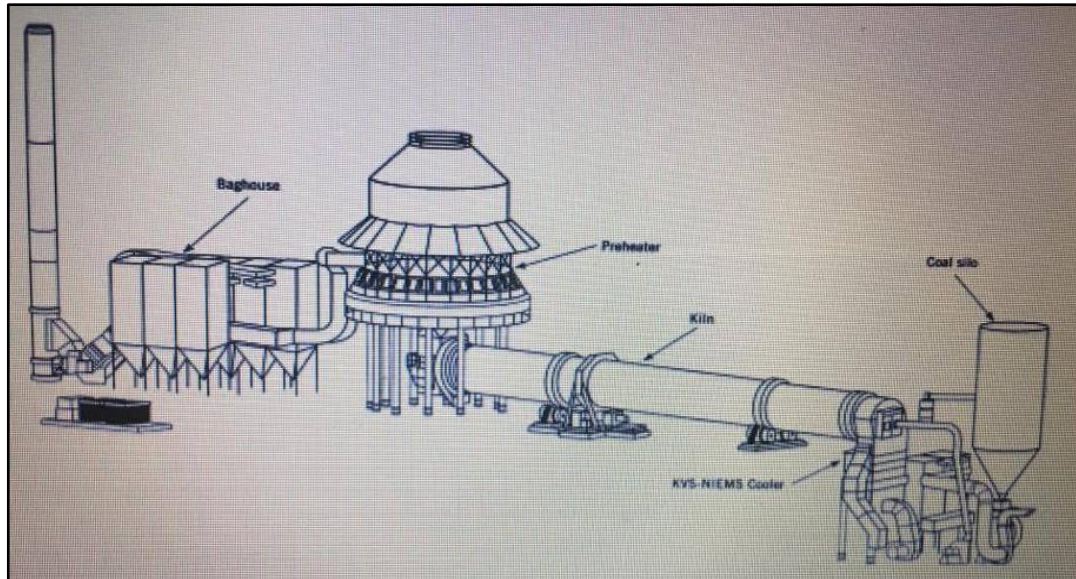
- Βιομηχανικές ασβεστοκάμινοι (πρώτο μισό του 20^{ου} αιώνα), εξελιγμένες κάμινοι “βραχείας φλογός”: α) φρεατοειδής ασβεστοκάμινοι συνεχούς λειτουργίας, εναλλασσόμενης φόρτισης, (ή θερμενόμενες από πλάγιες πυροστίες, *vertical shaft kiln*). (Εικόνα 2.2). Γνωστός τύπος στην Ελλάδα και ως “πατα – τράβα”. Καύσιμος ύλη στερεά (λιθάνθρακας) ή υγρή (πετρέλαιο ή μαζούτ). Συνήθεις διαστάσεις 8 – 10 m ύψος και διάμετρος 3 m περίπου. Καθ' ύψος διακρίνονται 4 ίσες περίπου ζώνες : η ζώνη φόρτισης, η ζώνη προθέρμανσης, η ζώνη όπτησης και η ζώνη ψύχρανσης. Τέλος, βρίσκεται το επίπεδο εκφόρτισης. Η ορθή κατανομή του ύψους της κάθε ζώνης αποτελεί την κατασκευαστική “τέχνη” αυτού του τύπου καμίνου. Οι δυνατότητες βελτιστοποίησης αυτής της απλής αρχής μοιάζουν αναρίθμητες. Υπάρχουν πάρα πολλές σταδιακές βελτιώσεις μέσα στον 20^ο αιώνα είτε κατασκευαστικές, είτε σχετικές με την εξοικονόμηση ενέργειας μέσω της επαναδιοχέτευσης της θερμότητας, που διαφορετικά χάνεται από την κορυφή. Ασβεστοκάμινοι αυτού του τύπου ή κάποιας τροποποίησής του, βρίσκονται ακόμη σε χρήση, β) οριζόντια δακτυλιωτή κάμινος Hoffman συνεχούς λειτουργίας (κυκλική ή ελλειψοειδής, *ring kiln*). Αναπτύχθηκε κατά τον 19^ο αιώνα και χρησιμοποιήθηκε καταρχήν για όπτηση πλίνθων και στη συνέχεια ασβέστου και τσιμέντου. Το υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης και το αυξημένο κόστος εργατικών, συγκαταλέγονται στα μειονεκτήματά της, ενώ στα πλεονεκτήματά αναφέρονται η οικονομία της καύσιμης ύλης, η ταχύτητα και η κανονικότητα της όπτησης και η απλή τεχνολογία λειτουργίας της. Αν και η χρήση τους διαδόθηκε πάρα πολύ την περίοδο του μεσοπολέμου, σήμερα διεθνώς έχουν διασωθεί πολύ λίγες.



Εικόνα 2.2: Φρεατώδης ασβεστοκάμινος.

- Σύγχρονες ασβεστοκάμινοι υψηλής τεχνολογίας (δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα):
 α) περιστρεφόμενη κάμινος (rotary kiln) (Εικόνα 2.3), β) κατακόρυφη κάμινος δύο παράλληλων φρεάτων (parallel flow shaft kiln) (Εικόνα 2.4), γ) κατακόρυφη κάμινος διπλής κλίσης (double inclined vertical kiln), δ) υπερσύγχρονες ασβεστοκάμινοι για όπτηση πολύ μικρών αιωρούμενων τεμαχίων (calcinating very fine particles)
 Οι σύγχρονες ασβεστοκάμινοι απαιτούν υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης και αυστηρά εξειδικευμένη και εισαγόμενη συνήθως τεχνογνωσία σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς και όσων αφορά στη συντήρηση του εξοπλισμού. Πρόκειται για ασβεστοβιομηχανίες παραγωγής μεγάλης κλίμακας που προορίζουν το προϊόν κυρίως για βιομηχανική χρήση (Ζαχαροπούλου, 2004). Σήμερα σε πολλές χώρες οι σύγχρονες ασβεστοκάμινοι υψηλής τεχνολογίας συνυπάρχουν με τις φρεατοειδείς

ασβεστοκαμίνους συνεχούς λειτουργίας, οι οποίες επιβιώνουν επειδή η παραγωγή ασβέστου γίνεται σε μικρή ή μέση κλίμακα. Στηρίζεται σε μέση τεχνολογία και αξιοποιεί την τοπική εμπειρία, χωρίς να απαιτείται υψηλά εξειδικευμένο προσωπικό για τη συντήρηση του εξοπλισμού (Ζαχαροπούλου, 2004).

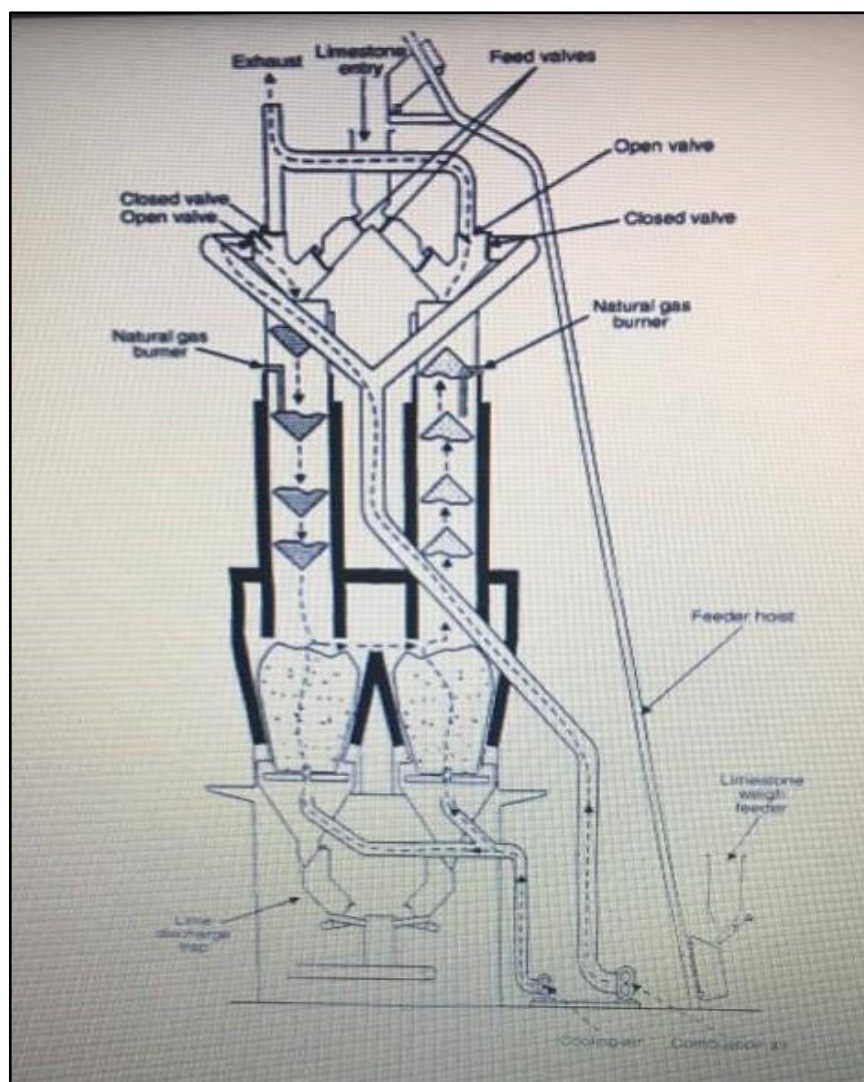


Εικόνα 2.3 : Περιστρεφόμενη κάμινος.

Διατυπώνοντας επιγραμματικά, στις απλές ασβεστοκαμίνους η όπτηση γινόταν σε θερμοκρασία μόλις υψηλότερη της ελάχιστης απαιτούμενης, και η διαδικασία ήταν μακρά σε διάρκεια. Η προθέρμανση διαρκούσε περίπου 24 έως 48 ώρες, η κυρίως όπτηση 48 ώρες και η ψύξη 2-3 μέρες, εξαρτώμενη από το είδος της καμίνου, ενώ όλος ο κύκλος παραγωγής από τη λατόμευση των ασβεστολίθων και τη συλλογή της καύσιμης ύλης, έως την παραλαβή της καμένης ασβέστου από την κάμινο διαρκούσε ένα μήνα περίπου. Η διαδικασία ήταν εύκολο να ρυθμιστεί, διότι ως καύσιμη ύλη χρησιμοποιούνταν ξύλα, που δίνουν μακριές, ήπιες και υγρές φλόγες υποβοηθώντας την απαγωγή των αερίων με φυσικό ελκυσμό και εξασφαλίζοντας την ομοιόμορφη όπτηση του αργού υλικού, εφόσον πρόκειται για υψηλής καθαρότητας.

Αντίθετα, η προσπάθεια αύξησης της απόδοσης, μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας και της αντίστοιχης μείωσης του συνολικού χρόνου όπτησης σε 6 έως 12 ώρες, επηρέασε αρνητικά την ποιότητα της παραγόμενης ασβέστου, όσων αφορά τη δραστικότητα. Ένα μέρος του καμένου υλικού παρουσίαζε έντονη δραστικότητα, ενώ το υπόλοιπο εμφανιζόταν λιγότερο δραστικό. Με τις μεταγενέστερες υψηλότερης

θερμιδικής αξίας καύσιμες ύλες, ο φυσικός ελκυσμός δεν ήταν πλέον αποτελεσματικός και έτσι σταδιακά αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές απομάκρυνσης ή επαναδιοχέτευσης των αερίων και αναρίθμητοι νέοι τύποι ασβεστοκαμίνων (20^{ος} αιώνας). Υπό τις νέες συνθήκες, η εξασφάλιση ομοιόμορφης όπτησης είναι πολύπλοκη. Με κατάλληλο όμως εξοπλισμό ελέγχου εκτιμάται ότι είναι τεχνικά δυνατόν να γίνεται συνεχής και πλήρης έλεγχος των συνθηκών όπτησης. Σήμερα στην παραγωγή ισχύουν τα παρακάτω: α) συνήθης ανομοιομορφία, για λόγους οικονομίας, στο μέγεθος θραυσμάτων του αργού υλικού φόρτισης και β) ανομοιόμορφα υψηλές θερμοκρασίες στο εσωτερικό της καμίνου, λόγω της υψηλής θερμιδικής αξίας των σύγχρονων καύσιμων υλών.



Εικόνα 2.4: Κατακόρυφη κάμινος διπλής κλίνης.

2.6 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΝΥΔΡΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

Αναμφίβολα η άνυδρη ασβεστος αποτελεί ένα υλικό με πάρα πολλές εμπορικές χρήσεις. Στη βιομηχανία, όπου αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά υλικό σε εφαρμογές στη χημική επεξεργασία, μετά το θειϊκό οξύ, στην κατασκευή κτιρίων και την οικοδομική γενικότερα καθώς επίσης στη γεωργία αλλά και σε πολλούς τομείς η χρήση της άνυδρης ασβέστου βρίσκει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Πιο αναλυτικά για κάθε τομέα χρήσης ξεχωριστά έχουμε:

- Χημική βιομηχανία. Η άσβεστος χρησιμοποιείται για την παραγωγή της αλουμίνας, της λευκαντικής σόδας και στην παραγωγή χαρτιού και γυαλιού. Επίσης στην παραγωγή αλκαλίων και καρβιδίων, εντομοκτόνων και σε μεγάλο βαθμό στη βιομηχανία των χρωμάτων. Η χημική βιομηχανία απαιτεί καθαρότητα που πλησιάζει κατά το δυνατόν το 100% CaO , αφού οι προσμίξεις παρενοχλούν τις χημικές κατεργασίες. Επιπρόσθετα, η άσβεστος πρέπει να είναι χημικά ενεργή. Ως απλοποιημένο μέτρο της χημικής δραστηριότητας της ασβέστου χρησιμοποιείται η τιμή t_u . Η τιμή t_u αντιστοιχεί στο χρόνο που υπό καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης μεταξύ της άνυδρης ασβέστου και του νερού, είναι απαραίτητος για τη μετατροπή του 80% αυτής σε Ca(OH)_2 . Έτσι π.χ. στην άσβεστο χαλυβουργίας ο t_u πρέπει να είναι μικρότερος από 3 λεπτά, για την παραγωγή αφρομετόν 10-20 λεπτά, για τη σταθεροποίηση εδαφών μικρότερος από 20 λεπτά κ.ο.κ. (Κωστάκης, 1992).
- Μεταλλουργία. Η άνυδρη ασβεστος χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στη χαλυβουργία και πιο συγκεκριμένα ως συλλίπασμα στη μέθοδο βασικού οξυγόνου (Basic oxygen process). Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως η βιομηχανία παραγωγής ατσαλιού, καλύπτει σε χρήση το 85% της παραγωγής άνυδρης ασβέστου που προορίζεται για τη μεταλλουργία. Πιο συγκεκριμένα, στις Η.Π.Α χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο πάνω από 8,5 εκατομμύρια τόνοι άνυδρης ασβέστου σε αυτό το πεδίο εφαρμογής (Scott & Dunham, 1984). Στη μεταλλουργία χρησιμοποιείται άνυδρη ασβεστος για αποθείωση και απομάκρυνση φωσφόρου. Η περιεκτικότητα σε SO_3 πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλότερη ($<0,1\% \text{SO}_3$). Ανεπιθύμητο είναι επίσης το SiO_2 , επειδή η παρουσία του δημιουργεί ασβεστοπυριτικά ορυκτά, τα οποία επηρεάζουν τη διαλυτότητα της ασβέστου. Η περιεκτικότητα της άνυδρης ασβέστου σε MgO πρέπει να είναι $<2\%$ (Κωστάκης, 1992). Τέλος, η άνυδρη ασβεστος

χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία, στη συσσωμάτωση σιδηρομεταλλευμάτων καθώς και στον εμπλουτισμό μη σιδηρούχων μετάλλων όπως χαλκού, χρυσού και ουρανίου.

- Βιομηχανία οικοδομικών υλικών. Οι απαιτήσεις για τους ασβεστολίθους της βιομηχανίας οικοδομικών υλικών ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό. Ανάλογα με τα ποσοστά των CaO , MgO , SiO_2 και των άλλων οξειδίων, προκύπτουν κατά την όπτηση άσβεστοι με διαφορετικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, τα ελάχιστα ποσοστά σε CaO και τα μέγιστα σε MgO , SiO_2 και SO_3 για διάφορες κατηγορίες άσβεστου είναι προσδιορισμένα με συγκεκριμένες προδιαγραφές. Στη βιομηχανία παραγωγής υλικών από κονιάματα με άσβεστο π.χ., απαιτούνται ασβεστόλιθοι με όσο το δυνατό υψηλό ποσοστό CaO και με $\text{MgO} < 15 \%$. Σε σύγχρονες μονάδες παραγωγής ασβέστου, που είναι δυνατή η αποφυγή υπερψημένου MgO , δεν υπάρχει ο περιορισμός αυτός ως προς το MgO . Χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή τούβλων από άμμο και άσβεστο, επιχρισμάτων και ευρύτατα για τη σταθεροποίηση εδαφών πριν την κατασκευή μεγάλων αυτοκινητοδρόμων.

- Τσιμεντοβιομηχανία. Τα τσιμέντα είναι κονίες, που παράγονται μετά από την όπτηση της ασβεστολιθικής πρώτης ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 1400^\circ\text{C}$) και αποτελούνται κατά κύριο λόγο, από ενώσεις του CaO με SiO_2 , Al_2O_3 , και Fe_2O_3 . Η σύνθεση του μείγματος των πρώτων υλών είναι καθοριστικός παράγοντας για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου τύπου τσιμέντου. (Τριανταφύλλου, 2011).

- Βιομηχανία πετρελαίου. Η άνυδρη άσβεστος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές στην βιομηχανία πετρελαίου. Αρχικά χρησιμοποιείται στη διύλιση του πετρελαίου, όπου ουδετεροποιεί οργανικές ενώσεις σουλφιδίων που είναι γνωστές ως μερκαπτάνες. Επίσης στους πύργους διοχέτευσης των αερίων της διύλισης, τα οποία περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό επιβλαβές SO_2 , τοποθετείται γαλάκτωμα ασβέστου που προσροφά τα αέρια αυτά και ελαχιστοποιεί την ατμοσφαιρική ρύπανση. Τέλος, στις γεωτρήσεις παραγωγής πετρελαίου χρησιμοποιείται μαζί με άλλα υλικά για την παραγωγή της γεωτρητικής λάσπης, η οποία απομακρύνει φέρνοντας στην επιφάνεια τα δημιουργούμενα θραύσματα των πετρωμάτων και ψύχει και λιπαίνει το γεωτρήσιμο (Βαρότσης, 1997).

- Αποκατάσταση περιβάλλοντος. Τα τελευταία χρόνια η χρήση της άνυδρης ασβέστου έχει βρει μεγάλο πεδίο εφαρμογών στην αποκατάσταση περιβάλλοντος. Βοηθά στην ελάττωση της ρύπανσης, στην εξυγίανση διαφόρων τύπων αποβλήτων, στην αποθείωση καπναερίων και στην ουδετεροποίηση εδαφών με την εξουδετέρωση

επιβλαβών οξέων (Τριανταφύλλου, 2004). Ειδικά, στον καθαρισμό του νερού η άνυδρη άσβεστος χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση των διανθρακικών ιόντων του νερού που είναι υπεύθυνα για τη σκληρότητα του, την απομάκρυνση βακτηρίων, τη σύμψηξη των αιωρούμενων σωματιδίων του νερού, την ουδετεροποίηση νερών πηγών και λιμνών που έχουν ρυπανθεί από την όξινη βροχή και στο βιολογικό καθαρισμό του νερού (Scott & Dunham, 1984).

2.7 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Σύμφωνα με την τελευταία έκθεση της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (ΒΔΤ) στον κλάδο των βιομηχανιών τσιμέντου, ασβέστου και οξειδίου του μαγνησίου, η συνολική παραγωγή ασβέστη σε παγκόσμιο επίπεδο το έτος 2006 ανήλθε σε 172 Mt/year (εκατομμύρια τόνους το χρόνο) και η κατανομή της στις κύριες παραγωγές χώρες παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1 (EU BAT, 2013)

Πίνακας 2.1: Παγκόσμια παραγωγή προϊόντων άνυδρης και δολομιτικής ασβέστου το έτος 2006.

Χώρα	Ετήσια Παραγωγή	
	Mt/year	(%)
Βραζιλία	6	3,5
Κίνα	75	43,6
EU-25	28	16,3
Άλλες Ευρωπαϊκές Χώρες	2	1,2
Ινδία	4	2,3
Ιαπωνία	10	5,8
Μεξικό	4	2,3
Ρωσία	8	4,7
Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	20	11,6
Άλλες Χώρες	15	8,7
Σύνολο	172	100

Μέσα στην επόμενη δεκαετία σημειώθηκε αξιόλογη αύξηση στην παγκόσμια παραγωγή των ανωτέρω προϊόντων, αφού το 2016 αυτή ανήλθε σε 350 Mt/year. Αυτή οφείλεται κυρίως στη ραγδαία αύξηση της παραγωγής που σημειώθηκε στην Κίνα, η οποία και καταγράφηκε σε 230 Mt/year. Στις υπόλοιπες χώρες και σε σύγκριση με τα στοιχεία

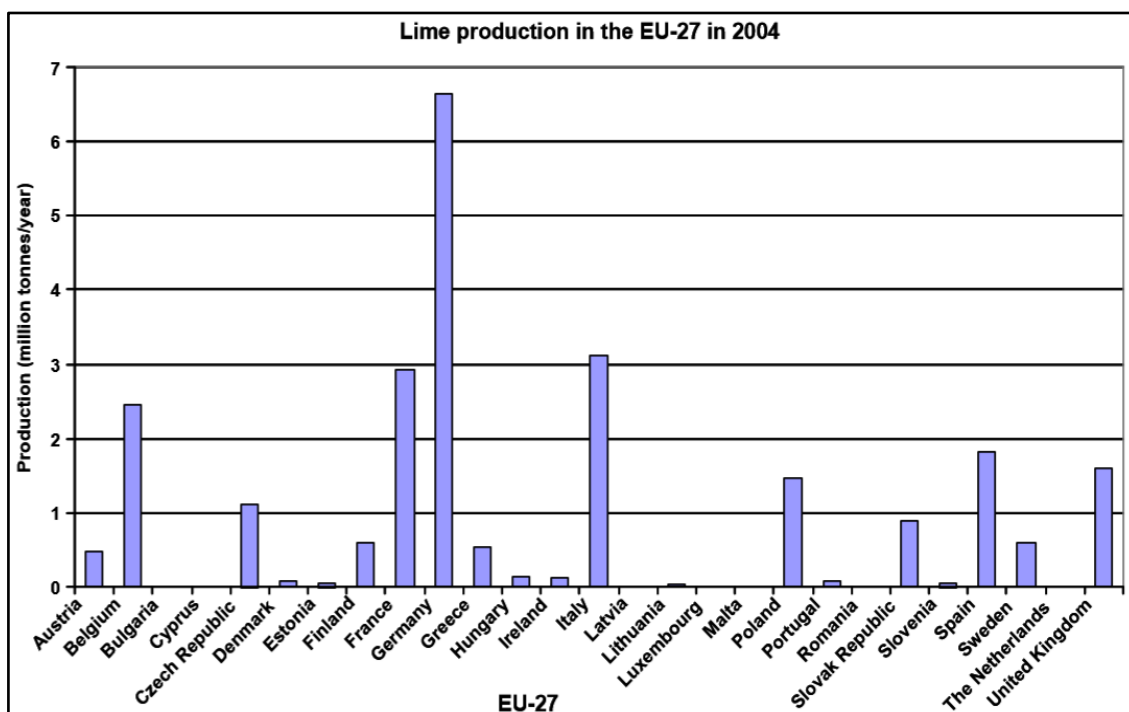
που παρατέθηκαν προηγούμενα η παγκόσμια παραγωγή το 2016 καταγράφεται στον Πίνακα 2.2 (USGS, 2017).

Πίνακας 2.2: Παγκόσμια παραγωγή προϊόντων άνυδρης και δολομιτικής ασβέστου το έτος 2016.

Χώρα	Ετήσια Παραγωγή
	Mt/year
Βραζιλία	8,3
Κίνα	230
EU-27	24,4
Ινδία	16
Τουρκία	4,3
Ιαπωνία	7,3
Μεξικό	4
Ρωσία	11
Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	17
Νότιος Αφρική	1,1
Άλλες Χώρες	27,1
Σύνολο	350

Η Γαλλία, η Γερμανία, η Πολωνία, το Βέλγιο, η Ισπανία και η Ιταλία, είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί προϊόντων ασβέστου στην EU-27, με την παραγωγή τους να αντιστοιχεί στο 20 % περίπου της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Σε τέσσερα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, δεν καταγράφεται παραγωγή, και αυτές είναι η Κύπρος, η Μάλτα, το Λουξεμβούργο και η Ολλανδία. Η δομή της βιομηχανίας ασβέστου διαφοροποιείται στα διάφορα Κράτη Μέλη. Ωστόσο, στις περισσότερες

Ευρωπαϊκές χώρες, η βιομηχανία ασβέστου αποτελείται από μικρού και μεσαίου μεγέθους εταιρείες. Υπάρχουν περισσότερες από 100 εταιρείες, που λειτουργούν στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Οι περισσότερες από αυτές, είναι μικροί παραγωγοί, συχνά με μία μόνο εργοστασιακή μονάδα. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια αναπτυσσόμενη τάση για συγχωνεύσεις τα τελευταία χρόνια, με μικρό αριθμό από μεγάλες διεθνείς εταιρείες, όπου έχουν κερδίσει ένα σημαντικό μερίδιο στην παγκόσμια αγορά. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η κατανομή της παραγωγής προϊόντων ασβέστου στην Ευρωπαϊκή αγορά το 2004, η οποία αντιστοιχούσε σε περίπου 25 Mt ασβέστου. Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής αντιστοιχεί στη Γερμανία, ενώ η χώρα μας κατέγραψε παραγωγή μικρότερη από ένα εκατομμύριο τόνους.



Διάγραμμα 2.1: Παραγωγή ασβέστου στην EU-27, το έτος 2004.

Το έτος 2003 είχαν καταγραφεί επίσημα σχεδόν 211 εγκαταστάσεις παραγωγής ασβέστου στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η κατανομή των οποίων στα Κράτη Μέλη, παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3. Η χώρα μας καταγράφει έναν αξιοσημείωτο αριθμό εταιρειών παραγωγής (συνολικά 19), με τη Γερμανία και την Ιταλία να είναι επικεφαλής (39 και 36 βιομηχανίες παραγωγής, αντίστοιχα).

Πίνακας 2.3: Κατανομή των πιστοποιημένων βιομηχανιών παραγωγής ασβέστου στα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2003 (EU BAT, 2003).

Χώρα	Παραγωγή ασβέστου και δολομιτικής άσβεστου	Παραγωγή μη δραστικής δολομιτικής ασβέστου
Βέλγιο	6	1
Βουλγαρία	6	1
Τσεχία	5	0
Δανία	1	0
Γερμανία	39	1
Εσθονία	1	0
Ελλάδα	19	0
Ισπανία	22	2
Γαλλία	16	0
Ιρλανδία	1	0
Ιταλία	36	1
Κύπρος	0	0
Λετονία	1	0
Λιθουανία	1	0
Λουξεμβούργο	0	0
Ουγγαρία	3	0
Μάλτα	0	0
Ολλανδία	0	0

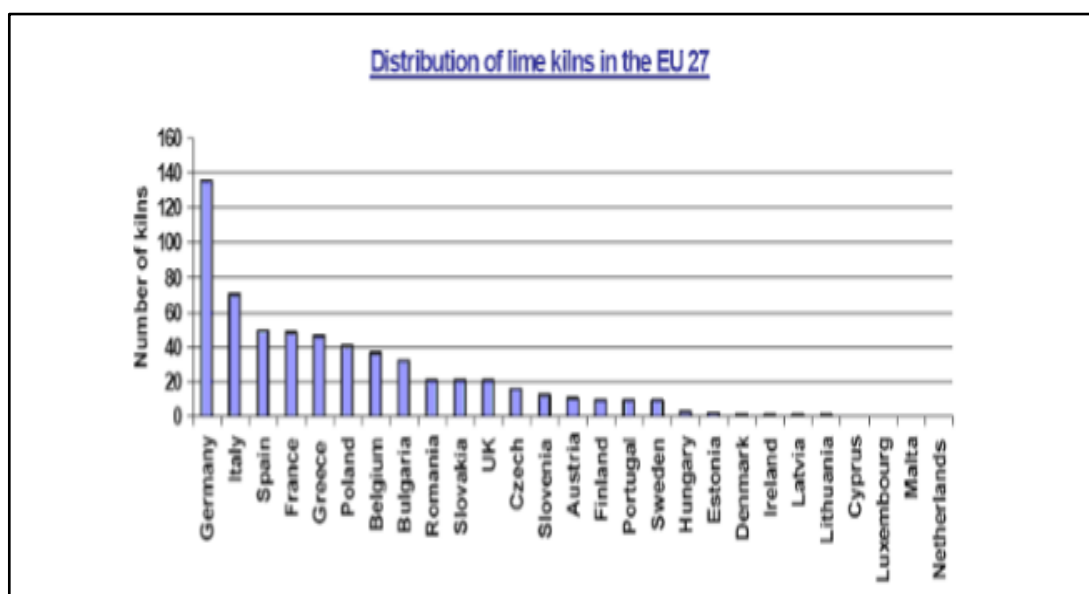
Αυστρία	6	0
Πολωνία	8	0
Πορτογαλία	4	0
Ρουμανία	8	0
Σλοβανία	3	0
Σλοβακία	6	0
Φινλανδία	6	0
Σουηδία	7	0
Ηνωμένο Βασίλειο	6	2
Σύνολο	211	8

Εκτός από τα προαναφερθέντα στατιστικά στοιχεία σχετικά με την παγκόσμια παραγωγή ασβέστου αλλά και τις εγκαταστάσεις παραγωγής ασβέστου στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σημαντικό είναι να γίνει αναφορά τόσο στον αριθμό αλλά και του τύπους των κλιβάνων που χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις παραγωγής. Έτσι, το σύνολο των κλιβάνων παραγωγής εμπορικών προϊόντων ασβέστου το 2006, έφτανε περίπου τους 597 στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 και οι οποίοι κατηγοριοποιούνται σε έξι (6) διαφορετικούς τύπους, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.4: Τύποι και αριθμός κλιβάνων ασβέστου ανά διαφορετικό τύπο, που ευρίσκοντο σε λειτουργία το 2004 στην EU-27.

Τύπος κλιβάνου	Αριθμός κλιβάνων
Μεγάλοι περιστροφικοί κλίβανοι	20
Περιστροφικοί κλίβανοι με εγκαταστάσεις προθέρμανσης	20
Κλίβανοι παράλληλης ροής (standard and fine lime)	158
Κατακόρυφοι φρεατώδης κάμινοι	74
Φρεατώδης κλίβανοι μικτής τροφοδοσίας	116
Άλλοι τύποι κλιβάνων	203
Σύνολο	597

Στο Διάγραμμα 2.2, παρουσιάζεται αναλυτικά η κατανομή των 600 αυτών περίπου κλιβάνων παραγωγής στις Ευρωπαϊκές χώρες (EuLA, 2008). Οι περισσότερες τεχνολογικές εγκαταστάσεις παραγωγής βρίσκονται στη Γερμανία (πάνω από 120 κλίβανοι παραγωγής), ενώ η Ελλάδα βρίσκεται στην πέμπτη θέση με περισσότερους από 40 κλιβάνων διαφορετικού τύπου να βρίσκονται εν λειτουργία στις εγχώριες μονάδες παραγωγής.



Διάγραμμα 2.2 : Κατανομή του συνολικού αριθμού κλιβάνων παραγωγής ασβέστου στην EU27.

2.8 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

Οι Ευρωπαϊκές προδιαγραφές **EN 459-1:2001** και **EN 459-2:2002** προβλέπουν διαφορετικούς τύπους δομικής ασβέστου (Πίνακες 2.5 & 2.6) και δίνουν ορισμούς, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης, όπως επίσης και μεθόδους δοκιμών για τον έλεγχο της ποιότητάς τους. Οι τρεις πρώτοι τύποι **CL (Calcium Lime)**, αναφέρονται στις ασβεστιτικές ασβέστους και στην ελάχιστη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου που πρέπει να έχει ο αντίστοιχος τύπος. Οι επόμενοι αναφέρονται στα προϊόντα δολομιτικής ασβέστου **DL (Dolomitic lime)** και από πλευράς χημισμού ταξινομούνται σύμφωνα με την ελάχιστη περιεκτικότητα για το άθροισμα οξειδίου του ασβεστίου και οξειδίου του μαγνησίου που αυτά περιέχουν.

Πίνακας 2.5. Τύποι ασβεστιτικής ασβέστου

Ονομασία	Συμβολισμός
Ασβεστιτική άσβεστος (Calcium Lime) 90	CL 90
Ασβεστική άσβεστος (Calcium Lime) 80	CL 80
Ασβεστιτική άσβεστος (Calcium Lime) 70	CL 70

Πίνακας 2.6. Τύποι δολομιτικής ασβέστου

Ονομασία	Συμβολισμός
Δολομιτική άσβεστος (Dolomitic Lime) 90 - 30	DL 90 – 30
Δολομιτική άσβεστος (Dolomitic Lime) 90 – 5	DL 90 – 5
Δολομιτική άσβεστος (Dolomitic Lime) 85 – 30	DL 85 – 30
Δολομιτική άσβεστος (Dolomitic Lime) 80 – 5	DL 80 – 5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκαν δέκα ανθρακικά πετρώματα που χρησιμοποιούνται από μονάδες παραγωγής προϊόντων ασβέστου που δραστηριοποιούνται στον Ελλαδικό χώρο, ως πρώτες ύλες για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου. Οι εταιρίες αυτές συμμετέχουν ως μέλη στον Ελληνικό Σύνδεσμο Ασβέστου (ΕΣΑ). Στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος που είχε ανατεθεί από τον ΕΣΑ στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του ΠΚ με τίτλο «Διερεύνηση ποιοτικών χαρακτηριστικών ασβεστολιθικών πρώτων υλών και προϊόντων καμινίας, με σκοπό τον προσδιορισμό της ποσότητας κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου», είχαν αποσταλεί το 2012 τόσο δείγματα ασβέστου σε διαφορετικές μορφές, όσο και δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες από τα μέλη του Συνδέσμου, προς ανάλυση.

Σε συνεννόηση με τον ΕΣΑ, μέρος των συγκεκριμένων πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Δεν υπήρξε δυνατότητα άντλησης πληροφοριών σχετικά με το ακριβές μέρος προέλευσης των υλών αυτών, ώστε να είναι δυνατή η μελέτη της γεωλογίας των περιοχών αυτών, ούτε τέτοιες πληροφορίες δόθηκαν από τα μέλη του Συνδέσμου. Τα δείγματα εξετάστηκαν ως πρώτες ύλες τροφοδοσίας μονάδων παραγωγής προϊόντων ασβέστου.

Αρχικός σκοπός ήταν η αξιολόγηση των δειγμάτων αυτών τόσο ως προς την ορυκτολογία όσο και ως προς τον χημισμό τους. Έγινε προσδιορισμός των περιεχόμενων ποσοστών ασβεστίτη (CaCO_3) στα δείγματα και μετρήθηκε το πορώδες τους. Στη συνέχεια και μετά από σχετική κατεργασία των πρώτων υλών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασβεστοποίησης μέσω της έψησης αυτών σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους πύρωσης. Βασικός στόχος υπήρξε η αξιολόγηση των διαφορετικών προϊόντων έψησης και πιο συγκεκριμένα της δραστηρότητας της παραγόμενης ασβέστου μέσω της πραγματοποίησης πειραμάτων ενυδάτωσης. Η δοκιμή έγινε σύμφωνα με τα όσα ορίζει το σχετικό πρότυπο και μέσω της εργαστηριακής δοκιμής ανάδευσης με περιστροφή (slaking rate test) (EN 459 – 02, 2001). Στη συνέχεια γίνεται αναλυτική παρουσίαση των υλικών και των μεθόδων που ακολουθήθηκαν στην παρούσα εργασία.

3.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι πρώτες ύλες που εξετάστηκαν, τροφοδοτούσαν δέκα μονάδες παραγωγής ασβέστου που είναι εγκατεστημένες σε διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Μερικές από αυτές τις βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων ασβέστου διαθέτουν ιδιόκτητα λατομεία και συνεπώς χρησιμοποιούν τις δικές τους πρώτες ύλες, ενώ κάποιες άλλες προμηθεύονται από εξωτερικούς συνεργάτες ποσότητες ανθρακικών πετρωμάτων για την έψηση στους κλιβάνους που διαθέτουν.

Μία μονάδα παραγωγής προέρχεται από την Πελοπόννησο. Συγκεκριμένα πρόκειται για μια ασβεστοποιία από τη Σπάρτη. Τρεις μονάδες παραγωγής έχουν έδρα τον Ασπρόπυργο στο Ν. Αττικής, δύο το Νομό Μαγνησίας στη Θεσσαλία και άλλες δύο το Ν. Καβάλας. Τέλος, μια μονάδα παραγωγής βρίσκεται στο Ν. Κοζάνης και μια δραστηριοποιείται στην Κρήτη και πιο συγκεκριμένα στο Νομό Χανίων. Η επιλογή των πρώτων υλών που αξιολογήθηκαν στην παρούσα εργασία δεν ήταν τυχαία, αλλά έγινε με σκοπό την καλύτερη αποτίμηση της επίδρασης συγκεκριμένων χαρακτηριστικών διαφορετικών ανθρακικών πετρωμάτων, στη διαδικασία ασβεστοποίησης και στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Πίνακας 3.1: Προέλευση των δειγμάτων που εξετάστηκαν εργαστηριακά.

A/A	Δείγμα	Μονάδα παραγωγής	Περιοχή
1	A1	Λακωνική ασβ. Αφοί Μπουγά	Ν. Λακωνίας
2	A2	Ασβεστοποιία Τσαβδαρίδης	Ν. Κοζάνης
3	A3	Ασβεστοποιία Βελεστίνου Α.Ε.	Ν. Μαγνησίας
4	A4	Ασβεστοποιία Βόλου Ε.Π.Ε	Ν. Μαγνησίας
5	A5	Ασβεστοποιία Παράσχος	Ν. Καβάλας
6	A6	Ασβεστοποιία Τσιριγώτη	Ασπρόπυργος (Ν. Αττικής)
7	A7	Ασβεστοποιία Δεβετζόγλου	Ασπρόπυργος (Ν. Αττικής)
8	A8	Ασβεστοποιία Μ. Ραΐκου	Ασπρόπυργος (Ν. Αττικής)
9	Δ1	Ασβεστοποιία Πιπεράκη	Ν. Χανίων
10	Δ2	Ασβεστοποιία Παράσχος	Ν. Καβάλας

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

3.3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

- **Οπτική μικροσκοπία - Μικροσκοπική μελέτη**

Η οπτική μικροσκοπία αφορά την πετρογραφική και την ιστολογική εξέταση και ανάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων καθώς και άλλων πετρωμάτων γενικά. Παρέχει τη δυνατότητα χαρακτηρισμού της ορυκτολογικής σύστασης και δομής των ασβεστολίθων. Το πολωτικό μικροσκόπιο είναι ένα από τα σημαντικότερα όργανα προσδιορισμού και μελέτης των ορυκτών και των πετρωμάτων. Βασικός σκοπός της μικροσκοπικής εξέτασης των δειγμάτων είναι η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και των ιστολογικών χαρακτηριστικών (σχήμα και μέγεθος κόκκων κ.ά.) του αρχικού υλικού (Αλεβίζος, 2009).

Από αντιπροσωπευτικά δείγματα των ανθρακικών πετρωμάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, κατασκευάστηκαν λεπτές τομές που εξετάστηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός της εταιρείας **JENALAB**. Η κατασκευή των λεπτών τομών έγινε στο Παρασκευαστήριο δειγμάτων του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Η εξέταση έγινε σε επτά (7) εκ των δέκα (10) δειγμάτων, λόγω έλλειψης του ικανοποιητικού μεγέθους τεμαχιδίων στο σύνολο των πρώτων υλών που είχαμε στη διάθεσή μας.

Με σκοπό την πιο λεπτομερή μελέτη των μακροσκοπικών δειγμάτων από τα ανθρακικά πετρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στιλπνές τομές. Η οπτική μικροσκοπική αυτή παρατήρηση έγινε με στερεοσκόπιο τύπου Motic SMZ-143 N2GG stereomicroscope με μια 12V/15W top και μια 12V/10W bottom λυχνία αλογόνου. Με τη χρήση κοπτικού μηχανήματος κόβεται ένα μικρό κομμάτι του προς εξέταση δείγματος σε μορφή πλακιδίου. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές φόρμες διαμέτρου περίπου τριών εκατοστών, στις οποίες προστίθεται το υλικό εγκλίσεως (ρητίνη). Έπειτα εμποτίζονται υπό κενό για να απομακρυνθεί ο αέρας των πόρων του δείγματος και ο εγκλωβισμένος αέρας της ρητίνης.

Τα εμποτισμένα με τεχνητή ρητίνη δείγματα προστιλβώνονται με το χέρι με SiCl200 και στη συνέχεια στιλβώνονται με τη μέθοδο Rehwald, η οποία είναι σε θέση να στιλβώσει 6 στιλπνές τομές 2,4 ή 6 εκατοστών. Κατά τη διαδικασία στιλβωσης στην

επιφάνεια του παρασκευάσματος, σχηματίζεται ένα λεπτότατο στρώμα, το οποίο οφείλεται στη μετατόπιση των επιφανειακών μορίων και καλύπτει με μορφή επιδερμίδας πάχους 0,5-1 μm , μικροανωμαλίες της επιφανείας, όπως λεπτές χαραγές που δημιουργήθηκαν κατά τη λείανση του παρασκευάσματος (Αλεβίζος, 2009). Το λειαντικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε είναι το καρβίδιο του πυριτίου ή αλουμίνα διαφόρων κοκκομετριών. Η διαδικασία της λείανσης μέσω τριβής πραγματοποιείται σε στάδια, αρχικά από το χονδρόκοκκο κλάσμα και σταδιακά, απομακρύνοντας κάθε φορά τη σκόνη, καταλήγει στο πιο λεπτό κλάσμα.

- **Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)**

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, τόσο των αρχικών όσο και αυτών που προέκυψαν μετά τα πειράματα ασβεστοποίησης, έγινε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων – X. Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων – X (Κωστάκης, 1992), είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων – X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων – X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών. Βασικές μονάδες περιθλασιμέτρου ακτίνων – X: γωνιόμετρο, απαριθμητής ακτίνων – X, μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, λυχνία ακτίνων – X, ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων, μικροϋπολογιστής καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης των δεδομένων.

Καταγράφεται η ακτινοβολία που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων – X που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση Bragg : $n\lambda = 2d\eta\mu\theta$, όπου:

n : τάξη ανάκλασης

λ : μήκος κύματος

d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

θ : γωνία πρόσπτωσης

Χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων – X τύπου D8 – Advance, (BrukerAxs), του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια των δεδομένων του λογισμικού EVA, ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan της ερευνητικής μονάδας Οικονομικής Γεωλογίας – Κοιτασματολογίας Βιομηχανικών Ορυκτών της Σχολής Μηχ.Ο.Π. Για την εξέταση των δειγμάτων με το περιθλασίμετρο ακτίνων – X χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί δειγματοφορείς οι οποίοι πληρώθηκαν με σκόνη των δειγμάτων που λειοτριβήθηκε σε πλανητικό μύλο, έτσι ώστε να προκύψουν παρασκευάσματα με τους κόκκους τους όσο το δυνατό μη προσανατολισμένους.

3.3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ & ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ

• Ασβεστιμετρία

Με τη μέθοδο της ασβεστιμετρίας γίνεται ο προσδιορισμός του περιεχόμενου ασβεστίτη (CaCO_3) στα ανθρακικά πετρώματα, έγινε με ασβεστίμετρο προσδιορισμού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), τύπου **Dietrich – Fruhling**, του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το επί τοις εκατό ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα ($\% \text{CO}_2$) που εκλύεται ανάγεται στη συνέχεια σε ασβεστίτη (CaCO_3). Η μεθοδολογία της ανάλυσης είναι η παρακάτω:

Καταγράφονται οι συνθήκες πίεσης (mm Hg) και θερμοκρασίας ($^{\circ}\text{C}$) του χώρου που γίνεται η μέτρηση. Εν συνεχεία ζυγίζεται ποσότητα λειοτριβημένου δείγματος βάρους 0.6 – 0.7 gr. Και μεταφέρεται στην κωνική φιάλη του ασβεστίμετρου μαζί με δοκιμαστικό κυλινδρικό σωλήνα που περιέχει HCl 1:3. Η φιάλη κλείνει με το πώμα του οργάνου και προτού ανακινηθεί κλείνει και η στρόφιγγα ώστε να παρεμποδιστεί η διαφυγή του εκλύομενου αερίου στην ατμόσφαιρα. Η φιάλη ανακινείται μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αντίδραση. Το αέριο που εκλύεται εκτοπίζει τη στήλη του κόκκινου διαλύματος (ελαφρά οξινισμένο διάλυμα νερού με μερικές σταγόνες HCl και την προσθήκη δείκτη ερυθρού του μεθυλίου). Αφού εξισορροπηθεί η πίεση μέσα στη στήλη με την ατμοσφαιρική, καταγράφεται η ένδειξη από τη βαθμονομημένη κλίμακα του οργάνου, που αντιστοιχεί στον όγκο (σε ml) του αερίου που εκλύθηκε κατά την αντίδραση. Παράλληλα με τα άγνωστα δείγματα, μετράται πρότυπο δείγμα ασβεστολίθου, στην προκειμένη περίπτωση περιεκτικότητας 99.01% σε CaCO_3 (43.56

% CO₂) για να υπολογιστεί ένας συντελεστής διόρθωσης (για τη βαθμονόμηση του οργάνου), ενώ επίσης καταγράφονται η πίεση και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος για την αναγωγή του εκλυόμενου όγκου CO₂ σε κανονικές συνθήκες. Η τάση ατμών του νερού P_{H₂O} απαιτείται προκειμένου να βρούμε την τάση P_{CO₂} και για δεδομένη θερμοκρασία που δίνεται από πίνακα. Συνίσταται η μέτρηση παραπάνω του ενός προτύπου όταν πρόκειται να μετρηθούν πάνω από πέντε (5) δείγματα. Από το ποσοστό επί τοις εκατό σε CO₂ που προσδιορίζεται μετά τις απαραίτητες διορθώσεις ως προς τα πρότυπα και τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος, υπολογίζεται στοιχειομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε CaCO₃.

- **Προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης**

Κατά την απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται το ποσοστό του CO₂ που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης, από τη διάσπαση των ανθρακικών πετρωμάτων. Ζυγίζεται ποσότητα ξηραμένου δείγματος, τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται στη θερμοκρασία που επιλέξαμε. Το δείγμα πέραν το τέλος του πειράματος απομακρύνεται από το φούρνο και τοποθετείται σε ξηραντήρα, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας και εν συνεχεία επαναζυγίζεται απ' ευθείας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει ως εξής:

$$\% AΠ = [(A.B - T.B) / A.B] * 100$$

όπου, A.B = το αρχικό βάρος του ξηρού δείγματος σε γραμμάρια και T.B = το τελικό βάρος του δείγματος μετά την πύρωση εξίσου 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 Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας.

- **Φασματοσκοπία ακτίνων- X φθορισμού (XRF)**

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων- X φθορισμού. Αποτελεί καταστρεπτική αναλυτική μέθοδο γεωλογικού υλικού και μετρά την εκλυόμενη ακτινοβολία ακτίνων- X κατά το «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες-Χ.

Αρχικά παρασκευάζονται δισκία γυαλιού από τις μάζες των προς εξέταση δειγμάτων που επιλέχθηκαν. Τα δισκία αυτά αποτελούνται από 1.5 gr του δείγματος αναμεμιγμένο με 7.5 gr τετραβορικό λίθιο στον αχάτη. Το παρασκεύασμα αυτό τοποθετείται στη συνέχεια στην κάψουλα όπου και προστίθενται τέσσερις σταγόνες τετραβορικό λίθιο και αρχίζει η διαδικασία της σύντηξης (950-1100 °C).

Κατά την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε Αυτόματο φασματόμετρο ακτίνων-X, τύπου διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS) (XRF) του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd). Ο προσδιορισμός έγινε με το σύστημα διαχωρισμού της ενέργειας της ακτινοβολίας (EDS). Το σύστημα φασματομετρίας ακτίνων-X φθορισμού, αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη: τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X, το δειγματοφορέα, το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας, τον ευθυγραμμιστή, τον ανιχνευτή, τον πολυδιάυλο αναλυτή και το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής

Το φασματόμετρο λειτουργεί εκπέμποντας πρωτογενείς ακτίνες X1 από την πηγή, οι οποίες προκαλούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X2 από το δείγμα (φαινόμενο φθορισμού). Οι ενέργειες των δευτερογενών ακτίνων X2 είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X1 και εξαρτώνται από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Τα άτομα αυτών των στοιχείων αναλυτικότερα, διεγείρονται από ακτίνες-X υψηλής ενέργειας και εκπέμπουν δευτερογενή ακτινοβολία (φθορισμός) ακτίνων-X, το φάσμα της οποίας αναλύεται. Καθώς οι ακτίνες-X διέρχονται μέσω της ύλης, ελαττώνεται η έντασή τους. Ο βαθμός ελάττωσης εξαρτάται από την ενέργεια της ακτινοβολίας και τη χημική σύσταση του υλικού και περιγράφεται από τον νόμο των Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

όπου I: η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, I₀: η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μ: ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης και x: το πάχος του υλικού.

Μετά την ακτινοβολήση του δείγματος και την εκπομπή της δευτερογενούς ακτινοβολίας X, η οποία ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή του οργάνου, λαμβάνεται συνεχές και γραμμικό φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση, στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς γίνεται με βάση το διάγραμμα ενέργειας – έντασης. Οι φασματικές γραμμές, που χαρακτηρίζουν τα χημικά στοιχεία εμφανίζονται σε συγκεκριμένες τιμές ενέργειας. Για την ανίχνευση ενός στοιχείου αρκεί η ανίχνευση μίας ή δύο χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής του.

Η χημική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων που εξετάστηκε σχετίζεται άμεσα με τη χημική σύσταση των πρώτων υλών. Συνεπώς είναι ιδιαίτερα χρήσιμη η μελέτη του φαινομένου του φθορισμού ακτίνων-X που πραγματοποιήσαμε στην παρούσα εργασία.

- **Προσδιορισμός πορώδους**

Μια από τις κυριότερες φυσικές ιδιότητες των πετρωμάτων, είναι το πορώδες, δηλαδή η παρουσία πόρων ή άλλων κενών χώρων μέσα στη μάζα του. Σαν πορώδες, ορίζεται ο λόγος του συνολικού όγκου των πόρων ενός δείγματος πετρώματος προς τον όγκο του δείγματος και εκφράζεται συνήθως σε μονάδες επί τοις εκατό:

$$\text{Πορώδες} = \frac{\text{Συνολικός όγκος των πόρων}}{\text{Συνολικός όγκος του πετρώματος}} * 100.$$

Όταν, προκειμένου να εκφράσουμε το πορώδες, λαμβάνουμε υπόψιν το συνολικό όγκο των κενών, ασχέτως εάν αυτά είναι μικρά ή μεγάλα και εάν επικοινωνούν ή όχι μεταξύ τους, τότε κάνουμε λόγο για το ολικό πορώδες του πετρώματος. Αν λαμβάνεται υπόψιν ο όγκος των κενών εκείνων του δείγματος οι οποίοι αλληλοσυνδέονται και επικοινωνούν μεταξύ τους, τότε αναφερόμαστε στο ανοικτό ή ενεργό πορώδες του πετρώματος. Τα ιζηματογενή πετρώματα έχουν γενικά υψηλές τιμές. Οι συμπαγείς ασβεστόλιθοι και δολομίτες έχουν πορώδες λίγων μονάδων, ενώ στις πορώδεις παραλλαγές τους, όπως στην κρητίδα, τον τραβερτίνη κ.τ.λ, οι τιμές μπορεί να φθάσουν μέχρι το 40%. Στις άμμους και τα αμμοχάλικα οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 30 και 40% ενώ στους ψαμμίτες, ανάλογα με το βαθμό της διαγενέσεώς τους και το είδος του συνδετικού υλικού, κυμαίνονται μεταξύ 2 και 40%. Οι άργιλοι, οι πηλοί και οι μάργες, έχουν πολύ μεγάλες τιμές πορώδους (από 30 έως 60%), (Greensmith, 1978).

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων υπολογισμού του πορώδους των πρώτων υλών χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο **Hg Autopore 9500 (Micromeritics, Italy)** του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών & Υάλου της Σχολής Μηχ.Ο.Π.

3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΨΗΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (Slaking Rate Tests)

Ως δραστικότητα μιας χημικά ενεργής ασβέστου ορίζεται η ένταση με την οποία αυτή αντιδρά με το νερό για το σχηματισμό υδρασβέστου. Οι μετρήσεις της δραστικότητας γίνανε σύμφωνα με το πρότυπο EN 459.02, όπου μετριέται ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης μέσα σε συγκεκριμένο διάστημα. Η διαδικασία αυτή συνίσταται στην όσο το δυνατό ταχύτερη ενυδάτωση του παραγόμενου μετά από πύρωση υλικού, με τη μέθοδο ανάδευσης με περιστροφή, ώστε να αποφεύγεται η προσρόφηση της υγρασίας του αέρα.

Στα δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε αρχικά μελέτη αέριας σβέσης των προϊόντων της έψης τους. Για το σκοπό αυτό έγινε σε πρώτη φάση έψηση ικανής ποσότητας δείγματος από τις πρώτες ύλες στους 950 °C για 4 ώρες, σε τεμάχια ίδιας κοκκομετρικής διαβάθμισης με εκείνη όπου χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα για τον προσδιορισμό της δραστικότητας της παραγόμενης ασβέστου που ακολούθησαν μετέπειτα. Τα δείγματα μετά την έψηση τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα πληρωμένο με νερό και παρέμειναν εκεί για χρονικό διάστημα 48 ωρών. Παρατηρήθηκε διόγκωση των κόκκων, που οφείλεται στο φαινόμενο της ενυδάτωσης των οξειδίων ασβεστίου ή/και μαγνησίου και στη συνέχεια φυσικός θρυμματισμός τους (Dusting). Μετά την πάροδο των 48 ωρών δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω διόγκωση και τα δείγματα ακτινογραφήθηκαν. Πραγματοποιήθηκε τόσο ποιοτική όσο και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων της αέριας σβέσης.

Τα δέκα δείγματα των πρώτων υλών που μελετήθηκαν εργαστηριακά δεν ήταν όλα στη επιθυμητή μορφή κοκκομετρίας που ορίζει το πρότυπο για την πραγματοποίηση της μελέτης δραστικότητας και για το λόγο αυτό έγινε επιλεκτική θραύση λειοτρίβηση και κοσκίνιση, ώστε να λάβουμε συνολική ποσότητα 500gr από το απαιτούμενο διαβαθμισμένο κοκκομετρικό κλάσμα κάθε δείγματος. Η κοκκομετρική διαβάθμιση της πρώτης ύλης πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων έψησης, ήταν αυτή του κλάσματος [- 4.00 mm, + 2.00 mm].

Για την πραγματοποίηση της εργαστηριακής δοκιμής ενυδάτωσης των κονιών με τη μέθοδο της υγρής σβέσης, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που απεικονίζεται στην Εικόνα

3.1. Η μέτρηση των τιμών ανόδου της θερμοκρασίας γίνεται με ψηφιακή καταγραφή (12 IKATRON Digital Temperature Measuring-DTM), από αισθητήρα μέτρησης της θερμοκρασίας που είναι εμβαπτισμένος στην ποσότητα του νερού. Η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα με ανάδευση υπό περιστροφή μέσω κατάλληλου μηχανισμού (overhead stirrer). Το χρονικό διάστημα της μέτρησης είναι 20 λεπτά και η καταγραφή των τιμών ανόδου της θερμοκρασίας γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Με τα αποτελέσματα που προκύπτουν, κατασκευάζονται καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας από την εξώθερμη αντίδραση ενυδάτωσης της ασβέστου, συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής των μετρήσεων.

Η ταχύτητα περιστροφής του αναδευτήρα είναι 200-300 περιστροφές ανά λεπτό και η απαιτούμενη ποσότητα του υλικού πρέπει να προστίθεται άμεσα μετά την πύρωση και το όλο σύστημα να καλύπτεται αμέσως. Η πρώτη ένδειξη αύξησης της θερμοκρασίας καταγράφεται μετά από 10 δευτερόλεπτα, εν συνεχεία μετά από 15 δευτερόλεπτα, 30 δευτερόλεπτα, 45 δευτερόλεπτα, 1 λεπτό και συνεχίζουν να καταγράφονται κάθε 30 δευτερόλεπτα. Η καταγραφή της αύξησης της θερμοκρασίας συνεχίζεται μέχρις ότου αυτή είναι μικρότερη από 0.5 °C για τρεις συνεχόμενες μετρήσεις.

Η ποσότητα του αρχικού δείγματος πριν από την έψηση ήταν 140gr, κάθε φορά. Τα πειράματα ασβεστοποίησης έγιναν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης των πρώτων υλών. Αυτές των 850, 950 και των 1050 °C και για χρονικό διάστημα παραμονής 4 ωρών στη θερμοκρασία της έψησης. Για τη μελέτη της δραστηριότητας, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 75gr από τις παραγόμενες κονίες, η οποία προστίθεντο σε ποσότητα 500ml νερού. Η αρχική ποσότητα του νερού μέσα στο θερμικά μονωμένο δοχείο είχε θερμοκρασία περίπου στους 20 °C. Με τον αναδευτήρα να περιστρέφεται, γίνεται εισαγωγή όλης της ζυγισμένης ποσότητας του δείγματος απ' ευθείας μέσα στο νερό μέσω της τροφοδοσίας του δοχείου. Εκείνη τη στιγμή, καθώς έχει μελετηθεί, πρέπει να ξεκινήσει το τεστ. Με τις πολύ δραστικές ασβέστους, μετράμε τη θερμοκρασία σε μικρότερο μεσοδιάστημα, ενώ σε λιγότερο ενεργά προϊόντα έψησης, η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί έπειτα από μερικά λεπτά ή σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα με την πάροδο μεγαλύτερων χρονικών διαστημάτων.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων κατασκευάστηκαν καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας (°C) συναρτήσει του χρόνου (min). Η χημική αντίδραση μεταξύ της

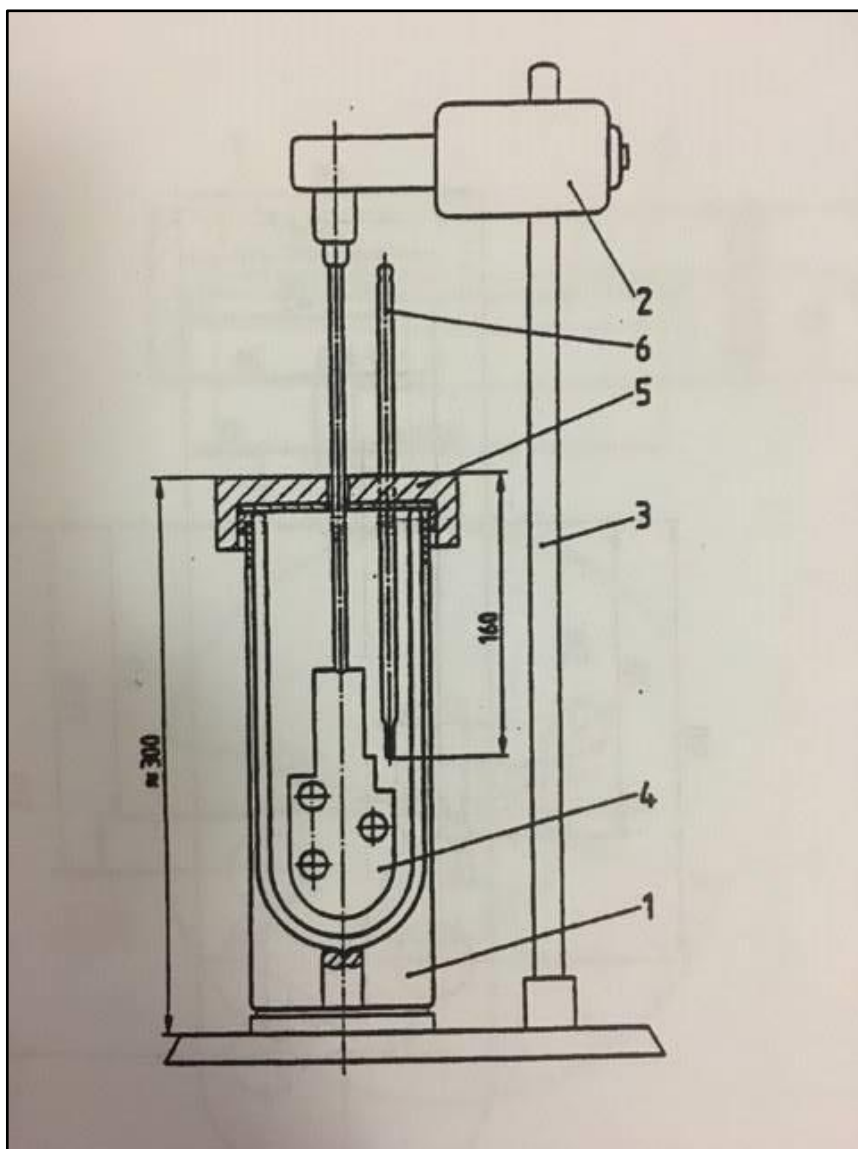
ποσότητας του CaO ή/και MgO που περιέχεται στα δείγματα και του νερού θεωρείται πως ολοκληρώνεται, όταν η θερμοκρασία που καταγράφεται λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της T'_{max} . Ωστόσο, είναι αναγκαίο να υπάρχει ένα κοινό σημείο αναφοράς ανάμεσα στις μετρήσεις των δειγμάτων. Για το λόγο αυτό γίνεται μια προσαρμογή των τιμών της θερμοκρασίας, ως προς ένα συγκεκριμένο ποσοστό κατά το οποίο έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση. Το ποσοστό που αποδίδει καλύτερα αυτή την αναγωγή είναι το 80% και η τιμή της ανόδου θερμοκρασίας (T_u) που το εκφράζει υπολογίζεται βάση της εξίσωσης (EN 459-2, 2001):

$$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$$

όπου T_0 είναι η αρχική θερμοκρασία του νερού (25 °C). Τέλος, υπολογίζεται η τιμή ανόδου της θερμοκρασίας T_{max} , η οποία προκύπτει από την παρατηρούμενη τιμή μέγιστης ανόδου της θερμοκρασίας T'_{max} διορθωμένη ως προς την αντίστοιχη αρχική θερμοκρασία του νερού, βάσει της εξίσωσης:

$$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$$

Έχοντας υπολογίσει την τιμή της παραμέτρου T_u η τιμή t_u που αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα στο οποίο καταγράφεται η συγκεκριμένη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας, υπολογίζεται από την κάθε καμπύλη ανόδου της θερμοκρασίας ξεχωριστά. Με τον τρόπο αυτό η μέτρηση της δραστηρότητας της αερικής φάσης σε κάθε δείγμα είναι περισσότερο αξιόπιστη και ακριβής, γιατί βασίζεται στην αξιολόγηση δυο παραμέτρων. Ανάμεσα σε προϊόντα έψησης διαφορετικών συνθηκών του ίδιου δείγματος που παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές T_u , πιο δραστικό θεωρείται το περιεχόμενο εκείνου για το οποίο η τιμή ανόδου της θερμοκρασίας στην τιμή T_u , λαμβάνει χώρα στο μικρότερο χρονικό διάστημα t_u (Triantafyllou et al., 2011).



Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη πραγματοποίησης των πειραμάτων ενυδάτωσης των κονιών με τη μέθοδο της υγρής σβέσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση και το χαρακτηρισμό των ανθρακικών πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή ασβέστου.

4.1.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η προέλευση των ανθρακικών πετρωμάτων μπορεί να είναι χημική, αλλά και βιογενής. Τα κυριότερα ορυκτά που περιέχονται σε ανθρακικά πετρώματα είναι ο ασβεστίτης $\{CaCO_3$, τριγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης}, δολομίτης $\{CaMg(CO_3)_2$, τριγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης} και αραγωνίτης $\{CaCO_3$, ρομβικό σύστημα κρυστάλλωσης}. Άλλα μη ανθρακικά ορυκτά συστατικά των ανθρακικών πετρωμάτων μπορεί να είναι: χαλαζίας, μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης ή σερίκίτης), χλωρίτης, άστριοι, γραφίτης κ.α.

Τα τρία κύρια συστατικά των ανθρακικών πετρωμάτων είναι (Τσιραμπίδης 1996):

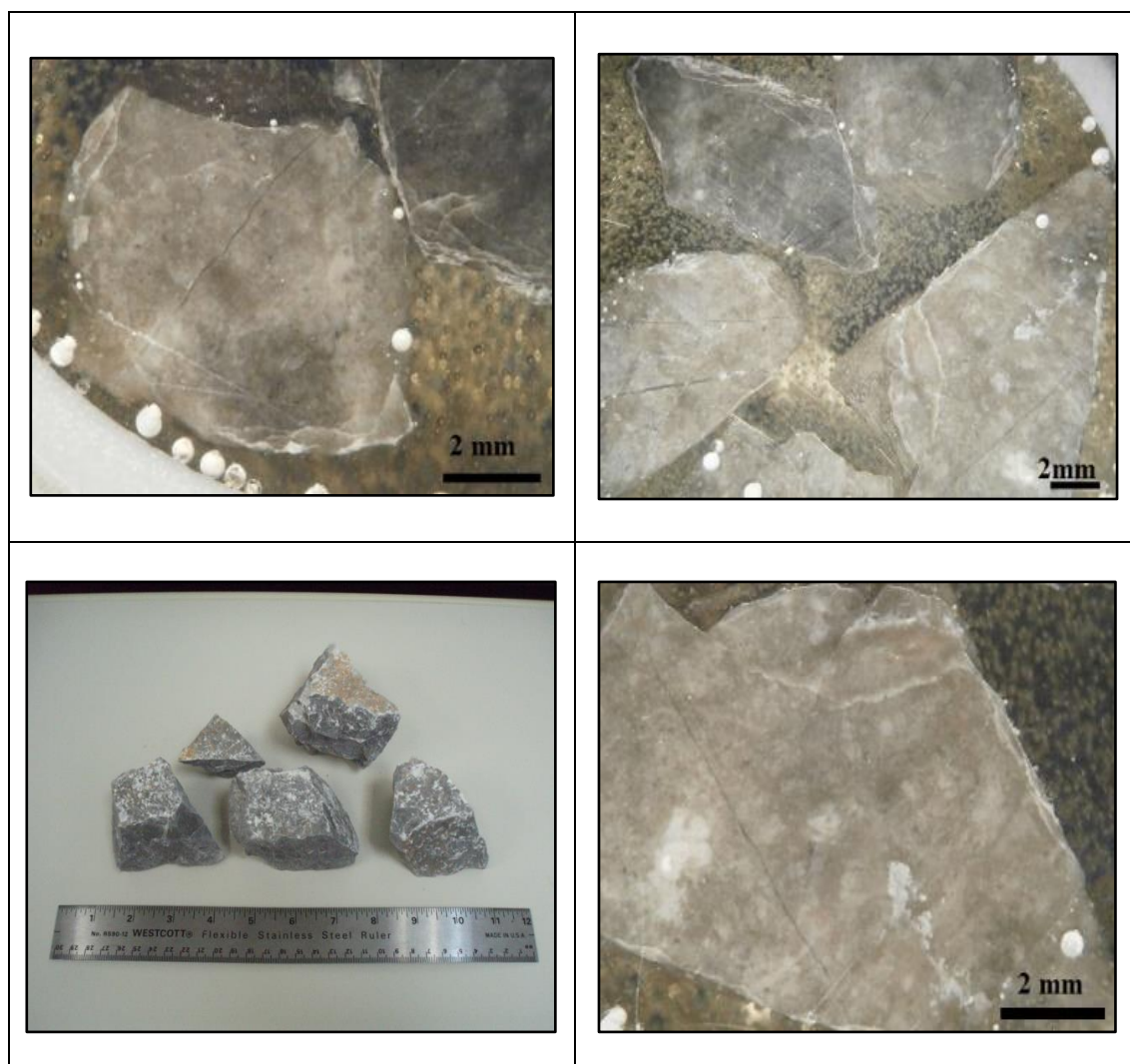
- ✓ Αλλόχθονα συστατικά: είναι οργανωμένα συσσωματώματα ανθρακικών ιζημάτων που έχουν σχηματιστεί μέσα στη λεκάνη απόθεσης. Πρόκειται για ωόλιθους, βιοκλάστες, σφαιρίδια και ενδοκλάστες.
- ✓ Μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης (μικρίτης): ιζήματα με κόκκους μικρότερο των 5 μm σε διάμετρο. Οι περισσότεροι κόκκοι σχηματίζονται στη λεκάνη απόθεσης, είτε ως κατακρημνίσματα υλικού από το θαλασσινό νερό, είτε από τη διάσπαση των σκελετικών στοιχείων των οργανισμών.
- ✓ Σπαριτικός ασβεστίτης: ιζήματα με κόκκους μεγέθους μεγαλύτερου από 5 μm σε διάμετρο. Συνήθως, είναι συγκολλητικό υλικό και γι αυτό το λόγο μπορεί να σχηματιστεί στο πέτρωμα δευτερογενώς με μετά την απόθεση των αλλόχθονων συστατικών και του μικρίτη.

- **Μακροσκοπική εξέταση και μελέτη στιλπνών τομών στο στερεοσκόπιο**

Στην παράγραφο που ακολουθεί, γίνεται μια σύντομη μακροσκοπική περιγραφή για τα δείγματα που εξετάστηκαν. Παρατηρούνται εμφανείς μεταξύ τους διαφορές όσον αφορά το χρώμα και τη δομή των πετρωμάτων.

Δείγμα A1

Πρόκειται για ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από τη Λακωνική ασβεστοποιία Αφοί Μπουγά, με έδρα στη Λακωνία. Μακροσκοπικά, είναι τεφρό πέτρωμα, μαζώδες και με μικρή παρουσία φλεβιδίων και διακλάσεων που διατρέχουν την κύρια μάζα του υλικού. Διακρίνονται με γυμνό μάτι περιοχές λευκού χρώματος που αποδίδονται σε κρυστάλλους ασβεστίτη μεγαλύτερου μεγέθους από εκείνους της κύριας μάζας του πετρώματος.



Εικόνα 4.1: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A1.

Δείγμα Α2

Ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιία Τσαβδαρίδης, με έδρα την Κοζάνη. Μακροσκοπικά, ο σχηματισμός έχει λευκότεφρο χρώμα, είναι μαζώδες και διατρέχεται από μικροσκοπικά λευκά φλεβίδια. Είναι ορατοί στην επιφάνειά του κρύσταλλοι σπαρίτη και υαλώδεις κρύσταλλοι χαλαζία.



Εικόνα 4.2: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφία στιλπνής τομής του δείγματος Α2.

Δείγμα Α3

Πρόκειται για ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιία Βελεστίνου Α.Ε., με έδρα το Βόλο. Μακροσκοπικά, ο σχηματισμός είναι συμπαγής, λευκού χρώματος με μια ελαφρά τεφρή απόχρωση και διέρχεται από μικρό αριθμό λευκών φλεβιδίων.



Εικόνα 4.3: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφία στιλπνής τομής του δείγματος Α3.

Δείγμα A4

Πρόκειται για ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιία Βόλου ΕΠΕ. Μακροσκοπικά είναι ένα υπόλευκο, κρυσταλλικό ανθρακικό πέτρωμα. Ακόμη, διακρίνονται μικροσκοπικά λευκά φλεβίδια πιθανόν πληρωμένα με σπαριτικό υλικό, και κρύσταλλοι χαλαζία που περιέχονται στο πέτρωμα. Διακρίνεται μια σχετική στρωμάτωση της κύριας ασβεστιτικής κρυσταλλικής μάζας. Στα δυο αυτά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν από μονάδες παραγωγής εγκατεστημένες στο Βόλο, η κοκκομετρία των πρώτων υλών που είχαμε στη διάθεσή μας δεν επέτρεψε την παρασκευή λεπτών τομών. Ωστόσο, η μακροσκοπική παρατήρηση και των δυο δειγμάτων παραπέμπει σε εικόνα ανακρυσταλλωμένων ασβεστολιθικών πετρωμάτων.



Εικόνα 4.4: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A4.

Δείγμα A5

Πρόκειται για ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιία Παράσχος και συγκεκριμένα το Λατομείο Β' το οποίο διαχειρίζεται η εταιρεία. Μακροσκοπικά, το πέτρωμα έχει λευκό χρώμα και είναι αδροκρυσταλλικό.



Εικόνα 4.5: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A5.

Δείγμα Α6

Ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιΐα Τσιριγώτη, με έδρα τον Ασπρόπυργο. Μακροσκοπικά, ο σχηματισμός είναι τεφρόλευκος ενώ κατά θέσεις είναι ευδιάκριτες ρόδινες αποχρώσεις της κύριας ανθρακικής μάζας (πιθανότατα λόγω της παρουσίας ποσότητας οξειδίων του σιδήρου) και διατρέχεται από μικροσκοπικά λευκά και λευκορόδινα φλεβίδια που είναι πληρωμένα με σπαριτικό ασβεστιτικό υλικό.



Εικόνα 4.6: Μακροσκοπικό τεμάχιο και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος Α6.

Δείγμα A7

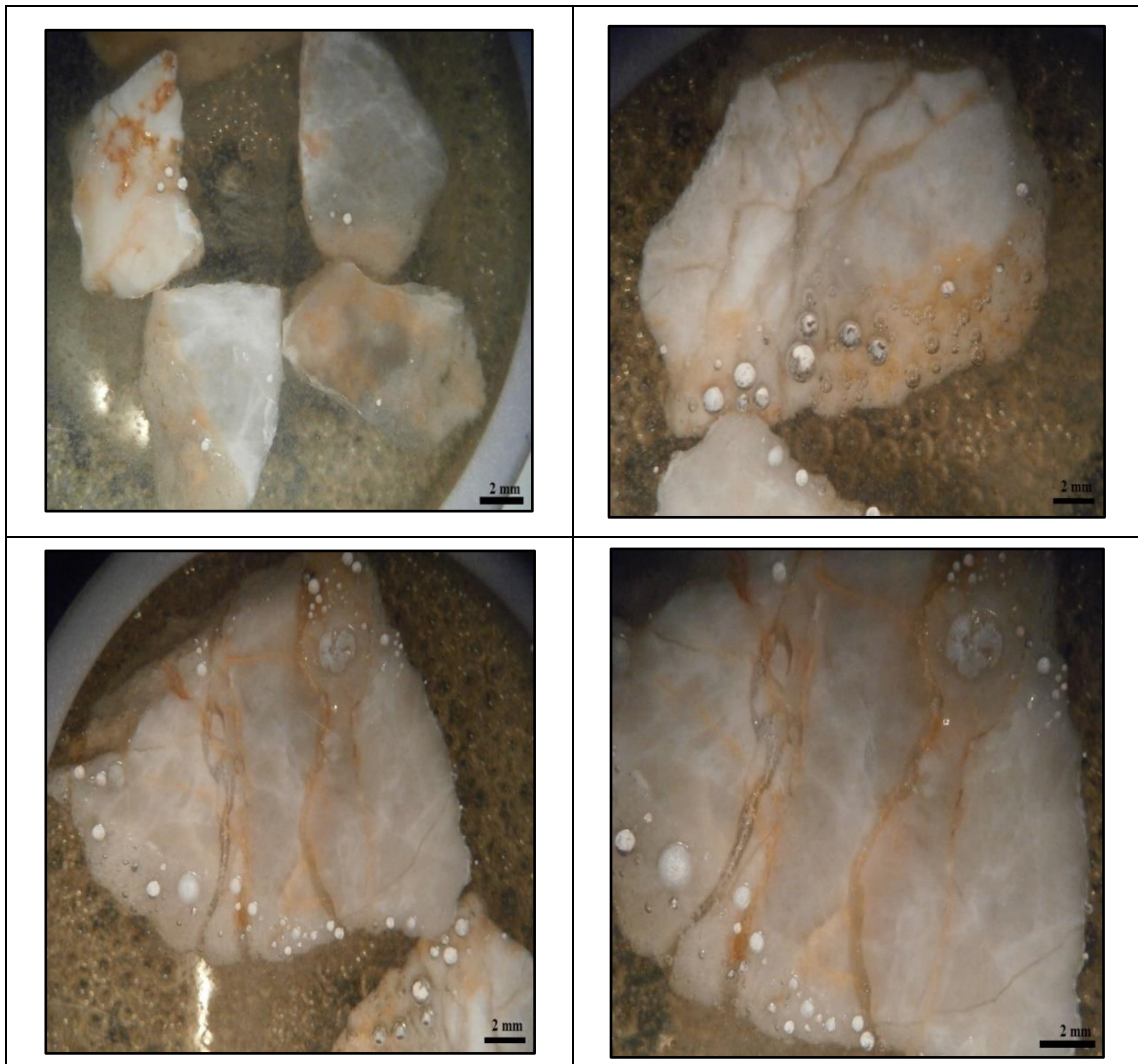
Πρόκειται για ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ασβέστου από την Ασβεστοποιία Δεβετζόγλου. Μακροσκοπικά, ο σχηματισμός είναι λευκός και ανοιχτότεφρος κατά θέσεις, διατρεχόμενος από δίκτυο σπαριτικών φλεβών και διακλάσεις ανοιχτού τεφρού καθώς και λευκορόδινου χρώματος. Είναι ευδιάκριτοι ευμεγέθεις κρύσταλλοι ασβεστίτη.



Εικόνα 4.7: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A7.

Δείγμα A8

Ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιία Μ. Ραΐκου, με έδρα τον Ασπρόπυργο. Πρόκειται για πέτρωμα τεφρόλευκου χρώματος με ευδιάκριτο δίκτυο σπαριτικών φλεβών λευκού χρώματος. Παρατηρούνται φλεβίδια καστανοκόκκινου χρώματος που πιθανόν να οφείλονται σε οξείδια του σιδήρου.



Εικόνα 4.8: Φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος A8.

Δείγμα Δ1

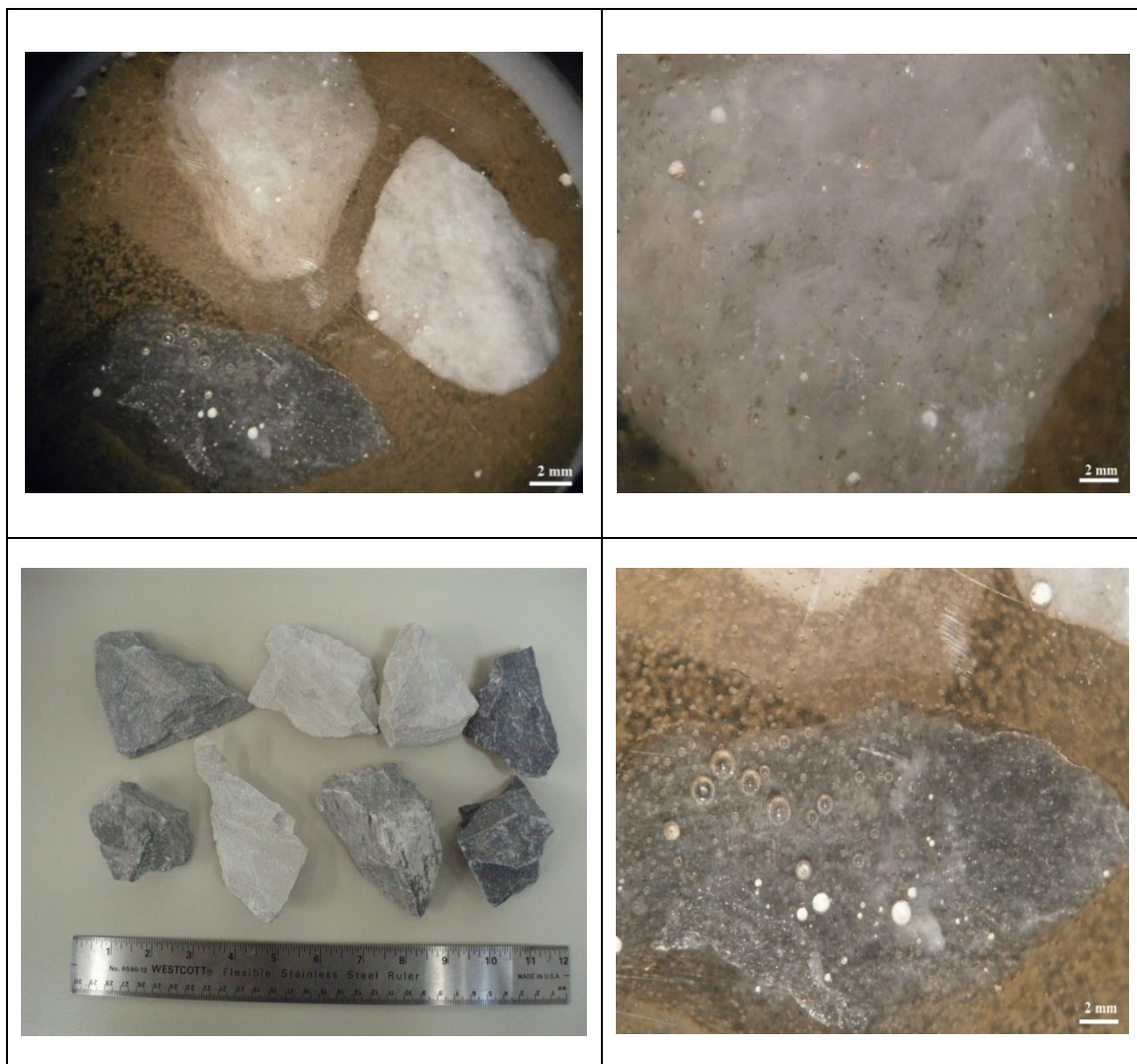
Πρόκειται για ανθρακικό πέτρωμα που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη από την Ασβεστοποιΐα Πιπεράκη, με έδρα τα Χανιά. Μακροσκοπικά, το πέτρωμα έχει τεφρόλευκο χρώμα είναι πολύ συμπαγές και έχει μια ομοιόμορφη κρυσταλλική μάζα.



Εικόνα 4.9: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφίες στιλπνών τομών του δείγματος Δ1.

Δείγμα Δ2

Πρόκειται για πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ασβέστου από την Ασβεστοποιΐα Παράσχος, με έδρα την Καβάλα και συγκεκριμένα από Λατομείο Α΄ της εταιρίας. Στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να είναι παρόντες δυο διαφορετικοί τύποι ανθρακικού υλικού. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται συμπαγείς κόκκοι λευκής (Δ2 I) και τεφρής απόχρωσης (Δ2 II) η μάζα των οποίων είναι κύρια αδροκρυσταλλική. Οι δεύτεροι είναι πιθανόν δολομιτικής σύστασης ενώ οι πρώτοι κυρίως ασβεστιτικής. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ασβεστοποίησης, διαχωρίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τα τεμάχια της λευκής απόχρωσης (δείγμα Δ2 I).



Εικόνα 4.10: Μακροσκοπικά τεμάχια και φωτογραφία σιλπνής τομής του δείγματος Δ2.

- **Μικροσκοπική εξέταση – Μελέτη λεπτών τομών**

Δείγμα A1

Μικροσκοπικά το πέτρωμα χαρακτηρίζεται από την παρουσία μικριτικού ασβεστιτικού υλικού και πληθώρας απολιθωμάτων (γαστερόποδα και ελασματοβράγχια). Κατά τόπους συναντώνται και ευμεγέθεις κρύσταλλοι ασβεστίτη οι οποίοι έχουν πληρώσει κενά δευτερογενώς. Φλεβίδια από ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη διαπερνούν την κύρια μάζα του πετρώματος (Εικ. 4.11 α & β). Κατά Folk (1959), θεωρείται μικριτικός ασβεστόλιθος.

Δείγμα A2

Στο μικροσκόπιο η εμφάνιση του συγκεκριμένου σχηματισμού δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση. Τα ανθρακικά ορυκτά και συγκεκριμένα οι κρύσταλλοι ασβεστίτη διαμορφώνουν μικριτικό έως και σπαριτικό ιστό. Πρόκειται για ένα ολοκρυσταλλικό ασβεστολιθικό πέτρωμα (Εικ. 4.12 α & β).

Δείγμα A5

Η μελέτη των λεπτών τομών (Εικ. 4.13 α & β), επιβεβαίωσε τη μακροσκοπική παρατήρηση για την ύπαρξη ενός αδροκρυσταλλικού ιστού. Τα ανθρακικά ορυκτά διαμορφώνουν ένα κοκκοβλαστικό – πολυγωνικό – συμπλεκτικό ιστό. Το μέσο μέγεθός τους είναι περίπου 2mm και χαρακτηρίζεται ως μεσοκοκκώδες. Οι κόκκοι του ασβεστίτη που κυριαρχούν έχουν διδυμίες, έχουν έντονη διπλοθλαστικότητα και υψηλά χρώματα πόλωσης. Παρουσιάζουν μικρή παραμόρφωση κατά θέσεις, πιθανότατα ως αποτέλεσμα μιας ελαφράς τεκτονικής καταπόνησης. Πρόκειται για ένα ανακρυσταλλωμένο ανθρακικό πέτρωμα (μάρμαρο).

Δείγμα A6

Το δείγμα αυτό αποτελείται από μικροσπαριτικούς κόκκους ασβεστίτη, ενώ μικρίτες αποτελούν το υλικό πλήρωσης σε μικροδιακλάσεις που παρουσιάζονται στον ιστό του πετρώματος. Οι μικροσπαρίτες είναι αλλοτριόμορφοι και έχουν ασαφή περατωτικά όρια (Εικ. 4.14 α & β).

Δείγμα Α7

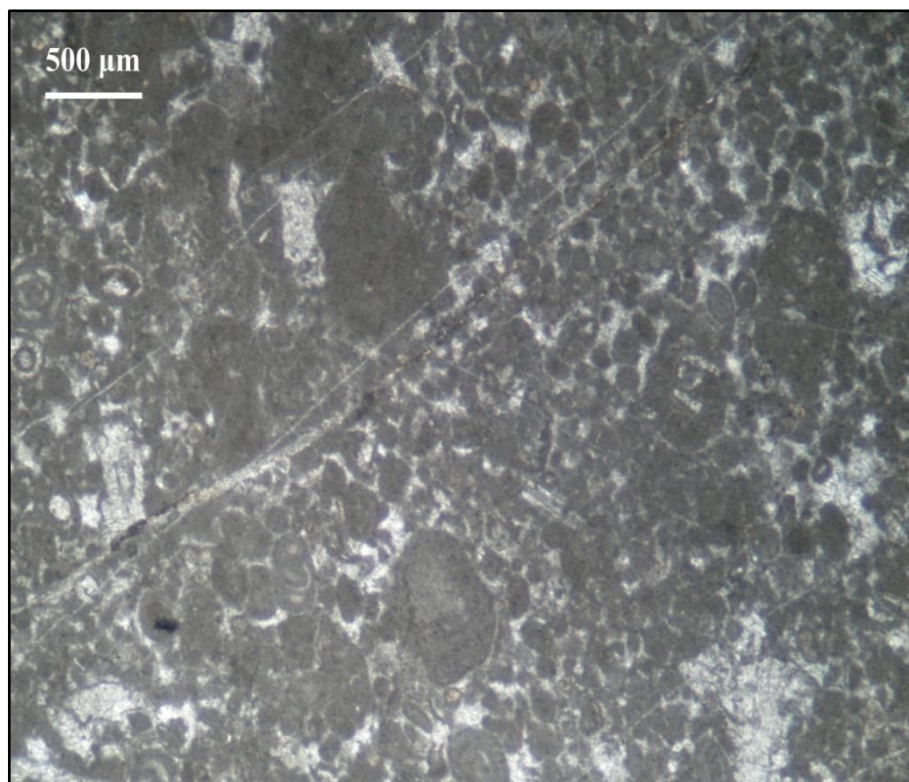
Η μικροσκοπική εικόνα του δείγματος φανερώνει έναν ολοκρυσταλλικό ιστό, που η κύρια μάζα του αποτελείται από μικριτικό ασβεστίτη. Ωστόσο, είναι ορατά φλεβίδια μικρού μεγέθους που περιέχουν μικριτικό υλικό αλλά και κάποια μεγαλύτερου μεγέθους που είναι πληρωμένα με ανακρυσταλλωμένους ευμεγέθεις κρυστάλλους σπαρίτη (Εικ. 4.15 α & β).

Δείγμα Δ1

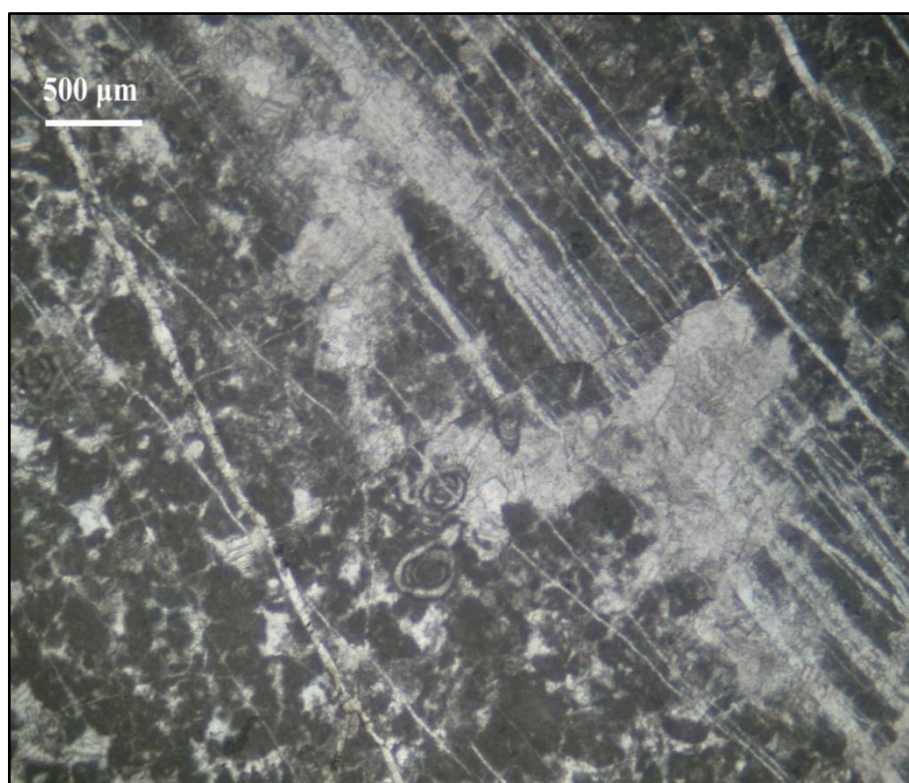
Μικροσκοπικά το πέτρωμα παρουσιάζει έναν ολοκρυσταλλικό γρανοβλαστικό ιστό που αποτελείται από ανθρακικά ορυκτά (κυρίως ευμεγέθεις κρυστάλλους δολομίτη), με αλλοτριόμορφο έως και υπιδιόμορφο σχήμα και σαφή περατωτικά όρια. Το μέγεθος των κόκκων φτάνει έως και τα 0,5 mm και το ανθρακικό πέτρωμα χαρακτηρίζεται ως μεσοκοκκώδες (Εικ. 4.16 α & β).

Δείγμα Δ2

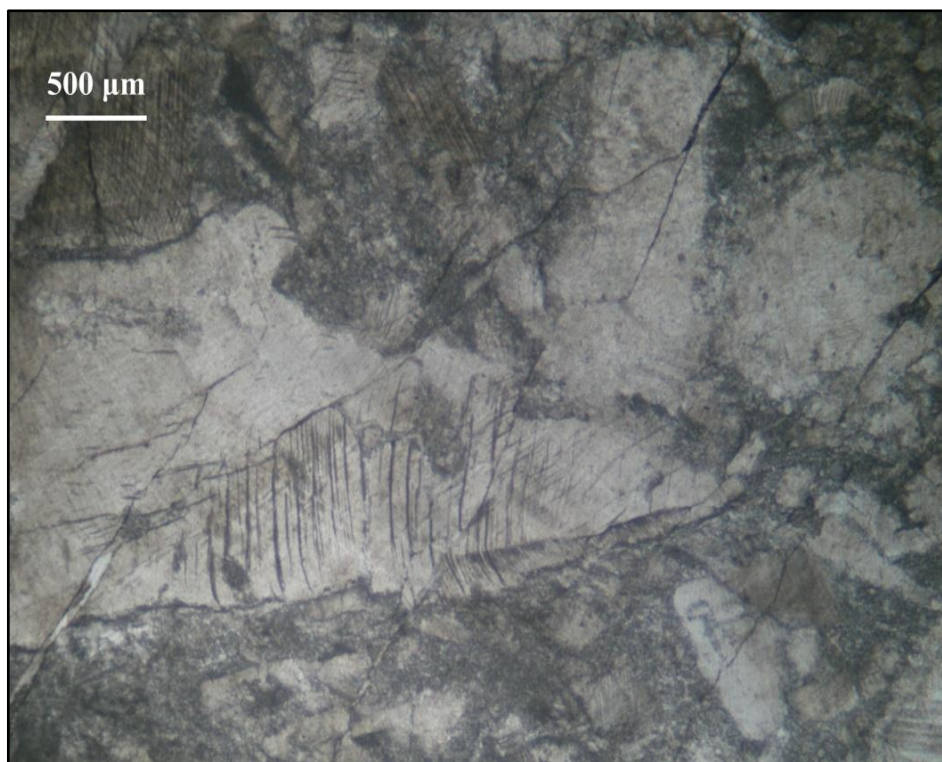
Πρόκειται για το δεύτερο δείγμα πρώτης ύλης με προέλευση την Καβάλα. Συγκριτικά με τη μικροσκοπική εικόνα που παρατηρήθηκε στο Δείγμα Α5, εδώ ο ιστός είναι πιο λεπτοκοκκώδης (Εικ. 4.17 α & β). Τα ανθρακικά ορυκτά (κυρίως κρύσταλλοι ασβεστίτη αλλά και δολομίτη) διαμορφώνουν ένα κοκκοβλαστικό – πολυγωνικό – συμπλεκτικό ιστό. Οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη είναι αλλοτριόμορφοι, με έντονη μεταβολή του αναγλύφου και του σχισμού, έχουν έντονη διπλοθλαστικότητα και υψηλά χρώματα πόλωσης. Στην κύρια μάζα του πετρώματος παρατηρούνται μεμονωμένοι κρύσταλλοι χαλαζία και μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης).



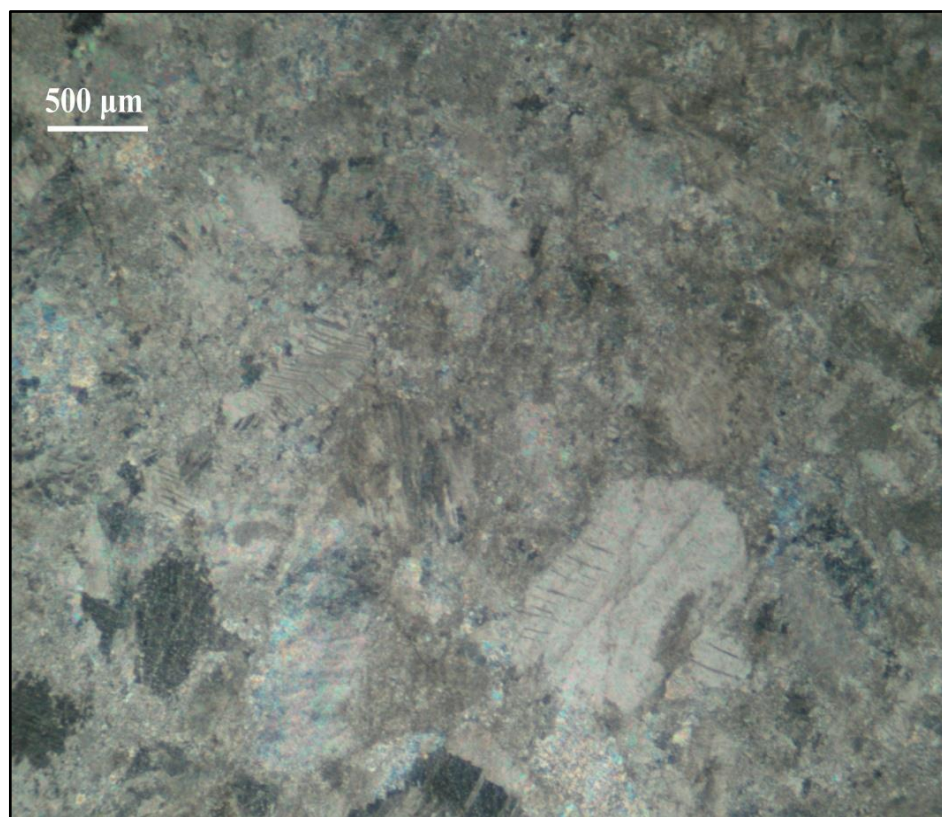
Εικόνα 4.11 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



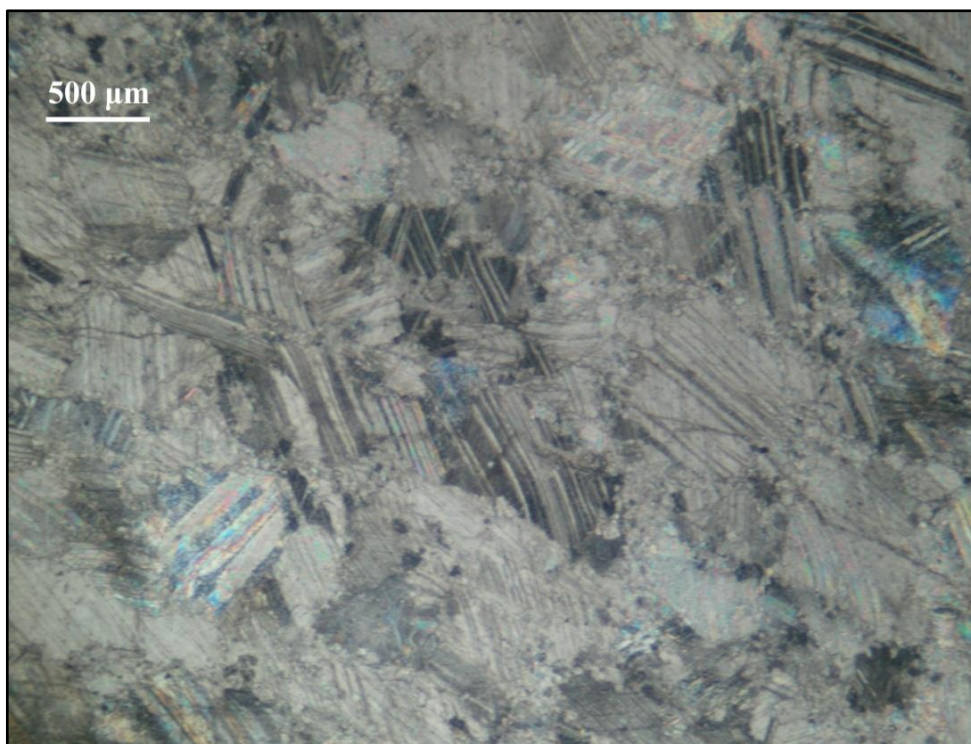
Εικόνα 4.11 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



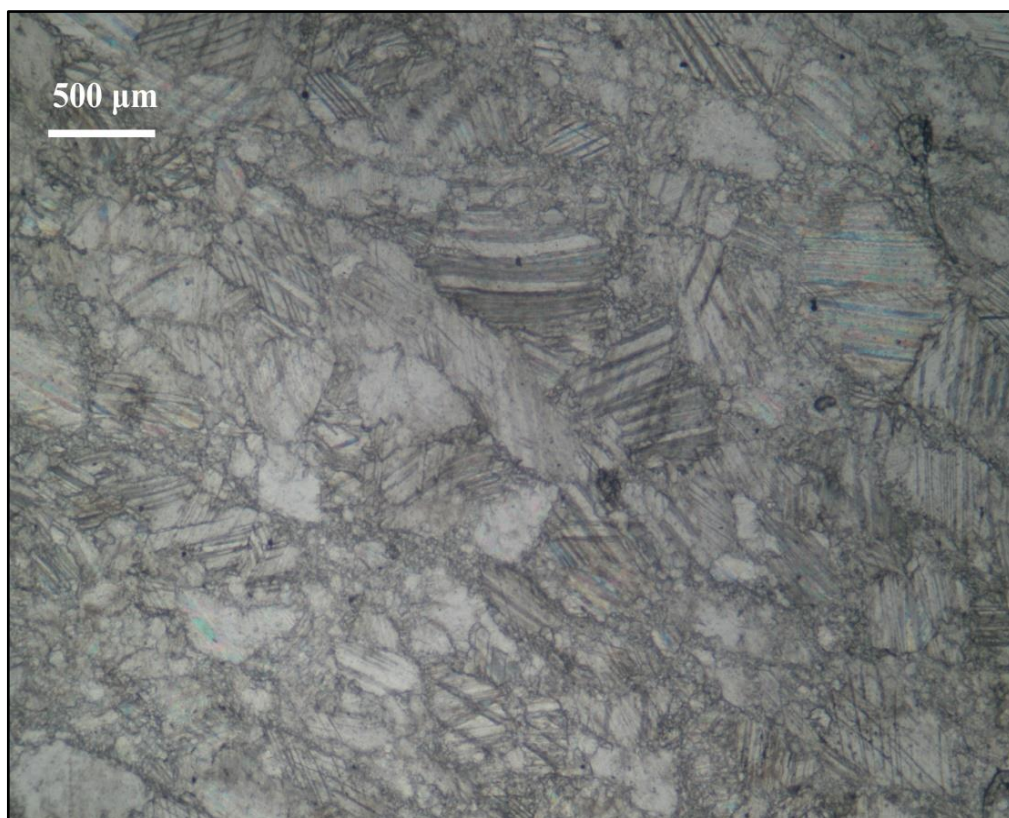
Εικόνα 4.12 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



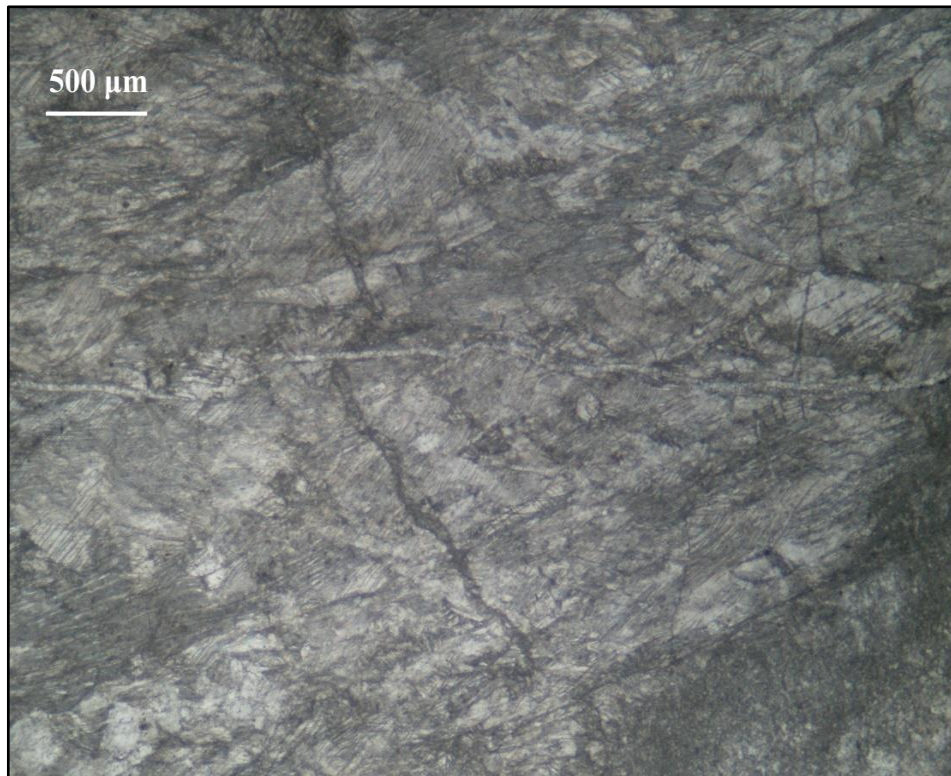
Εικόνα 4.12 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).



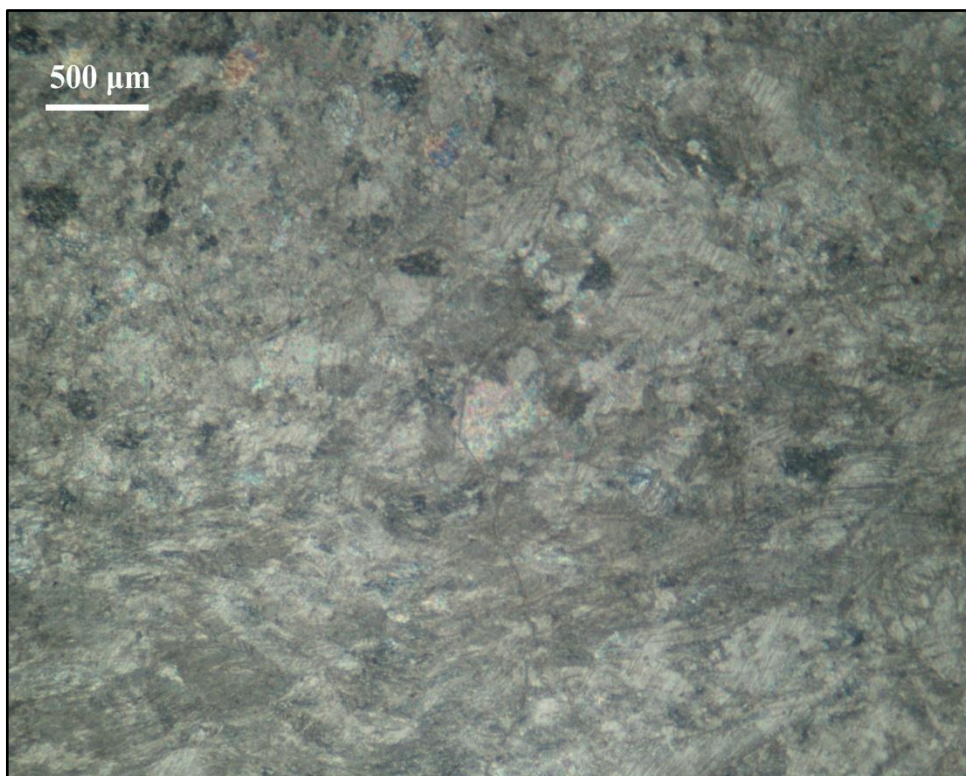
Εικόνα 4.13 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A5, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).



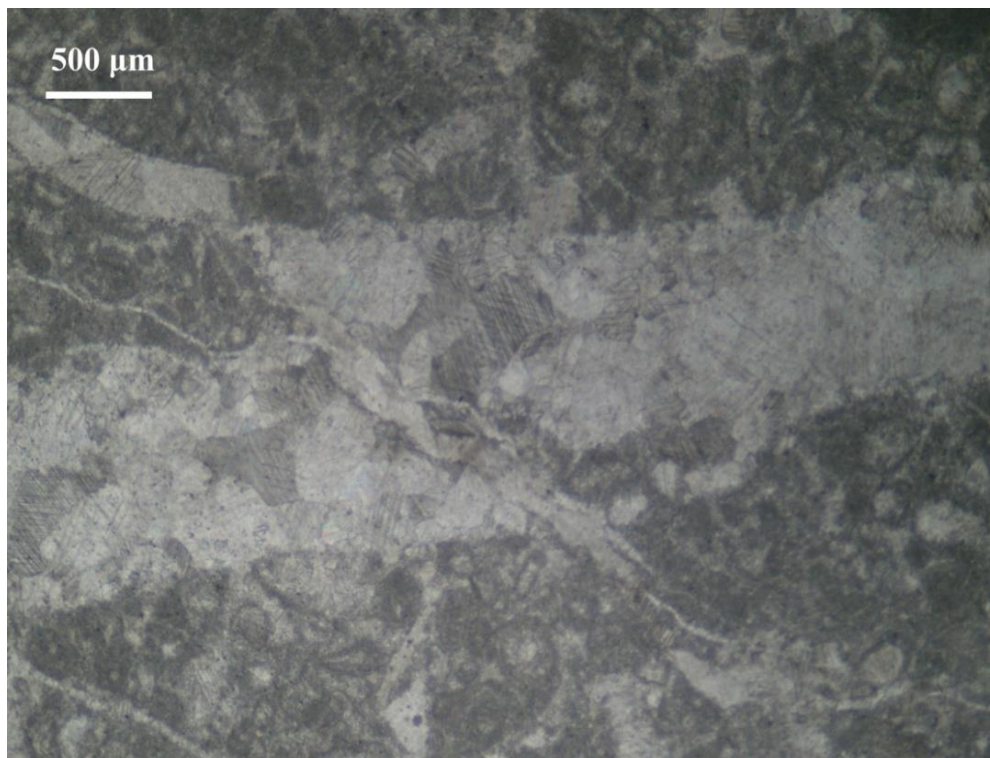
Εικόνα 4.13 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A5, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



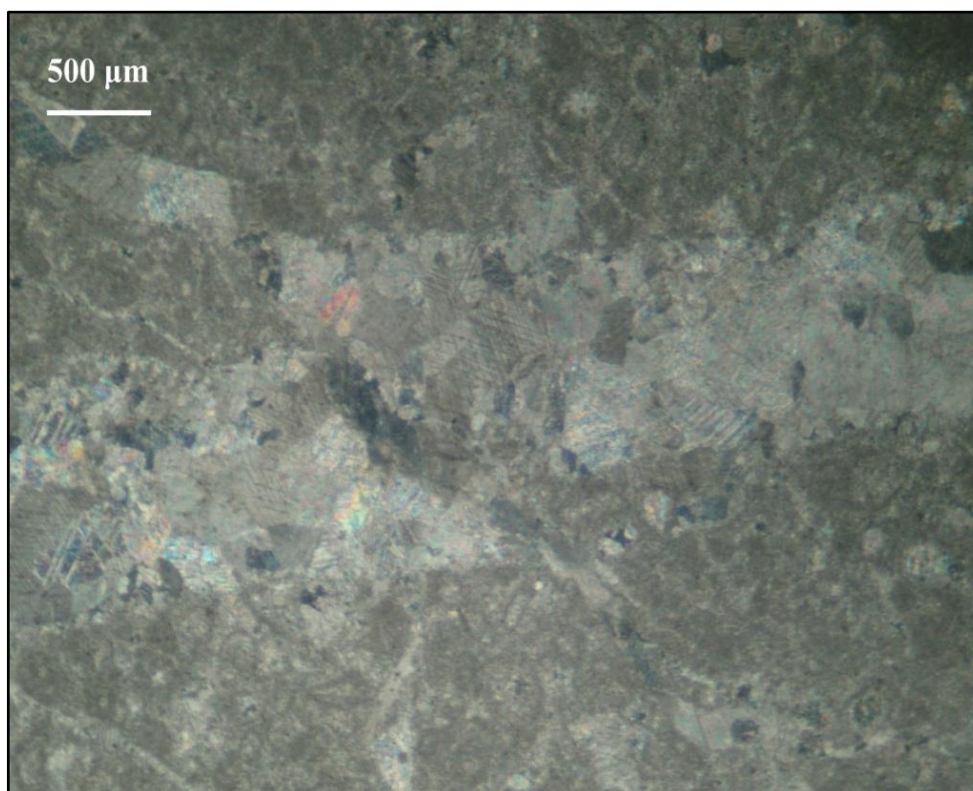
Εικόνα 4.14 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Α6, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



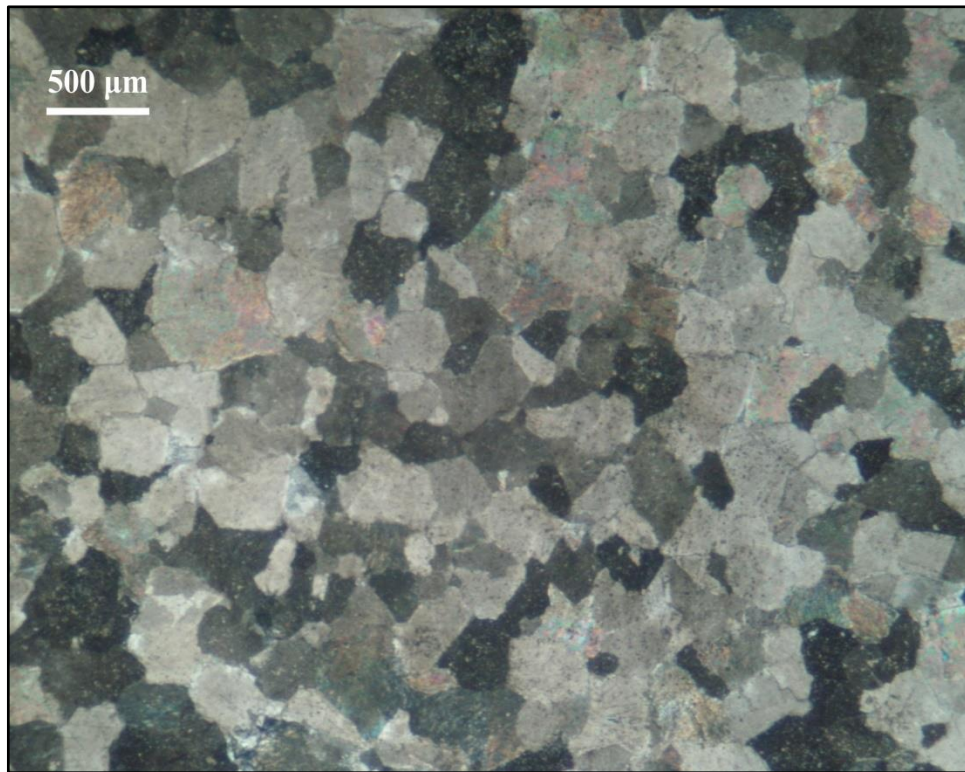
Εικόνα 4.14 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Α6, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).



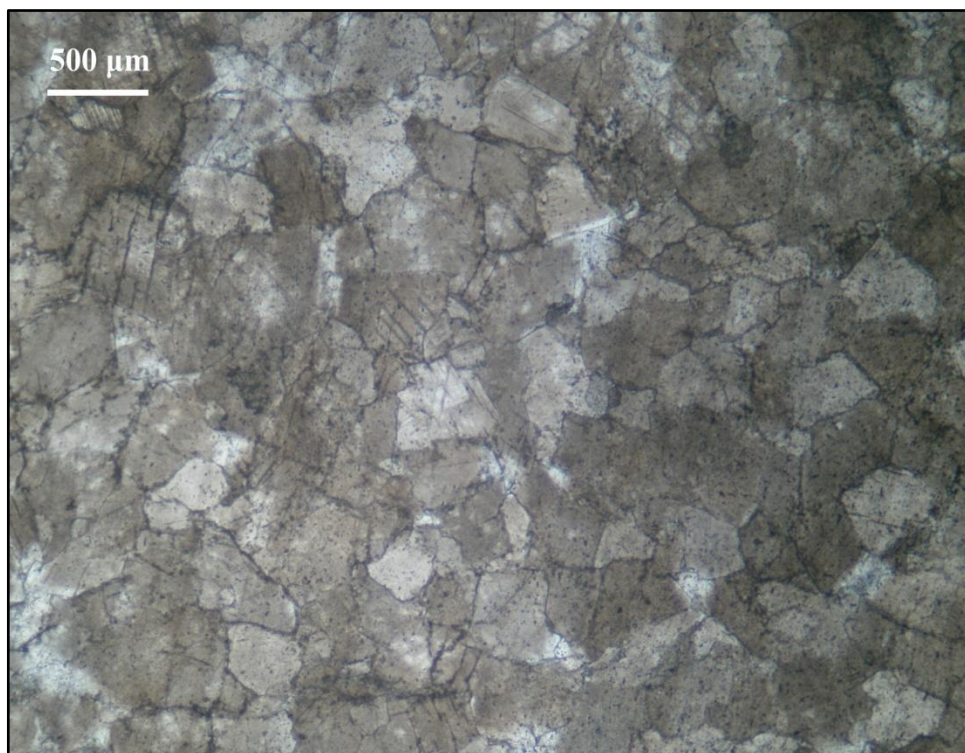
Εικόνα 4.15 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A7, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



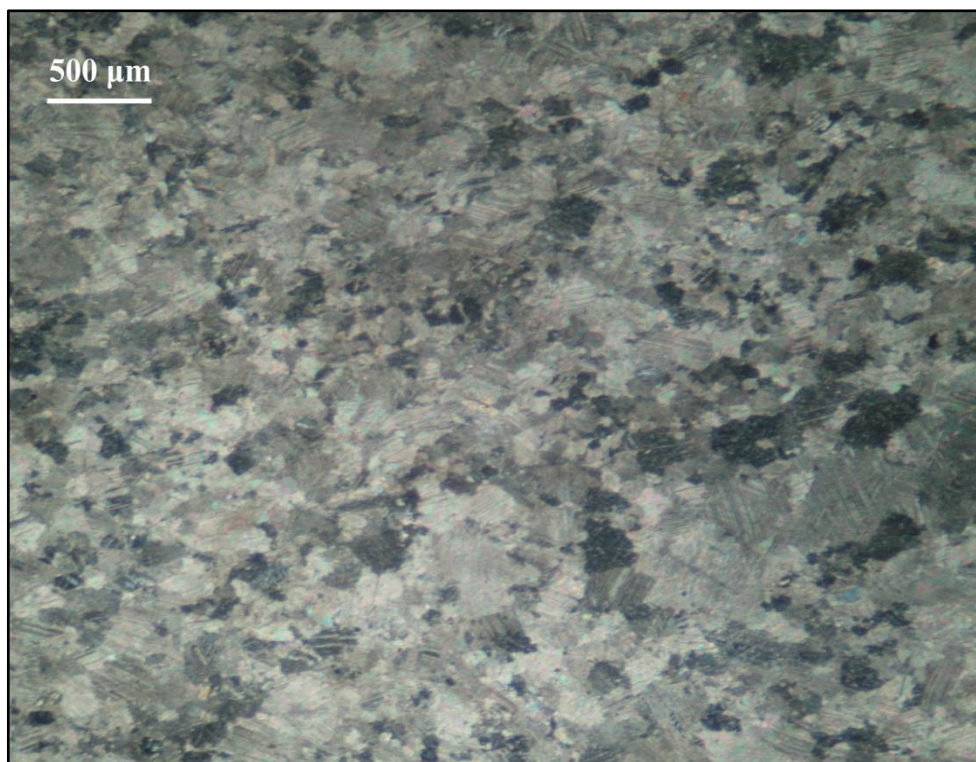
Εικόνα 4.15 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος A7, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).



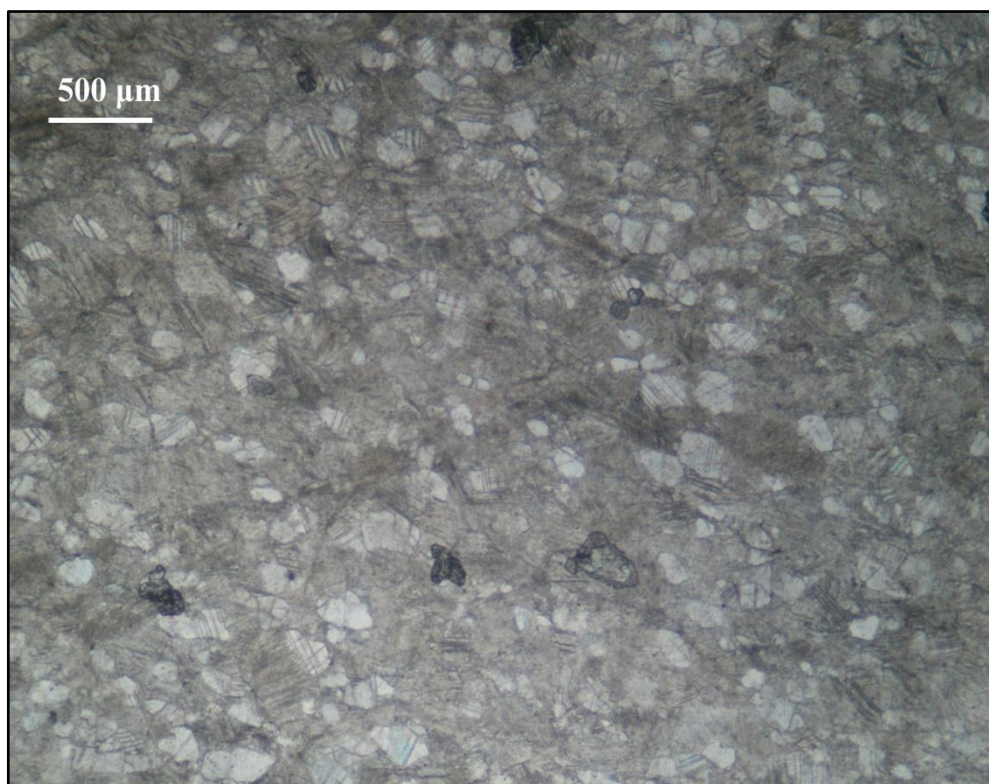
Εικόνα 4.16 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).



Εικόνα 4.16 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ1, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).



Εικόνα 4.17 (α): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (X Nicols).



Εικόνα 4.17 (β): Φωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος Δ2, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός (// Nicols).

- **Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)**

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD). Αναλυτικά τα ακτινοδιαγράμματα παρατίθενται στο Παράρτημα Ι. Από την ποιοτική εξέταση των αποτελεσμάτων προέκυψε πως, το κυρίαρχο ορυκτολογικό συστατικό των δειγμάτων (εκτός του δείγματος Δ1 με προέλευση από τα Χανιά), είναι ο ασβεστίτης. Δολομίτης ανιχνεύτηκε σε όλες σχεδόν τις ανθρακικές πρώτες ύλες, πλην των δειγμάτων Α1 & Α2. Σε όλα τα δείγματα συμμετέχει ο χαλαζίας, ενώ μόνο σε δυο πρώτες ύλες προσδιορίστηκε κάποιο επί μέρους ορυκτολογικό συστατικό. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα Δ2 ανιχνεύτηκε μοσχοβίτης και στο Δ1 αλβίτης (πλαγιόκλαστο).

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Τα δείγματα Α1 έως και Α8, περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό μεγαλύτερο από 94% και μικρές ποσότητες δολομίτη (από 2,08 έως και 5,60 %). Αντίθετα, τα δείγματα Δ1 και Δ2 περιέχουν σημαντικές ποσότητες δολομίτη (77,67 και 15,82 %), αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων.

	Ορυκτές Φάσεις (%)				
Δείγμα	Ασβεστίτης (CaCO₃)	Δολομίτης [CaMg(CO₃)₂]	Χαλαζίας (SiO₂)	Μοσχοβίτης	Αλβίτης (NaAlSi₃O₈)
A1	99,84	-	0,16	-	-
A2	99,74	-	0,26	-	-
A3	94,21	5,60	0,19	-	-
A4	95,97	3,87	0,16	-	-
A5	96,88	2,74	0,38	-	-
A6	97,63	2,23	0,15	-	-
A7	97,76	2,08	0,16	-	-
A8	95,17	4,44	0,39	-	-
Δ1	21,56	77,67	0,07	-	< 1%
Δ2	82,01	15,82	1,03	1,14	-

4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

- **Ασβεστιμετρία**

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη ασβεστιμετρίας που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα των πρώτων υλών. Αναγράφονται τα ποσοστά σε CaCO_3 που προσδιορίστηκαν βάσει του εκλυόμενου ποσοστού CO_2 κάθε δείγματος, κατόπιν της αντίδρασής του με το διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.

Είναι χαρακτηριστικό πως τα ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου που προσδιορίστηκαν στα δείγματα, είναι σε πάρα πολύ καλή συσχέτιση με τα αντίστοιχα ποσοστά σε ασβεστίτη όπως αυτά προέκυψαν από την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (βλ. Πίνακα 4.1).

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα από τη μελέτη ασβεστιμετρίας των αρχικών δειγμάτων.

Δείγμα	Βάρος δείγμ. (γρ.)	Θερμοκρασία (°C)	V _{co₂} (ml)	CaCO ₃ %
A1	0,6614	23,5-24	160	99,38
A2	0,6176	23,5-24	151	98,10
A3	0,6109	23,5-24	145	94,67
A4	0,6270	23,5-24	149.5	95,55
A5	0,6412	23,5-24	156	96,19
A6	0,6043	23,5-24	146.5	97,78
A7	0,6102	23,5-24	147	98,66
A8	0,6243	23,5-24	153	95,94
Δ1	0,6241	23,5-24	155	21,52
Δ2	0,6165	23,5-24	113	80,92

Το μεγαλύτερο ποσοστό σε CaCO_3 , περιέχεται στο ανθρακικό πέτρωμα από τη Σπάρτη με ποσοστό 99,38%. Οι τιμές του περιεχόμενου ανθρακικού ασβεστίου στα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνονται από 94,67 έως 98,10 %. Οι μικρότερες τιμές παρατηρούνται όπως ήταν αναμενόμενο στο ανθρακικό πέτρωμα από την περιοχή των Χανίων με ποσοστό 21,52%, καθώς και σε εκείνο από την Καβάλα με ποσοστό 80,92%, μιας και σε αυτά ανιχνεύτηκαν σημαντικά ποσοστά δολομίτη στην ορυκτολογική ανάλυση.

- **Φασματοσκοπία ακτίνων- X φθορισμού (XRF)**

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της κύριας χημικής ανάλυσης για τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων – X φθορισμού (Πίνακας 4.3).

Από τη μελέτη του πίνακα προκύπτει πως τα δείγματα εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές σε SiO_2 (0.23 – 0.44%), εκτός των δειγμάτων A3 και Δ1 που εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά 0.16% και 0.11% αντίστοιχα, αλλά και το δείγμα A2 με ποσοστό πολύ υψηλό σε SiO_2 . Τα ποσοστά σε Fe_2O_3 είναι πολύ κοντινά σε τιμές μεταξύ τους και κυμαίνονται από 0.02% έως 0.10%. Μεγάλη απόκλιση παρουσιάζουν τα δείγματα A6 και A7, με ποσοστά 0.66% και 0.26% αντίστοιχα. Μεγάλη εντύπωση προκαλεί το δείγμα A8 με πάρα πολύ υψηλό ποσοστό που ανέρχεται σε 0.97%. Επιπλέον, τα ποσοστά σε CaO και MgO, είναι όλες οι τιμές των δειγμάτων κοντά στο 55% και 0.5 – 1% αντίστοιχα, εκτός του δείγματος Δ1 που παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα στις τιμές, με ποσοστά περίπου 36% σε CaO, και περίπου 16% σε MgO. Ακόμη τα δείγματα παρουσιάζουν παρεμφερή ποσοστά σε MnO, Na_2O και K_2O εκτός του δείγματος Δ2 που προκαλεί εντύπωση λόγω των υψηλών ποσοστών του σε Na_2O με 0.12% και σε K_2O με 0.22%. Τα ποσοστά σε P_2O_5 εμφανίζονται χαμηλά, εκτός των δειγμάτων A4, Δ1 και Δ2 με τιμές 0.17 – 0.19%. Τέλος, το δείγμα Δ1 εμφανίζει ποσοστά υψηλά σχεδόν στα περισσότερα οξείδια, καθώς και όπως φαίνεται και από το υψηλό ποσοστό της απώλειας πύρωσης που ανέρχεται σε περίπου 46%, ενώ των υπολοίπων δειγμάτων είναι κοντά στο 44%.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των πρώτων υλών (%κ.β. σε οξείδια).

A/A	Δείγμα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Απώλεια Πύρωσης (%)	Σύνολο
1	A1	0,23	-	0,03	55,26	0,24	0,04	-	0,09	0,21	43,72	99,82
2	A2	0,95	-	0,02	54,91	0,03	0,01	-	0,06	0,06	43,42	99,42
3	A3	0,16	-	0,02	54,28	1,02	0,02	-	0,02	0,05	43,84	99,41
4	A4	0,38	0,26	0,02	54,16	0,84	0,04	0,09	0,05	0,19	43,58	99,61
5	A5	0,29	0,06	0,03	55,22	0,55	0,03	0,02	0,02	0,08	43,50	99,80
6	A6	0,23	-	0,66	55,21	0,41	0,03	-	0,02	0,05	43,30	99,91
7	A7	0,32	0,14	0,26	55,20	0,34	0,02	0,06	-	0,06	43,58	99,98
8	A8	0,28	-	0,97	54,04	0,74	0,04	-	0,03	0,02	43,74	99,86
9	Δ1	0,11	-	0,02	36,06	16,92	0,02	0,02	0,02	0,19	46,62	99,98
10	Δ2	0,44	0,32	0,10	50,35	3,44	0,05	0,12	0,22	0,17	44,70	99,91

- **Ποροσιμετρία Hg**

Το πορώδες, η ορυκτολογική σύσταση, η πυκνότητα, καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων του ανθρακικού πετρώματος είναι ορισμένοι παράγοντες που ασκούν σημαντική επίδραση σε βασικές ιδιότητες της ασβέστου όπως είναι η δραστητικότητα, το ενεργό ποσοστό CaO και η ολική επιφάνεια. Συνήθως τα χαμηλότερα μέσα μεγέθη πόρων δίνουν υψηλή τιμή ολικής επιφάνειας σε μια άσβεστο (Boynton, 1980; Τριανταφύλλου, 2003). Οι τιμές του πορώδους και της πυκνότητας των δειγμάτων, όπως αυτές προέκυψαν από την εργαστηριακή μελέτη της πορώδους δομής με τη μέθοδο της Ποροσιμετρίας Hg, παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα από τη μελέτη ποροσιμετρίας Hg.

Δείγμα	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (d gr/cm ³)
A1	1,62	2,45
A2	1,46	2,50
A3	1,64	2,56
A4	0,97	2,56
A5	0,76	2,59
A6	1,94	2,59
A7	2,00	2,51
A8	2,35	2,52
Δ1	1,89	2,66
Δ2	1,67	2,61

Από τη μελέτη του πίνακα προκύπτει πως τα δείγματα εμφανίζουν παραπλήσια ποσοστά πορώδους περίπου στο 1.5%. Υψηλότερα ποσοστά πορώδους εμφανίζουν τα δείγματα A6, A7 και A8, και σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ακτίνων – X φθορισμού (XRF) εμφανίζουν και υψηλότερα ποσοστά έναντι των άλλων δειγμάτων σε Fe₂O₃.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν το σύνολο των ανωτέρω αναλύσεων, αλλά κυρίως τα ποσοστά των δειγμάτων σε ανθρακικό ασβέστιο, τα ποσοστά συμμετοχής σε ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη ή/και δολομίτη) και τις παρατηρήσεις της μικροσκοπικής μελέτης (όπου αυτό στάθηκε δυνατό), έγινε ο χαρακτηρισμός των ανθρακικών πρώτων υλών που εξετάζονται στην παρούσα εργασία (Πίνακας 4.4)

Πίνακας 4.4 : Χαρακτηρισμός των δειγμάτων.

A/A	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	ΠΕΡΙΟΧΗ
1	A1	Ασβεστόλιθος Υπερυψηλής Καθαρότητας	Λακωνία
2	A2	Ασβεστόλιθος Υπερυψηλής Καθαρότητας	Κοζάνη
3	A3	Ασβεστολιθικό Πέτρωμα Μέσης Καθαρότητας	Θεσσαλία
4	A4	Ασβεστολιθικό Πέτρωμα Μέσης Καθαρότητας	Θεσσαλία
5	A5	Ανθρακικό Πέτρωμα (Μάρμαρο) Μέσης Καθαρότητας	Καβάλα
6	A6	Ασβεστόλιθος Υψηλής Καθαρότητας	Ασπρόπυργος
7	A7	Ασβεστόλιθος Υψηλής Καθαρότητας	Ασπρόπυργος
8	A8	Ασβεστόλιθος Μέσης Καθαρότητας	Ασπρόπυργος
9	Δ1	Ασβεστιτικός Δολομίτης	Χανιά
10	Δ2	Δολομιτικός Ασβεστόλιθος	Καβάλα

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΨΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΟΝΙΩΝ

4.2.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΣΒΕΣΗΣ

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη αέριας σβέσης που πραγματοποιήθηκε μετά την έψηση ποσότητας από τις πρώτες ύλες στους 950 °C για χρονικό διάστημα 4 ωρών και την τοποθέτηση των παραγόμενων κονιών σε ξηραντήρα πληρωμένο με ικανή ποσότητα νερού. Τα αποτελέσματα από την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση και τον προσδιορισμό των φάσεων που προέκυψαν μετά την έψηση παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι, όπου παρατίθενται τα σχετικά ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ (XRD). Οι ορυκτές φάσεις που προσδιορίστηκαν ήταν οξείδιο του ασβεστίου, περίκλαστο, πορτλανδίτης και χαλαζίας.

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων της αέριας σβέσης, που ακολούθησε παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων αέριας σβέσης.

Δείγμα	Ορυκτές Φάσεις (κ.β. %)				Ταξινόμηση κατά EN 459-1
	Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	Περίκλαστο (MgO)	Πορτλανδίτης [Ca(OH) ₂]	Χαλαζίας (SiO ₂)	
A1	0,79	0,41	98,80	-	CL 90
A2	3,66	-	96,34	-	CL 90
A3	3,66	2,18	96,52	-	CL 90
A4	1,43	0,56	98,00	-	CL 90
A5	2,46	0,48	96,26	< 1%	CL 90
A6	15,72	0,33	83,95	-	CL 90
A7	17,39	0,22	82,39	-	CL 90
A8	14,42	1,08	84,49	-	CL 90
Δ1	1,62	28,36	70,02	-	CL 70
Δ2	5,21	10,07	84,02	< 1%	CL 80

Όπως παρατηρείται από τη μελέτη των αποτελεσμάτων, οι συγκεκριμένες συνθήκες έψησης ήταν ικανές ώστε να εξασφαλίσουν την πλήρη ασβεστοποίηση των αρχικών δειγμάτων, μιας και δεν ανιχνεύτηκαν ποσότητες αδιάσπαστου ασβεστίτη ή/και δολομίτη στις παραγόμενες κονίες.

Παρά το γεγονός πως τα δείγματα των παραγόμενων κονιών αφέθηκαν ικανό χρονικό διάστημα σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία και η διόγκωσή τους είχε φτάσει στο μέγιστο βαθμό της, η ενυδάτωση των ποσοτήτων οξειδίου ασβεστίου που περιέχονται σε αυτές, δεν ολοκληρώθηκε πλήρως. Αυτό διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Τα υψηλότερα ποσοστά υπολειπόμενης άνυδρης ασβέστου παρατηρούνται στα δείγματα A6, A7 και A8 (15,72 17,39 και 14,42%, αντίστοιχα), δηλαδή τις ασβεστολιθικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν από μονάδες παραγωγής που είναι εγκατεστημένες στον Ασπρόπυργο. Στα υπόλοιπα δείγματα το ποσοστό αυτό είναι σαφώς μικρότερο και κυμαίνεται από 0,39 έως και 5,21%.

Οι ανωτέρω παρατηρήσεις, είναι σε συνάρτηση και επηρεάζουν τα ποσοστά υδροξειδίου του ασβεστίου (πορτλανδίτη) που προσδιορίστηκαν στα προϊόντα της σβέσης. Ωστόσο, αν εξαιρέσουμε την περίπτωση των δειγμάτων A6, A7 και A8, καθώς και το δείγμα του δολομιτικού ασβεστόλιθου από την Καβάλα, στα υπόλοιπα δείγματα κονιών το ποσοστό μετατροπής της άνυδρης ασβέστου σε υδράσβεστο κρίνεται πολύ ικανοποιητικό για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες.

Τέλος, επισημαίνεται η αυξομείωση των ποσοστών του παραγόμενου ποσοστού οξειδίου του μαγνησίου (MgO) στα δείγματα, η οποία βρίσκεται σε καλή συσχέτιση με τα ποσοστά δολομίτη που ανιχνεύτηκαν στα αρχικά δείγματα των πρώτων υλών. Μόνο στην περίπτωση του δείγματος A1, όπου δεν προσδιορίστηκε δολομίτης στο αρχικό δείγμα, είναι παρούσα παρά ταύτα μια μικρή ποσότητα περικλάστου (0,41 %) στο δείγμα της παραγόμενης κονίας. Είναι δε χαρακτηριστικό πως η διαδικασία της αέριας σβέσης, δεν οδήγησε σε ενυδάτωση καμία ποσότητα περιεχόμενου οξειδίου μαγνησίου των δειγμάτων, μιας και σε κανένα από αυτά δεν ανιχνεύτηκε ορυκτή φάση υδροξειδίου του μαγνησίου $\{Mg(OH)_2$, βρουσίτης}.

4.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (Slaking rate tests)

Η εργαστηριακή δοκιμή προσδιορισμού της δραστηρότητας των παραγόμενων (μετά από έψηση σε διαφορετικές συνθήκες) κονιών ασβέστου, έγινε με τα πειράματα ενυδάτωσης (slaking rate tests) που ορίζει το πρότυπο EN 459-02:2001. Εξετάστηκε η επίδραση τριών διαφορετικών θερμοκρασιών έψησης, στην ενεργότητα των παραγόμενων προϊόντων. Μιας ήπιας (850 °C), μιας ενδιάμεσης (950 °C) και μιας υψηλής (1050 °C). Οι ποσότητες του υλικού που προέκυπταν μετά την πύρωση των αρχικών δειγμάτων για χρονικό διάστημα τεσσάρων ωρών, φυλάσσονται σε ξηραντήρες για την αποφυγή πρόσληψης υγρασίας από την ατμόσφαιρα. Πριν τη δοκιμή γινόταν καταγραφή του βάρους καθώς και μετά την έψηση και υπολογίστηκαν οι τιμές της απώλειας πύρωσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Τιμές απώλειας πύρωσης μετά τα πειράματα έψησης στις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Δείγμα	850°C/4h	950°C/4h	1050°C/4h
A1	42,07	43,84	43,85
A2	38,50	43,62	43,57
A3	42,50	43,57	43,88
A4	42,14	43,50	43,57
A5	40,58	43,57	43,71
A6	41,14	43,57	43,88
A7	43,57	43,57	43,71
A8	41,36	44,28	44,43
Δ1	46,86	49,28	49,42
Δ2	43,57	44,28	44,28

Γίνεται αντιληπτό, ότι σε ορισμένα δείγματα η αντίδραση ασβεστοποίησης δεν ολοκληρώθηκε πλήρως στη θερμοκρασία των 850 °C. Χαρακτηριστικά παραδείγματα από τα ασβεστίτικα ανθρακικά πετρώματα είναι το δείγμα A2 (απ. πύρωσης 38,50 %), το δείγμα A5 (απ. πύρωσης 40,58 %) αλλά και το δείγμα ασβεστίτικού δολομίτη από τα δολομιτικά (Δ1, απ. πύρωσης 46,86 %).

Η δραστικότητα σχετίζεται έντονα με το φαινόμενο ειδικό βάρος. Αύξηση του φαινόμενου ειδικού βάρους, συνεπάγεται σημαντική μείωση της δραστικότητας μιας ασβέστου (Oates,1998). Κάτι τέτοιο μπορεί να προκληθεί μόνο κάτω από έντονες συνθήκες ασβεστοποίησης. Οι συνθήκες αυτές οδηγούν σε συρρίκνωση και μείωση του πορώδους. Συνεπώς, οι έντονες συνθήκες ασβεστοποίησης που πολλές φορές επιλέγονται για την πλήρη ασβεστοποίηση οδηγούν σε σημαντική μείωση της δραστικότητας της παραγόμενης ασβέστου και το προϊόν της έψησης χαρακτηρίζεται ως μια άσβεστος έντονης όπτησης ή όπως συναντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο “dead burned lime” (Τριανταφύλλου, 2003). Σύμφωνα με τους Becker (1987) και Li et al. (2000), η δραστικότητα μιας ασβέστου εξαρτάται σημαντικά και από το μέγεθος των θραυσμάτων της που ενυδατώνονται και που σχετίζονται φυσικά με το μέγεθος της πρώτης ύλης πριν την έψηση. Μικρότερα μεγέθη κόκκων, συνεπάγονται υψηλότερη δραστικότητα.

Στο Παράρτημα II, παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές μεταβολής της θερμοκρασίας που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής δοκιμής ενυδάτωσης για όλα τα δείγματα. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν βάσει των αποτελεσμάτων της μελέτης δραστικότητας, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας (°C) συναρτήσεως του χρόνου (min) για τις τρεις διαφορετικές συνθήκες έψησης κάθε δείγματος. Οι καμπύλες ενυδάτωσης κατασκευάστηκαν με τη χρήση του λογισμικού OriginPro,9.0-64Bit.

Τέλος, στους πίνακες 4.8, 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες παράμετροι που καταγράφηκαν αλλά και υπολογίστηκαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, οι σχετικές με τη μελέτη της δραστικότητας των διαφορετικών κονιών. Αναγράφονται οι τιμές ανόδου της θερμοκρασίας μετά την πάροδο χρονικού διαστήματος 5 και 10 λεπτών από την έναρξη της δοκιμής. Επίσης, η μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας που καταγράφηκε σε κάθε πείραμα (T'_{max}) και ο χρόνος που συνέβη αυτό. Τέλος, βάσει των εξισώσεων που παρουσιάστηκαν νωρίτερα στην παράγραφο 3.4 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων T_u και t_u .

Πίνακας 4.8: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τη μελέτη υγρής σβέσης των δειγμάτων, μετά από έψηση στους 850 °C για 4 ώρες.

Δείγμα	T °C (5 min)	T °C (10min)	T' max	t	Tu	t_u
A1	56,97	56,60	57,40	1,5	50,36	0,27
A2	52,46	52,11	52,81	1,5	46,69	0,22
A3	52,92	52,64	52,95	4,5	46,11	0,29
A4	54,29	53,95	54,37	3	47,24	0,27
A5	55,19	54,79	55,32	3	47,98	0,25
A6	50,62	50,39	50,62	5	44,23	0,26
A7	54,70	54,67	54,72	6	47,44	0,34
A8	50,55	50,26	50,57	4	44,15	0,38
Δ1	42,03	43,25	43,45	14,5	38,49	2,29
Δ2	51,28	51,15	51,29	3,5	44,74	0,35

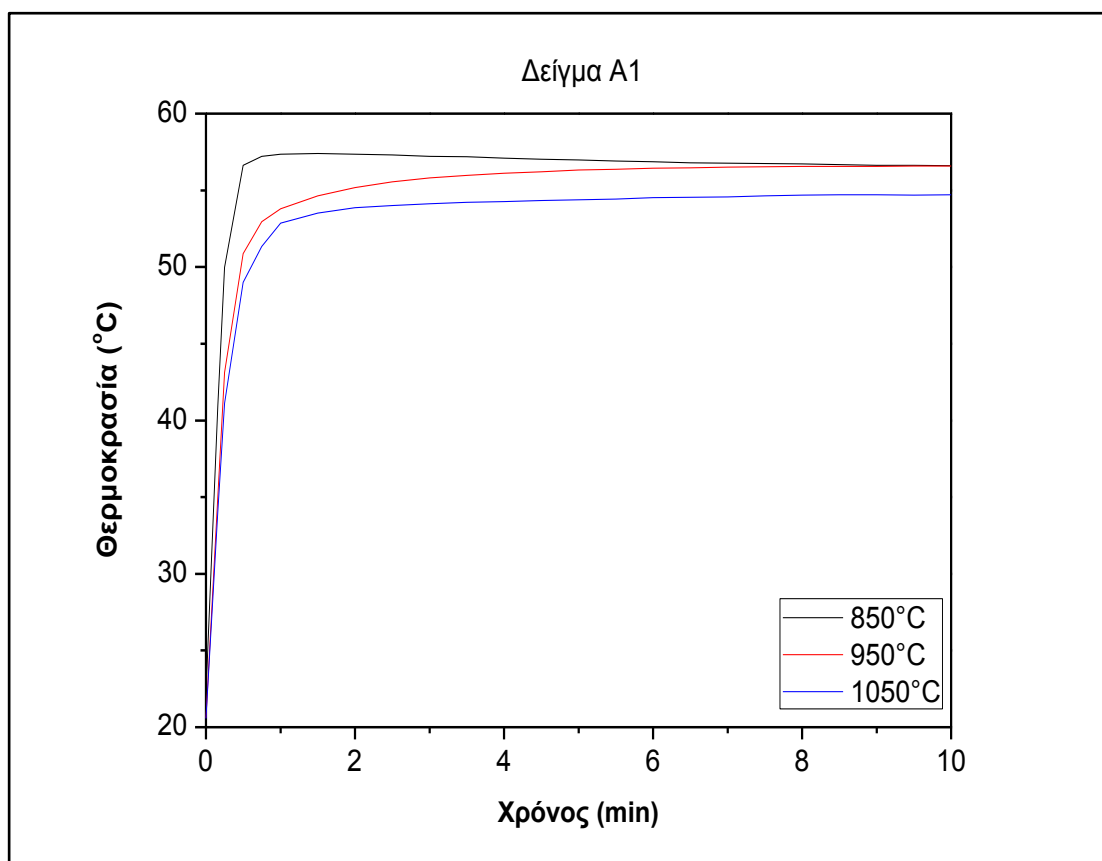
Πίνακας 4.9: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τη μελέτη υγρής σβέσης των δειγμάτων, μετά από έψηση στους 950 °C για 4 ώρες.

Δείγμα	T °C (5 min)	T °C (10min)	T' max	t	Tu	t_u
A1	56,32	56,58	56,58	8,5	49,39	0,45
A2	56,29	56,15	56,29	5	49,14	0,26
A3	57,12	56,85	57,16	4,5	49,98	0,21
A4	58,11	57,97	58,13	6,5	50,78	0,16
A5	58,07	58,01	58,19	7,5	50,58	0,20
A6	58,87	58,66	58,88	6	51,47	0,22
A7	56,00	55,90	56,02	6,5	48,76	0,33
A8	57,54	57,33	57,56	5,5	49,97	0,25
Δ1	46,38	46,59	46,60	9,5	41,56	1,19
Δ2	53,40	53,59	53,71	15	47,00	0,23

Πίνακας 4.10: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τη μελέτη υγρής σβέσης των δειγμάτων, μετά από έγψηση στους 1050 °C για 4 ώρες.

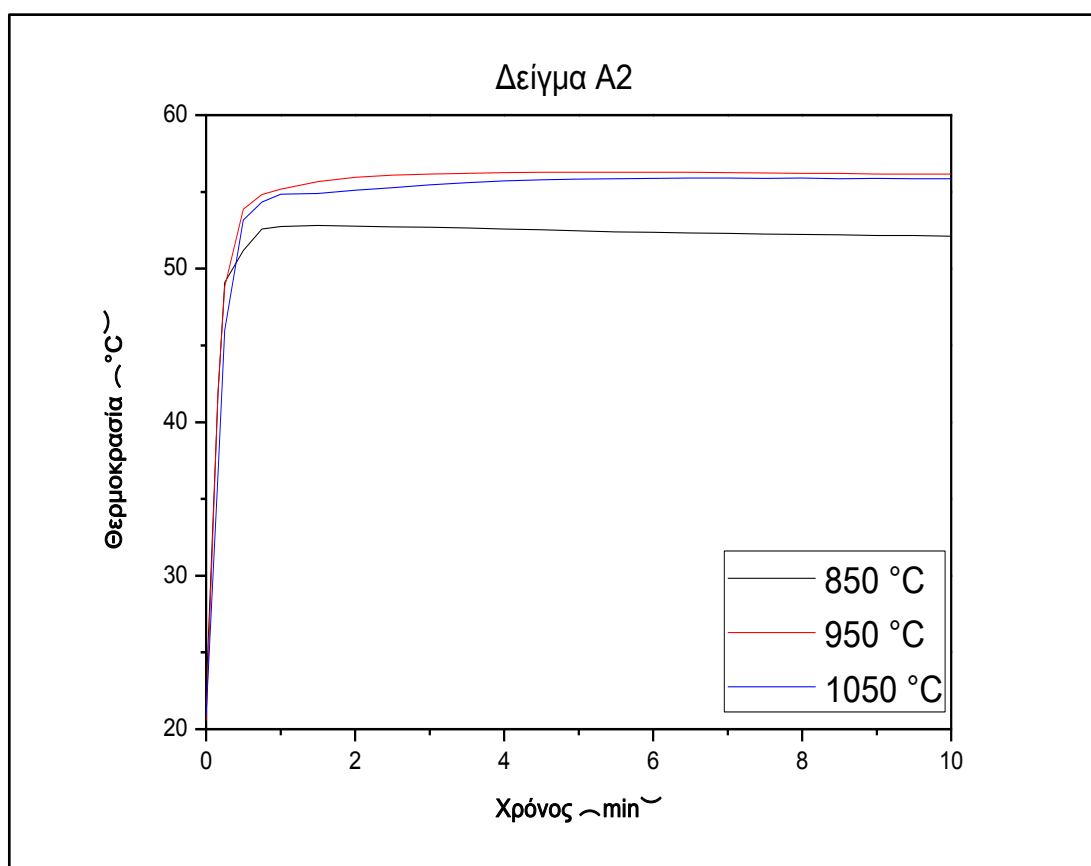
Δείγμα	T °C (5 min)	T °C (10min)	T' max	t	Tu	t_u
A1	54,38	54,70	54,71	8,5	47,88	0,47
A2	55,83	55,85	55,91	6,5	48,90	0,36
A3	55,70	56,50	55,73	6	48,53	0,24
A4	56,31	56,41	56,45	7,5	49,12	0,23
A5	57,39	57,87	57,88	8	50,31	0,23
A6	57,13	57,22	57,32	8	50,00	0,34
A7	54,27	54,28	54,33	7	47,35	0,57
A8	56,32	56,10	56,46	5,5	49,12	0,37
Δ1	44,57	45,09	45,09	10	40,17	1,47
Δ2	54,23	54,65	54,86	15,5	47,93	0,41

Δείγμα A1: Οι καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας από τη μελέτη ενυδάτωσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A1, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.1. Από τα παραγόμενα μετά την έψηση προϊόντα άνυδρης ασβέστου, πιο δραστικό είναι εκείνο που προήλθε μετά από την πύρωση του αρχικού δείγματος στις ήπιες συνθήκες ασβεστοποίησης των 850 °C. Στη θερμοκρασία αυτή παράγεται άσβεστος υψηλής δραστικότητας. Είναι χαρακτηριστικό πως η υψηλότερη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας (T'_{\max} 57,40 °C), καταγράφεται σε μόλις 1,5 min. Το προϊόν έψησης στους 950 °C αν και έχει παραπλήσια τιμή μέγιστης τιμής ανόδου της θερμοκρασίας κατά την ενυδάτωση (T'_{\max} 56,58 °C), το χρονικό διάστημα στο οποίο αυτό λαμβάνει χώρα είναι πολύ μεγαλύτερο και συγκεκριμένα έπειτα από 8,5 min. Στις συνθήκες αυτές παράγεται μια κονία άνυδρης ασβέστου μεσαίας δραστικότητας. Τέλος, στη θερμοκρασία των 1050 °C είναι φανερή η επίδραση της υπερέψησης στη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου.



Διάγραμμα 4.1: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A1.

Δείγμα A2: Οι καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας από τη μελέτη ενυδάτωσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A2, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.2. Στη θερμοκρασία έψησης των 850 °C, δεν έχει ολοκληρωθεί η διάσπαση του περιεχόμενου ασβεστίτη στο δείγμα (βλ. Πίνακα 4.7). Αυτό επηρεάζει και την καταγραφή της ανόδου της θερμοκρασίας στο πείραμα της ενυδάτωσης, μιας και η ποσότητα CaO στα δυο άλλα προϊόντα έψησης είναι σαφώς μεγαλύτερη. Έτσι, μεταξύ των κονιών άνυδρης ασβέστου που παράγονται μετά την έψηση στους 950 και τους 1050 °C, πιο ενεργό είναι εκείνο των 950 °C. Τα δείγματα των θερμοκρασιών αυτών έχουν κοντινές τιμές T_u (49,14 και 48,90 °C, αντίστοιχα). Ωστόσο, στη πρώτη περίπτωση η θερμοκρασία T_{u950} αντιστοιχεί σε χρόνο t_{u950} 0,26 min, ενώ στους 1050 °C χρόνο t_{u1050} 0,36 min.



Διάγραμμα 4.2: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A2.

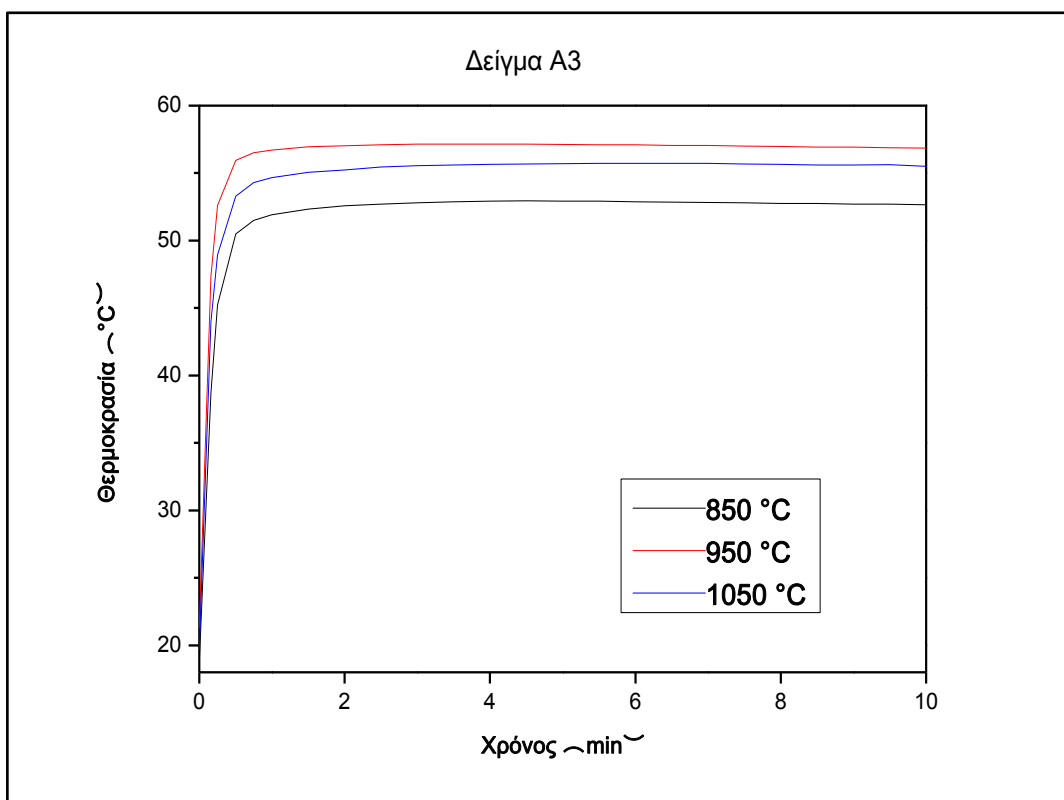
Από άποψη χημισμού και ορυκτολογίας τα δείγματα A1 και A2 είναι παρόμοια. Ωστόσο, παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά όσον αφορά τη δραστηριότητα των παραγόμενων προϊόντων άνυδρης ασβέστου. Αυτό αποδίδεται στις διαφορές που διαπιστώνονται μέσω της μικροσκοπικής παρατήρησης των αρχικών

δειγμάτων και πιο συγκεκριμένα στην κοκκομετρία του ασβεστίτη στα δυο δείγματα. Το δείγμα A1 είναι ένας μικριτικός ασβεστόλιθος, ενώ στο δείγμα A2 οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη είναι μεγαλύτερης κοκκομετρίας.

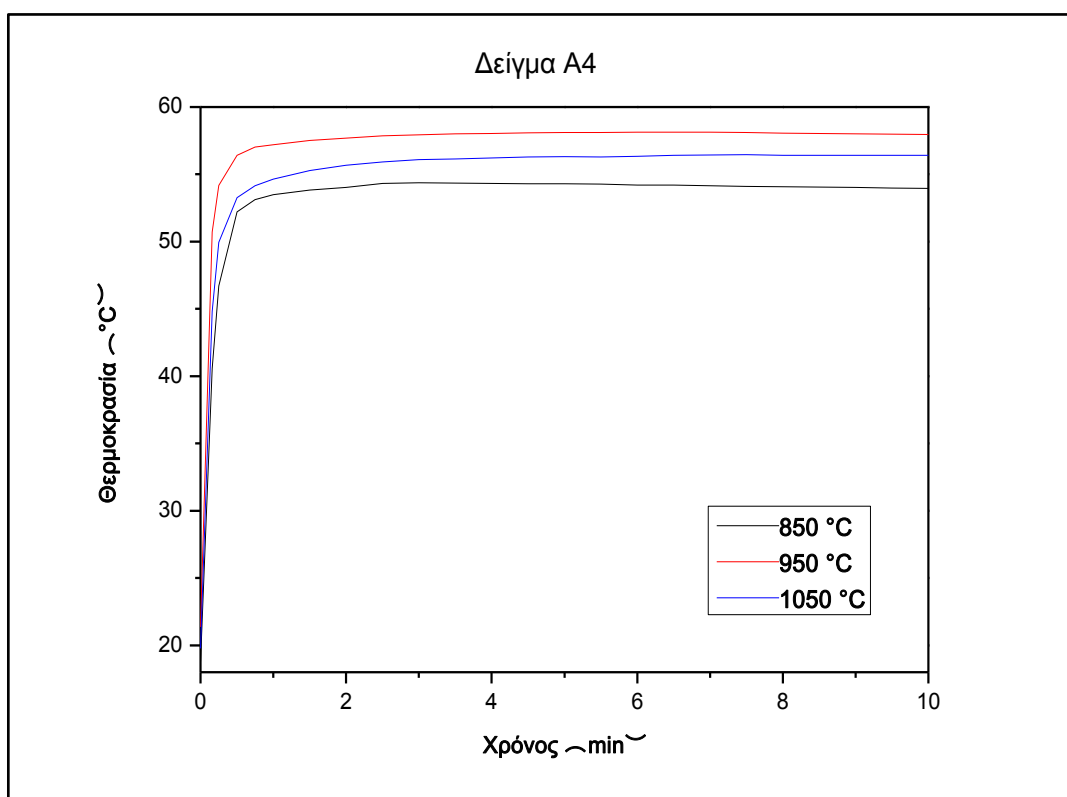
Δείγματα A3 & A4: Τα δείγματα αυτά χαρακτηρίστηκαν ως ανακρυσταλλωμένα ασβεστολιθικά πετρώματα μέσης καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες παραγωγής ασβέστου, από δυο μονάδες παραγωγής που δραστηριοποιούνται στο νομό Μαγνησίας. Τόσο τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής παρατήρησης, όσο και η μελέτη των αποτελεσμάτων αξιολόγησης των συγκεκριμένων δειγμάτων με βάση το χημισμό και την ορυκτολογική τους σύσταση, φανερώνει πως πρόκειται για πρώτες ύλες που ανήκουν στον ίδιο σχηματισμό. Πιθανότατα πρόκειται για ανθρακικές πρώτες ύλες από τον ίδιο χώρο εκλατόμευσης, τις οποίες προμηθεύτηκαν από κοινού οι δυο εταιρίες για τη λειτουργία των μονάδων παραγωγής τους.

Τα προϊόντα έψησης των δυο δειγμάτων παρουσιάζουν και ανάλογη συμπεριφορά ως προς τη δραστηκότητά τους. Αυτό αποτυπώνεται και στα αντίστοιχα διαγράμματα με τις καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας από τη μελέτη ενυδάτωσης (Διαγράμματα 4.3 & 4.4). Στη θερμοκρασία έψησης των 850 °C (στην οποία και στα δύο δείγματα δεν έχει ολοκληρωθεί εξ' ολοκλήρου η διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών, βλ. Πίνακα, 4.7), οι τιμές των παραμέτρων T_u και t_u είναι παραπλήσιες (46,11 – 47,24 °C και 0,29 – 0,27 min, αντίστοιχα). Ωστόσο, το δείγμα A4 έχει ελαφρά υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας T'_{max} (54,37 °C), σε σύγκριση με το A3 ($T'_{max} = 52,95$ °C) γεγονός που αποδίδεται στα συγκριτικά μεγαλύτερα ποσοστά $CaCO_3$ που αυτό περιέχει (95,55 έναντι 94,67 %).

Και για τα δυο δείγματα παρατηρείται πως περισσότερο ενεργά προϊόντα άνυδρης ασβέστου παράγονται μετά την έψηση των πρώτων υλών στους 950 °C. Αν θελήσουμε να συγκρίνουμε τα δυο δείγματα μεταξύ τους, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές των παραμέτρων T_u και t_u , καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το προϊόν έψησης του δείγματος A4 είναι πιο δραστικό μιας και επιτυγχάνει τιμή ανόδου της θερμοκρασίας T_u στους 50,78 °C σε χρονικό διάστημα 0,16 min. Το αντίστοιχο προϊόν του δείγματος A3 έχει πολύ κοντική τιμή T_u , ίση με 49,98 °C η οποία όμως καταγράφεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με προηγούμενα και πιο συγκεκριμένα μετά από 0,21 min. Τέλος, στους 1050 °C είναι εμφανής η επίδραση της υπερέψησης στη δραστηκότητα των προϊόντων έψησης και των δυο δειγμάτων.

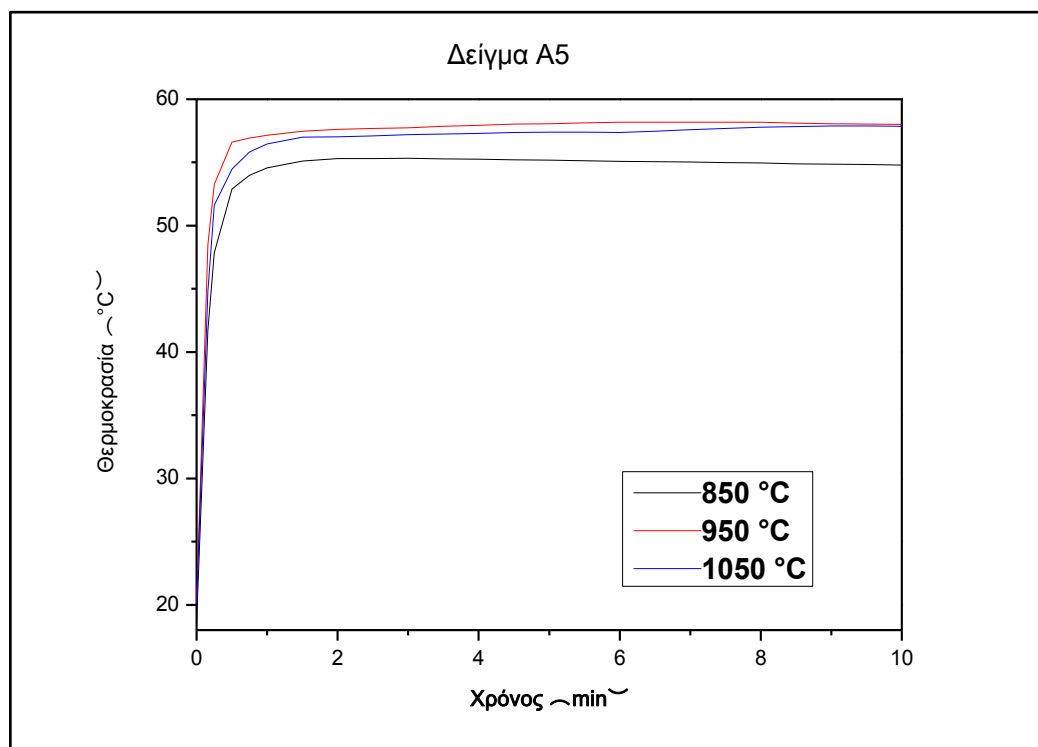


Διάγραμμα 4.3: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έγνησης του δείγματος A3.



Διάγραμμα 4.4: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έγνησης του δείγματος A4.

Δείγμα A5: Στο δείγμα αυτό είναι εμφανής η επίδραση του μεγέθους των κρυστάλλων του ασβεστίτη του αρχικού δείγματος στην πορεία της αντίδρασης ασβεστοποίησης (μάρμαρο μέσης καθαρότητας). Είναι χαρακτηριστικό πως στη θερμοκρασία έψησης των 850 °C η τιμή της απώλειας πύρωσης που καταγράφηκε ήταν μόνο 40,58 %, γεγονός που έχει και επίδραση στη μορφή της καμπύλης ανόδου της θερμοκρασίας στις συνθήκες αυτές. Το πιο δραστικό συγκριτικά με τα υπόλοιπα προϊόντα έψησης για το παρόν δείγμα (λαμβάνοντας υπόψη και τις συνθήκες στις οποίες ολοκληρώνεται πλήρως η αντίδραση ασβεστοποίησης), είναι στους 950 °C όπου παράγεται μια άνυδρη άσβεστος μεσαίας αντιδραστικότητας μιας και η μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας ($T'_{max} = 58,19$ °C), καταγράφεται έπειτα από χρονικό διάστημα 7,5 min. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί πως αν και στο προϊόν έψησης των 850 °C για τους λόγους που αναφέρθηκαν νωρίτερα υπάρχει μια υπολειπόμενη ποσότητα αδιάσπαστου ανθρακικού ασβεστίου στο δείγμα της παραγόμενης κονίας, αυτή χαρακτηρίζεται ως υψηλής δραστηρότητας, μιας και η ποσότητα άνυδρης ασβέστου που περιείχε μετά την έψηση καταγράφει μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας ($T'_{max} = 55,32$ °C) σε χρονικό διάστημα 3 min, στην αντίστοιχη πειραματική μελέτη slaking rate.



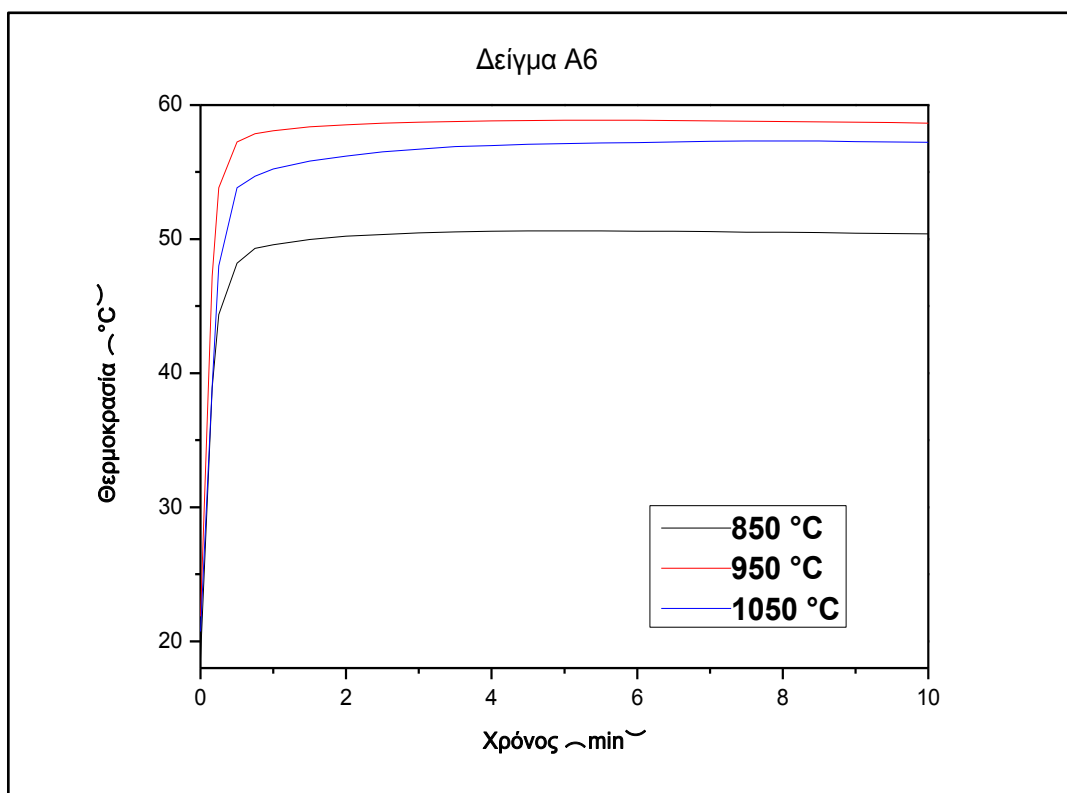
Διάγραμμα 4.5: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A5.

Δείγματα A6 & A8: Η μελέτη των αποτελεσμάτων από τη μακροσκοπική παρατήρηση, τη χημική και την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων αλλά και τη συμπεριφορά των προϊόντων της έψης τους στη μελέτη δραστηριότητας, οδηγούν στο συμπέρασμα πως οι δυο αυτές πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν από μονάδες παραγωγής στη βιομηχανική περιοχή του Ασπροπύργου στην Αττική, έχουν κοινή προέλευση.

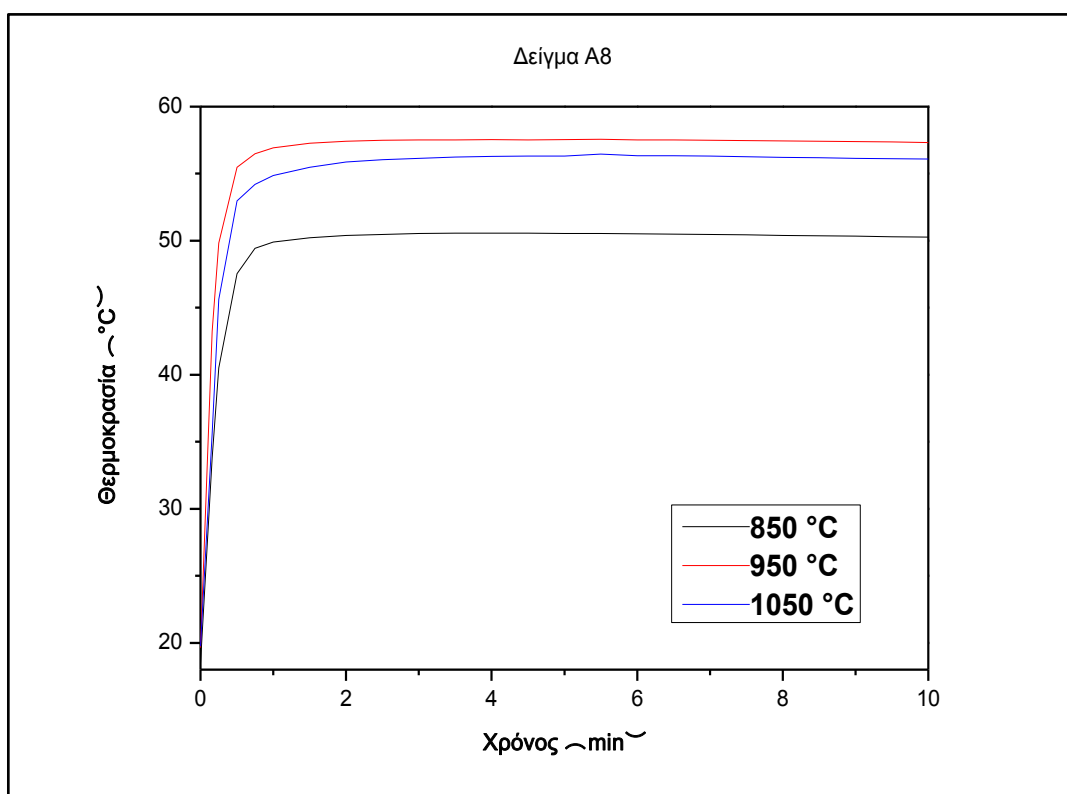
Και για τα δυο δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων το πιο ενεργά προϊόντα άνυδρης ασβέστου παράγονται μετά την έψηση σε θερμοκρασία 950 °C, δίνοντας προϊόντα μεσαίας δραστηριότητας. Στις πιο ήπιες συνθήκες ασβεστοποίησης, αυτές των 850 °C η αντίδραση ασβεστοποίησης δεν ολοκληρώνεται εξ' ολοκλήρου στα δείγματα. Στους 1050 °C, η ενεργότητα των παραγόμενων κονιών ελαττώνεται.

Συγκριτικά, τα προϊόντα έψης του δείγματος A6 παρουσιάζονται σχετικά πιο δραστικά σε σχέση με τα αντίστοιχα του δείγματος A8. Στους 950 °C η κονία του δείγματος A6 έχει τιμή T_{u950} 51,47 °C σε χρόνο t_{u950} 0,22 min, ενώ για το δείγμα A8 η τιμή T_{u950} είναι παραπλήσια (49,97 °C), αλλά καταγράφεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (t_{u950} 0,25 min). Ανάλογη είναι η εικόνα των δειγμάτων και στους 1050 °C (Διαγράμματα 4.6 & 4.7).

Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στη διαφορά που παρατηρείται στην ορυκτολογία και κατ' επέκταση και το χημισμό των δυο δειγμάτων. Το αρχικό δείγμα A8 είναι περισσότερο πλούσιο σε δολομίτη σε σύγκριση με το A6 (4,44 έναντι 2,23%) και περιέχει σχεδόν τη διπλάσια ποσότητα οξειδίου του μαγνησίου (0,74 έναντι 0,41%). Αν και οι διαφορές στα ποσοστά αυτά δεν είναι μεγάλες, ωστόσο πιστεύεται πως επηρεάζουν τη συμπεριφορά των προϊόντων της έψης κατά τη μελέτη της ενυδάτωσης μιας και οι περιεχόμενες ποσότητες των κονιών σε περίκλαστο (MgO), διαφέρουν. Το δείγματα κονιών που προήλθαν από την πρώτη ύλη A8, είναι σαφώς πιο εμπλουτισμένα σε σχέση με εκείνα του δείγματος A6.



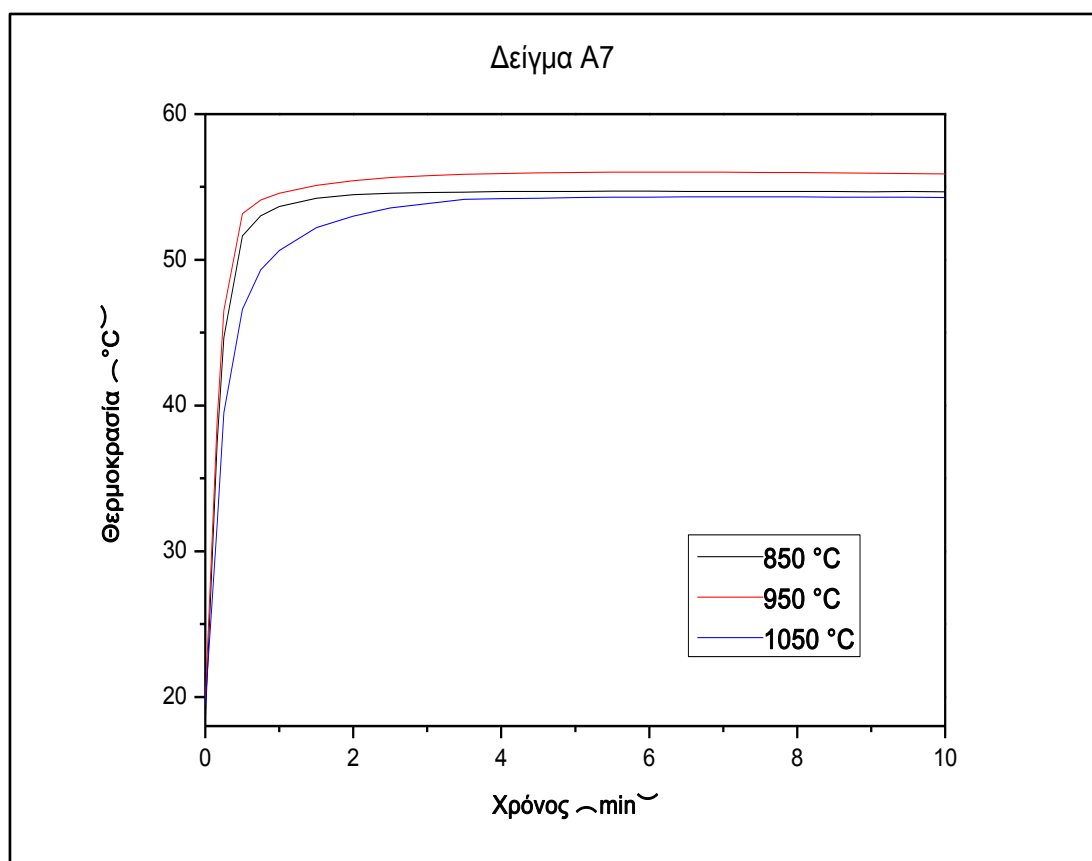
Διάγραμμα 4.6: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έμμεσης του δείγματος A6.



Διάγραμμα 4.7: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έμμεσης του δείγματος A8.

Δείγμα A7: Το δείγμα αυτό χαρακτηρίστηκε ως ασβεστολιθική πρώτη ύλη υπερυψηλής καθαρότητας και δίνει προϊόντα ασβέστου χωρίς την παρουσία υπολειπόμενων ποσοτήτων ασβεστίτη ή/και δολομίτη και στις ήπιες συνθήκες ασβεστοποίησης (850 °C). Σύμφωνα με τη μελέτη των αποτελεσμάτων της μελέτης ενυδάτωσης του δείγματος, συγκριτικά πιο δραστικά παρουσιάζονται τα προϊόντα της έψησης στους 950 °C. Ωστόσο, οι διαφορές των τιμών ανόδου της θερμοκρασίας μεταξύ των δυο δειγμάτων δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση. Χαρακτηριστικά, στους 850 °C το προϊόν της έψησης έχει τιμή T_{u850} 47,44 °C για χρόνο t_{u850} 0,34 min, ενώ στους 950 °C οι αντίστοιχες τιμές είναι T_{u950} 48,76 °C για χρόνο t_{u950} 0,33 min.

Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως για το συγκεκριμένο δείγμα είναι αποδεκτή η έψηση των πρώτων υλών και στους 850 °C για την παραγωγή προϊόντων ασβέστου, αντί εκείνης των 950 °C γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας κατά το στάδιο της παραγωγής των κονιών (Διάγραμμα 4.8).

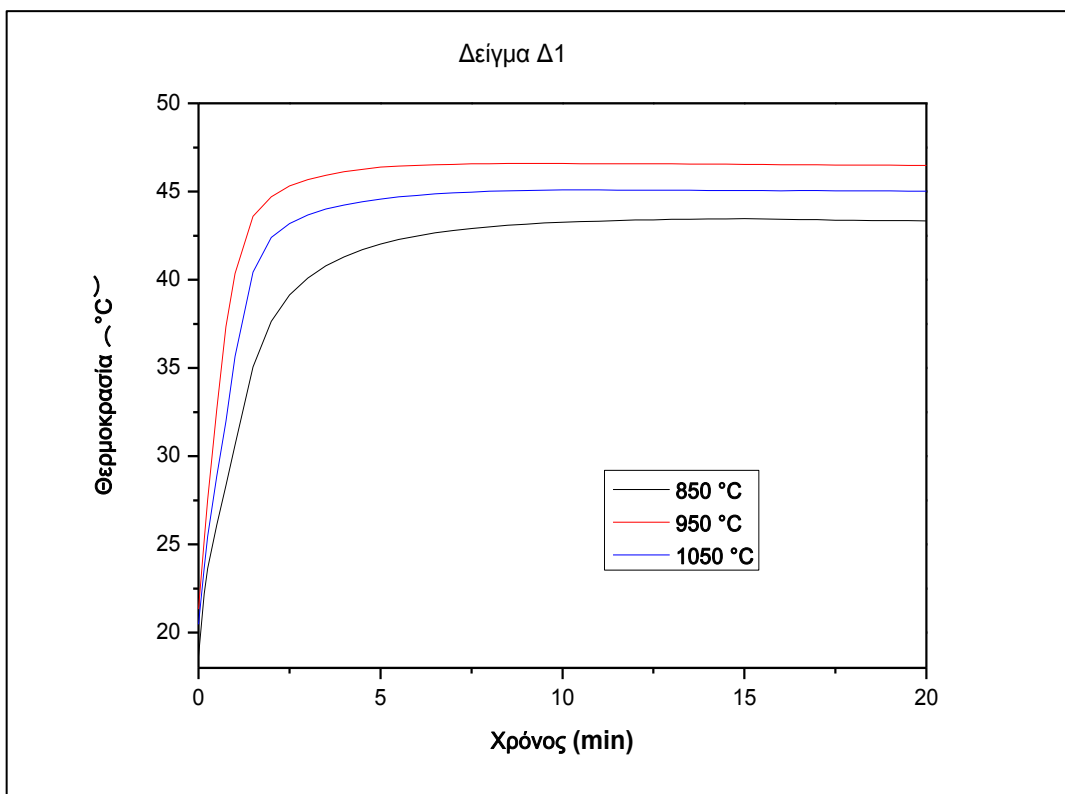


Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έψησης του δείγματος A7.

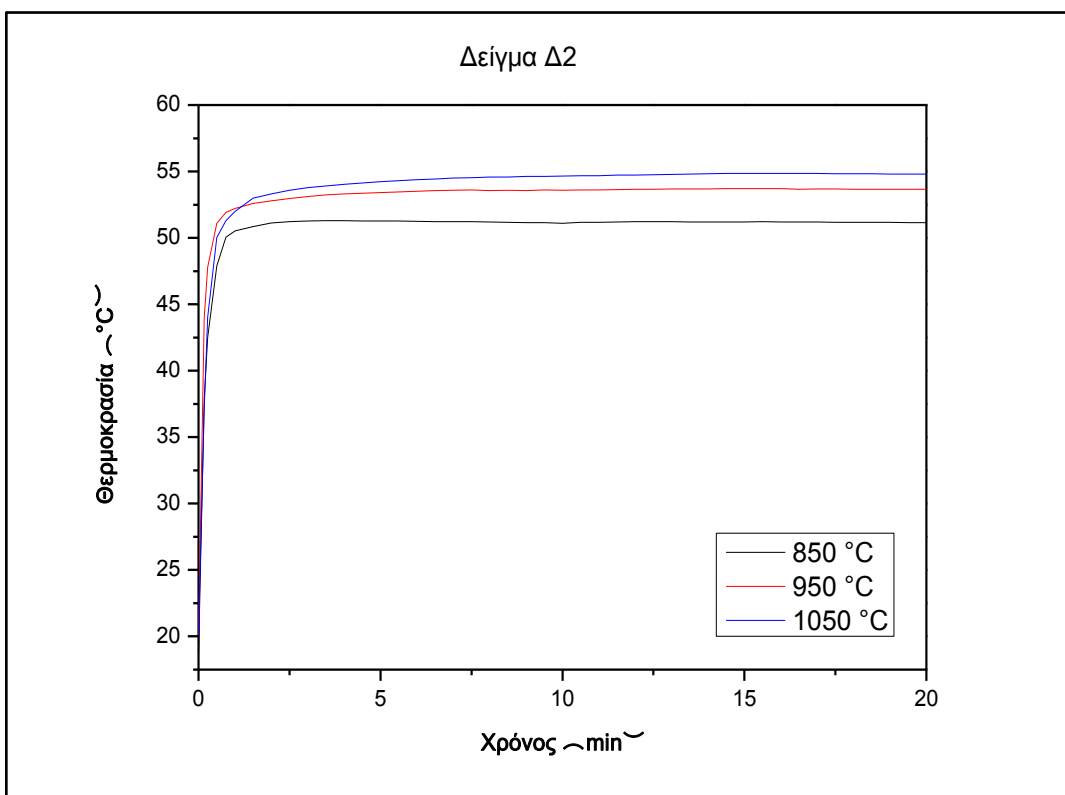
Δείγματα Δ1 & Δ2: Τα δείγματα Δ1 και Δ2, ήταν εκείνα στα οποία προσδιορίστηκαν τα μεγαλύτερα ποσοστά δολομίτη στα δείγματα των πρώτων υλών. Το πρώτο δείγμα περιέχει πάνω από 77% και χαρακτηρίστηκε ως ασβεστίτικός δολομίτης και το Δ2 ως ένας δολομιτικός ασβεστόλιθος (15,82 % σε δολομίτη). Η μελέτη των διαγραμμάτων με τις καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας που προέκυψαν από τη μελέτη της υγρής σβέσης (Διαγράμματα 4.9 & 4.10), επιβεβαιώνει αυτό που αναφέρθηκε νωρίτερα στην παράγραφο 2.3 πως η παρουσία ποσοτήτων MgO σε μεγάλες ποσότητες στα προϊόντα της έψησης, επιβραδύνει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό της αντίδρασης ενυδάτωσης των παραγόμενων κονιών.

Στο δείγμα Δ1 το συγκριτικά σε σχέση με τις υπόλοιπες παραγόμενες κονίες πιο ενεργό προϊόν ασβέστου, παράγεται μετά την έψηση του αρχικού δείγματος στη θερμοκρασία των 950 °C. Ωστόσο, σε όλες τις συνθήκες της ασβεστοποίησης του δείγματος η πορεία της ενυδάτωσης των προϊόντων της έψησης, αφενός δίνει χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που δίνουν υψηλότερες θερμοκρασίες και αφετέρου αυτό συμβαίνει σε πολύ πιο μεγάλα χρονικά διαστήματα. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή μέγιστης ανόδου της θερμοκρασίας ήταν T_{u950} 46,60 °C για χρόνο t_{u950} 9,5 min, που παραπέμπει σε ένα προϊόν ασβέστου χαμηλής δραστηριότητας. Στην ουσία στην περίπτωση του δείγματος Δ1, οι τιμές ανόδου της θερμοκρασίας που καταγράφηκαν οφείλονται κύρια στην ενυδάτωση του περιεχόμενου MgO στα δείγματα και όχι τόσο σε εκείνα της περιεχόμενης άνυδρης ασβέστου (CaO). Είναι δε χαρακτηριστικό πως η καταμέτρηση των τιμών ολοκληρώθηκε είκοσι λεπτά μετά την έναρξη του πειράματος (το ίδιο και στο δείγμα Δ2), ενώ στα υπόλοιπα δείγματα στα δέκα λεπτά.

Τέλος, στο δείγμα Δ2 παρατηρήθηκε πως σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα μόνο εδώ η καμπύλη ανόδου της θερμοκρασίας στις συνθήκες έψησης των 1050 °C υπερτερεί των δυο άλλων. Γεγονός που πιθανότατα αποδίδεται και αυτό, στο ότι το οξείδιο του μαγνησίου ενυδατώνεται πιο αργά συγκριτικά με το αντίστοιχο του ασβεστίου. Ωστόσο, βάσει των αποτελεσμάτων μπορούμε να ισχυριστούμε πως συγκριτικά πιο ενεργό είναι το προϊόν της κονίας των 950 °C μιας και για παραπλήσιες τιμές T_u (T_{u950} 47 °C και T_{u1050} 47,93 °C, αντίστοιχα), οι τιμές t_u είναι σαφώς διαφοροποιημένες. Στην περίπτωση των 1050 °C καταγράφηκε τιμή t_{u1050} 0,41 min, ενώ στους 950 °C μια σαφώς πιο χαμηλή τιμή και πιο συγκεκριμένα t_{u950} 0,23 min.



Διάγραμμα 4.9: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έγνησης του δείγματος Δ1.



Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας, από τη μελέτη υγρής σβέσης των προϊόντων έγνησης του δείγματος Δ2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των ανθρακικών πρώτων υλών που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία πιστοποιήθηκε η χρήση διαφορετικών τύπων ανθρακικών πετρωμάτων από τις βιομηχανίες παραγωγής του Ελλαδικού χώρου. Αυτά περιλαμβάνουν, ασβεστολίθους υπερυψηλής καθαρότητας, ασβεστολιθικά πετρώματα μέσης καθαρότητας, ασβεστολίθους υψηλής καθαρότητας, ασβεστολίθους μέσης καθαρότητας, ασβεστιτικούς δολομίτες και δολομιτικούς ασβεστόλιθους.

Πολλές μονάδες παραγωγής χρησιμοποιούν δικές τους πρώτες ύλες αλλά και αρκετές από αυτές προμηθεύονται τις ίδιες πρώτες ύλες από εξωτερικούς συνεργάτες.

Σε σύγκριση με άλλες χώρες η Ελλάδα καταγράφει έναν αξιοσημείωτο αριθμό εταιρειών παραγωγής προϊόντων ασβέστου, όπου ανέρχονται συνολικά στις 19 εταιρείες παραγωγής. Επιπλέον, από τα στατιστικά στοιχεία που παρατέθηκαν, στον Ελλαδικό χώρο λειτουργούν πάνω από 40 κλίβανοι στις εταιρείες παραγωγής.

Στα πειράματα της ενυδάτωσης που πραγματοποιήθηκαν με δοκιμές ανάδευσης με περιστροφή όπου μελετήθηκε η δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου, παρατηρήθηκε πως σχεδόν σε όλα τα δείγματα τα ενεργά προϊόντα άνυδρης ασβέστου προκύπτουν μετά την έψηση σε θερμοκρασία 950 °C. Διαφορετικά αποτελέσματα είχαμε στα δείγματα Α1 και Δ2, όπου είναι πιο ενεργά σε θερμοκρασίες 850 °C και 1050° C αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε πως ακόμα και στις εργαστηριακές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων έψησης στη θερμοκρασία των 850°C σε κάποια από τα δείγματα δεν είχε ολοκληρωθεί πλήρως η ασβεστοποίηση των δειγμάτων.

Έπειτα από τη συνολική εικόνα που λαμβάνουμε από όλες τις πειραματικές αναλύσεις διαπιστώνουμε πως η επίδραση των διαφορετικών ποσοστών του MgO είναι έντονη στη διαδικασία της ενυδάτωσης.

Ακόμη σημαντικό ρόλο στη δραστικότητα των ανθρακικών πετρωμάτων έπαιξε και το μέγεθος των κρυστάλλων των ανθρακικών ορυκτών και κυρίως του ασβεστίτη στη διαδικασία ασβεστοποίησης και κατά συνέπεια στη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου.

Οι έντονες συνθήκες ασβεστοποίησης, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία των 1050°C, έχουν ως αποτέλεσμα στη μείωση της δραστηριότητας της παραγόμενης ασβέστου.

Κάθε ανθρακική πρώτη ύλη έχει τις δικές της ιδιότητες και τα δικά της χαρακτηριστικά. Συνεπώς πρέπει να μελετάται ξεχωριστά ώστε να επεξεργάζεται στις συνθήκες εκείνες που δίνει πιο δραστικά προϊόντα ασβέστου.

Σύμφωνα με την αξιολόγηση των προϊόντων έψησης των διαφορετικών ανθρακικών πρώτων υλών προέκυψε πώς αυτά ταξινομούνται κατά το πρότυπο EN 459 – 1, κυρίως σε ασβεστιτικές ασβέστους τύπου CL 90. Μόνο σε δύο δείγματα προέκυψε διαφορετική ταξινόμηση, πρόκειται για εκείνα τα δείγματα που είναι πλούσια σε δολομίτη, Δ1 & Δ2, τα προϊόντα της έψησης των οποίων ταξινομούνται σε CL 70 και CL 80 αντίστοιχα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- [1] Αλεβίζος Γ., (2009): “Μικροσκοπία Ορυκτών Πρώτων Υλών και Τεχνητών Προϊόντων”, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [2] Βαρότσης Ν., (1997): “Μηχανική Ταμιευτήρων”, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [3] Βενετσανόπουλος, Χ.Π. (2012): Διερεύνηση της δραστικότητας ασβέστη προερχόμενου από έψηση διαφόρων ανθρακικών πετρωμάτων. *Διπλωματική εργασία*, Αθήνα.
- [4] Δάβη Ε., (1991): “Πετρολογία”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.
- [5] ΕΛΟΤ EN 459 – 01: 2015, 3^η έκδοση : Δομική άσβεστος – Μέρος 1: Ορισμοί, προδιαγραφές και κριτήρια συμμορφωσης, Αθήνα, Ελλάδα.
- [6] ΕΛΟΤ EN 459 – 02: 2010, 2^η έκδοση : Δομική άσβεστος – Μέρος 2 : Μέθοδοι δοκιμής, Αθήνα, Ελλάδα.
- [7] Ζαχαροπούλου Π. Γεωργία, (2004): Παραγωγή ασβέστου υψηλής δραστικότητας κατάλληλης για αποκαταστάσεις μνημείων και ιστορικών κτιρίων. *Διδακτορική διατριβή*, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
- [8] Θεοδωρίκας Στέργιος Σ., (2002): Ορυκτολογία Πετρολογία, Θεσσαλονίκη
- [9] Κωστάκης Γ., (1992): “Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών”, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [10] Πομόνη Παπαϊωάννου Φ., (2005): “Σημειώσεις Ανθρακικής ιζηματογένεσης”, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων, ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- [11] Τριανταφύλλου Γ., (2003): Επίδραση του μεγέθους των κρυστάλλων και του πορώδους ανθρακικών πετρωμάτων στις ιδιότητες της παραγόμενης ασβέστου. *Μεταπτυχιακή διατριβή*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [12] Τριανταφύλλου Γ., Μανούτσογλου Ε., (2004): Η συμβολή της ασβέστου στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, σελ. 246-253.
- [13] Τριανταφύλλου Γ., (2011): Αξιολόγηση Νεογενών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κρήτης για τη διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών. *Διδακτορική διατριβή*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [14] Τσιραμπίδης Α., (1996): “Τα Ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα”, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- [15] Τσιραμπίδης Α., (2008): “Ίζηματογενή Πετρώματα”, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.

[16] Χρηστίδης Γ., (1999): “Κοιτασματολογία II (Βιομηχανικά Ορυκτά & Πετρώματα”, Σημειώσεις Πανεπιστημιακών Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Διεθνής βιβλιογραφία

[1] Becker H., (1987): Hochreaktive kalkhydrat – suspensionen fur industrielle chemise prozesse – Herstellung und eigenschafter. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 59, Issue 3, pp. 228-235

[2] Bhatia S.K. & Perlmutter D.D., (1980): Arandom pore model for fluid-solid reactions I. Isothermal, Kinetic control. *A.I.Ch..E.J.*, Vol. 26, 379ff.

[3] Borgwardt R.H., (1985): Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. *A.I.Ch..E.J.*, Vol. 31, pp. 103-111.

[4] Boynton R. S., (1980): The chemistry and technology of lime and limestone. *2nd ed.*, published by John Wiley & Sons, New York 1980.

[5] Dunham R. J., (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W. E. (ed.), Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir, p. 108- 121.

[6] Eric L. C., (2000): Lime production: Industry Profile. U.S. Environmental Protection Agency, RTI Project Number 7647-001-020.

[7] Folk R. L., (1959): Practical petrographic classification of limestones. Bull. Am. Ass. Petrol. Geology, Vol. 43. pp. 1-38.

[8] Fuertes B.A., Marban G., Rubiera F., (1993): Kinetics of Thermal Decomposition of Limestone particles in a fluidized bed reactor. Trans. I. Chem. E: 421-428

[9] Hassibi M., (1999): An overviewof lime slaking and factors that affect the process. *3rd International Sorbalit Symposium*, New Orleans USA.

[10] Halikia I., Zoumpoulakis, E., Christodoulou E., Prattis D., (2001): Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbanate by isothermal analysys. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Vol. 1, No. 2, pp. 89-102.

[11] Khinast J., Krammer F.G., Brunner Ch. And Staudinger G., (1996): Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 4, pp. 623-634.

[12] Lanás J., Alvarez J.I., (2004). Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions, *Thermochimica Acta*, Vol. 423, pp. 1-12.

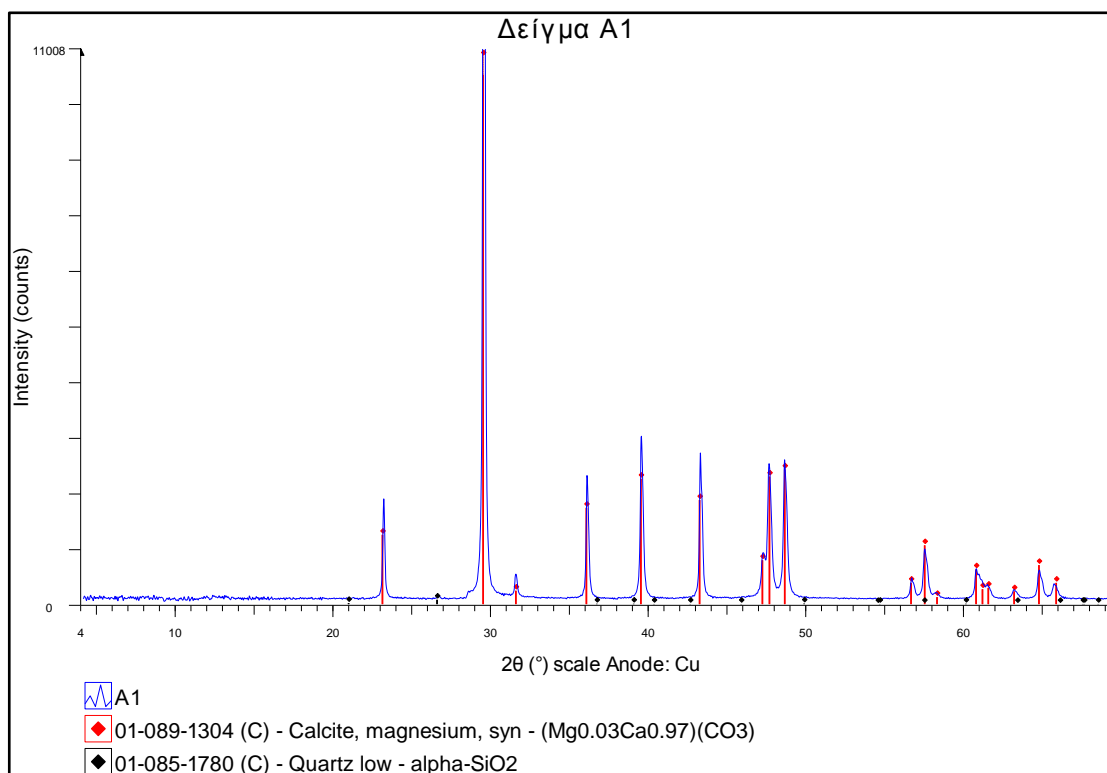
- [13] Li G.G., Keener C.T., Stein W.A. and Khang J.S. (2000): CO₂ reaction with Ca(OH)₂ during SO₂ removal with convective pass sorbent injection and high temperature filtration.
- [14] Lutting G. (1980): Industrial minerals and rocks in the area of the Federal Republic of Germany. In : General geology of the Federal Republic of Germany, Schweizerbart, Stuttgart.
- [15] Oates J. A. H., (1998): Lime and Limestone, Chemistry and Technology, Production and uses, Wiley – VCH, Germany.
- [16] Ruckenstein G., Burczeck J. and Ludwing U. (1995) : Factors affecting the stability of the internal structure when burning limestone.
- [17] Scott P.W., Dunham A.C., (1984): Problems in the evaluation of limestone for diverse markets, University of Hull, UK.
- [18] Triantafyllou G., Christidis G., Markopoulos Th., (2003): Influence of porosity and grain size of carbonate rocks in the reactivity of lime. Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al. (eds), Rotterdam, ISBN 90 77017771.
- [19] Triantafyllou, G., Přikryl, R. and Markopoulos, Th., (2011). Reactivity of hydraulic lime binders: A proposed laboratory testing technique. Geophysical Research Abstracts, Vol. 13, EGU2011-7424-4.
- [20] Best available Techniques (BAT), EU Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. (2013)
- [21] EuLA (2008) Global Lime Carbon Allocation Model : Contribution of the lime industry to fight against climate change including, 13 March 2008, including explanatory note obtained via personal communication.
- [22] Methodology for the free allocation of emission allowances in the EU ETS post 2012 : Sector report for the lime industry.
- [23] Greensmith J.T., (1978). Petrology of the Sedimentary Rocks. 6th Edition. 241 pp. George Allen & Unwin., London.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

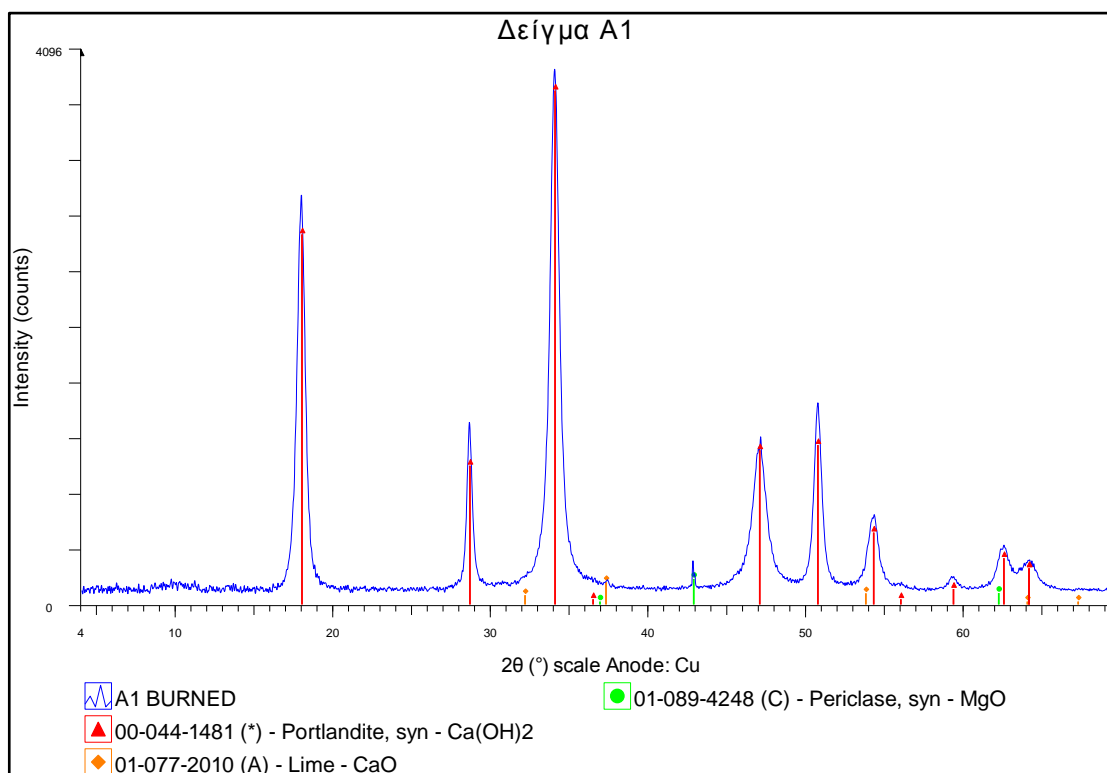
Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων – X (XRD)

[Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων – X (XRD)]

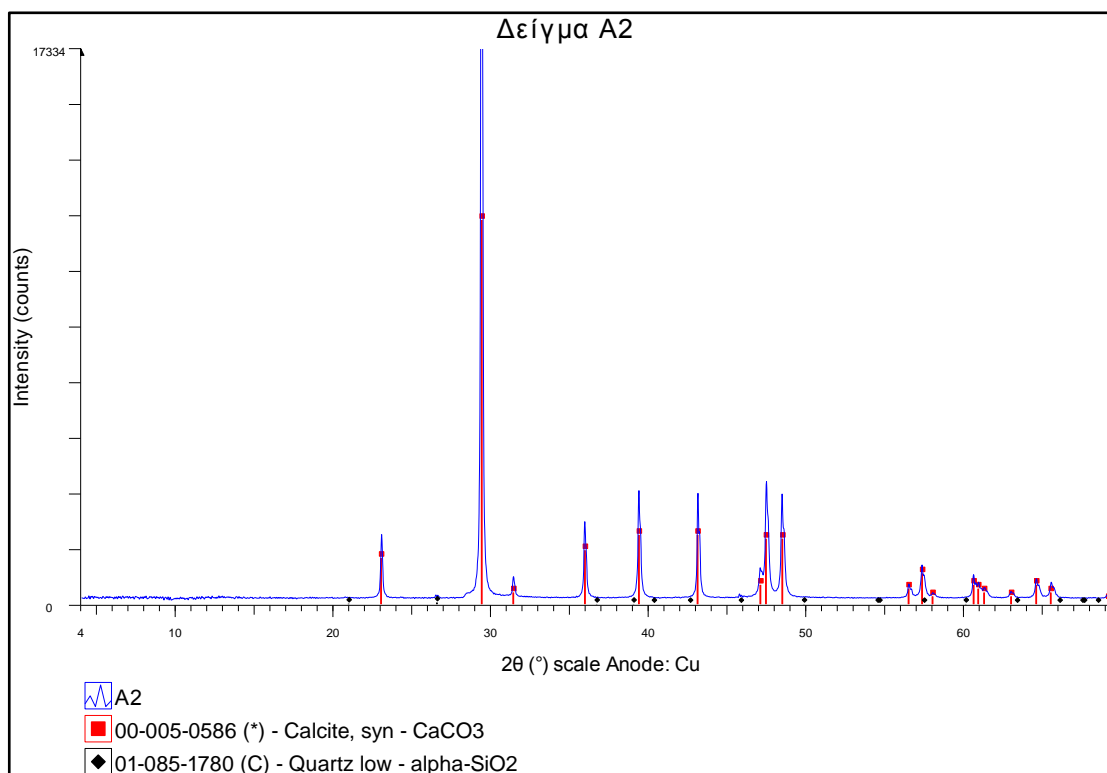
(X – ray diffraction qualitative analysis)



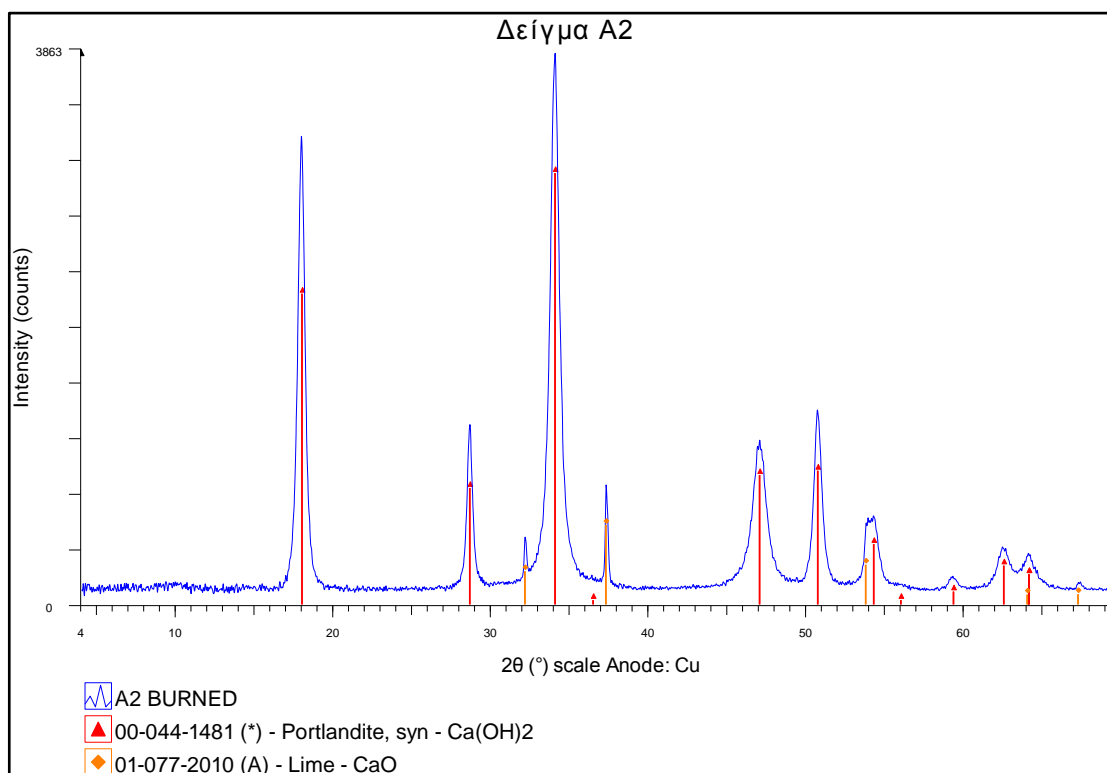
Διάγραμμα 1. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A1.



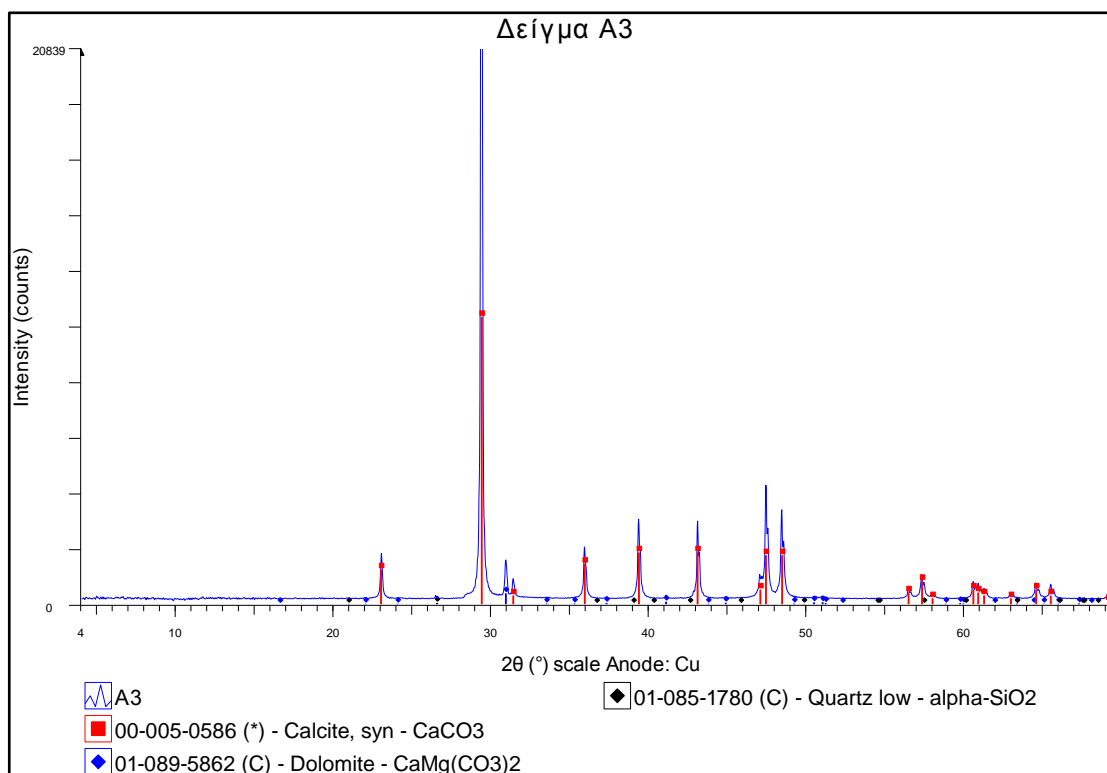
Διάγραμμα 2. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A1, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



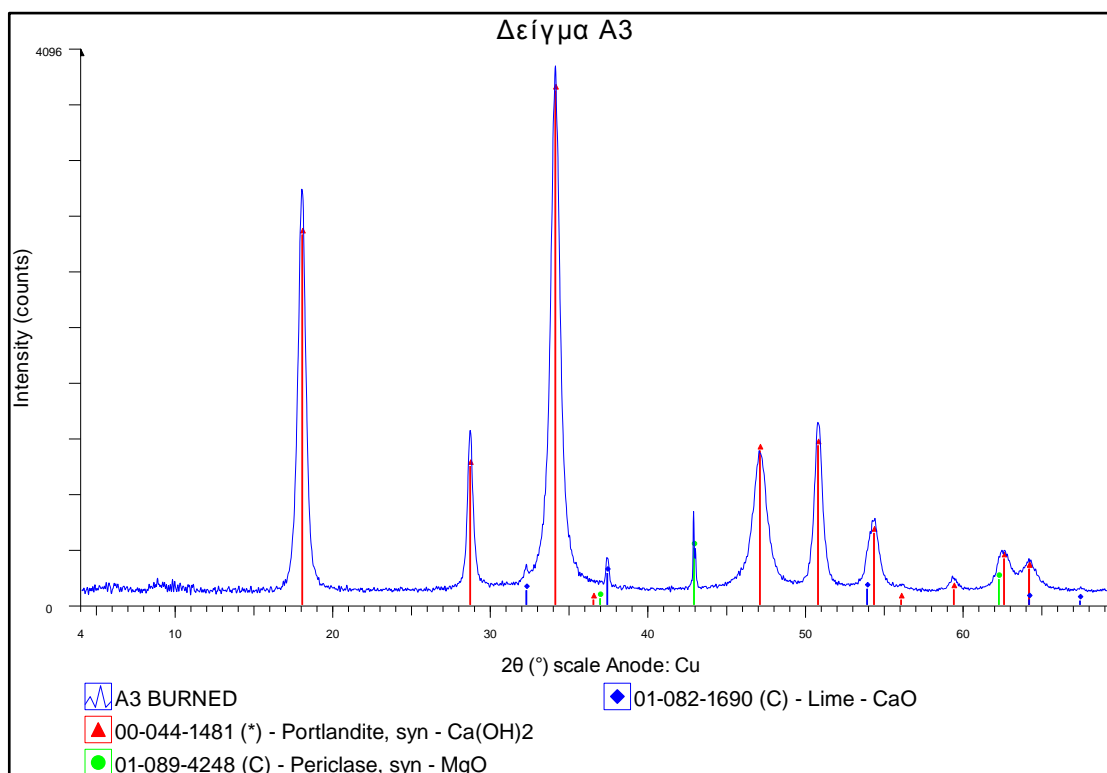
Διάγραμμα 3. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A2.



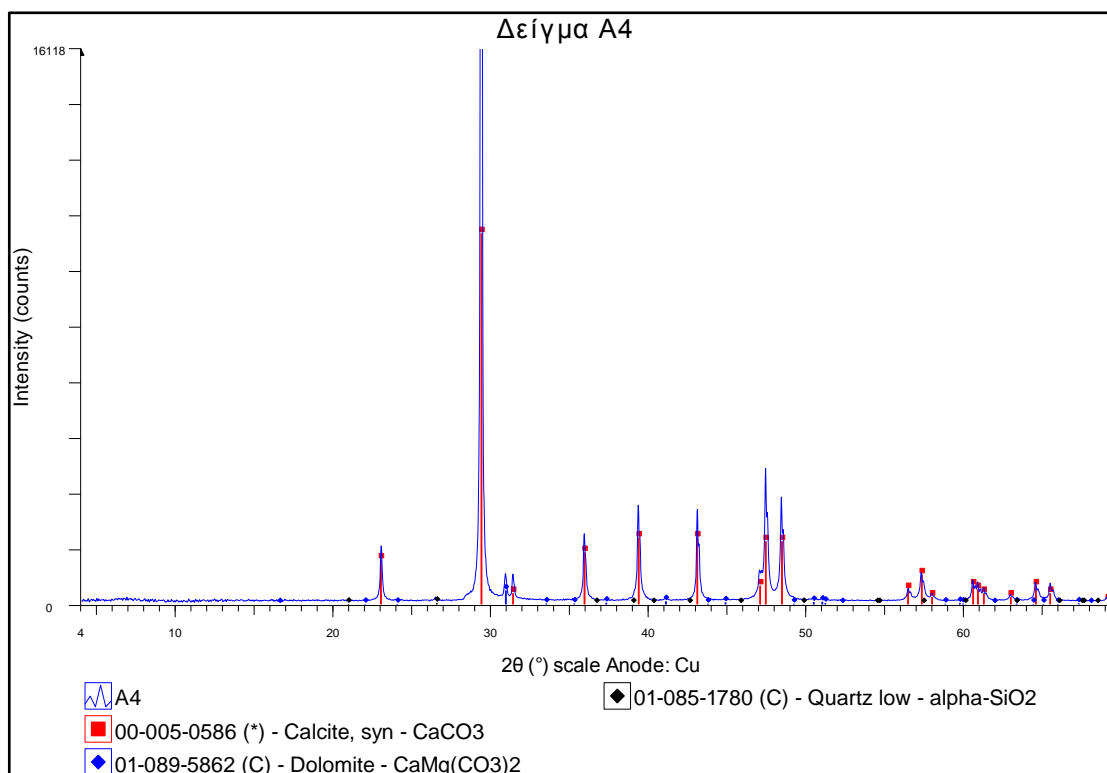
Διάγραμμα 4. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A2, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



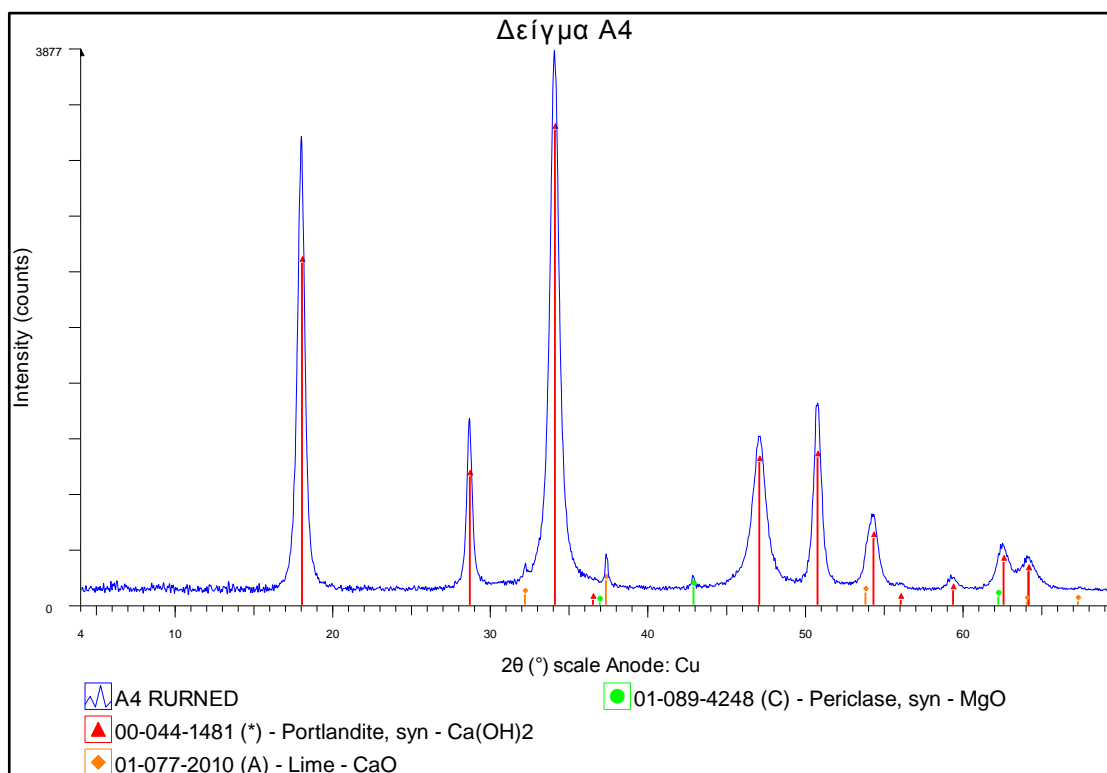
Διάγραμμα 5. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A3.



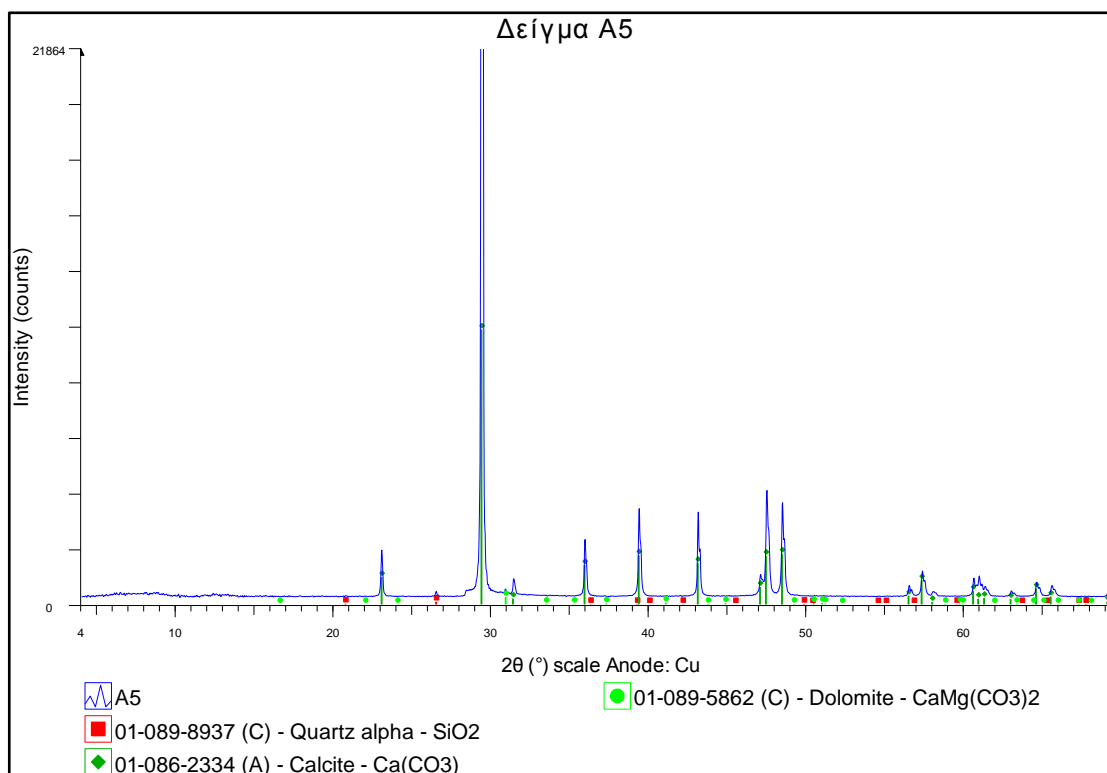
Διάγραμμα 6. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A3, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



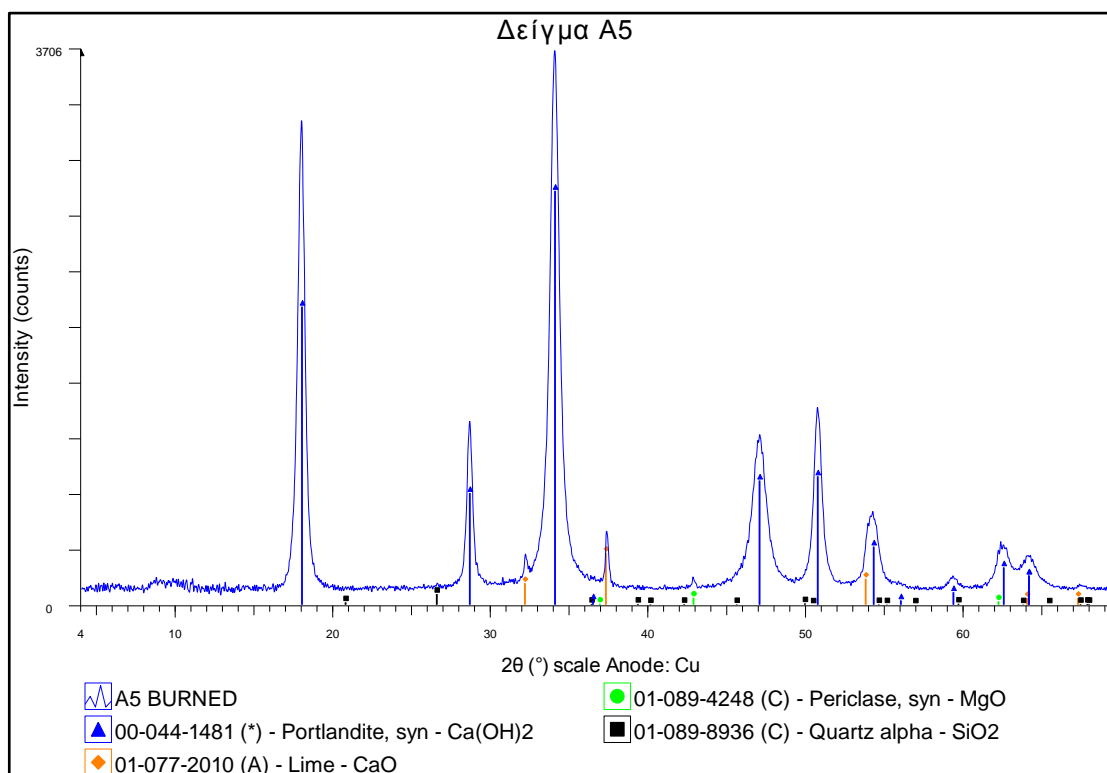
Διάγραμμα 7. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A4.



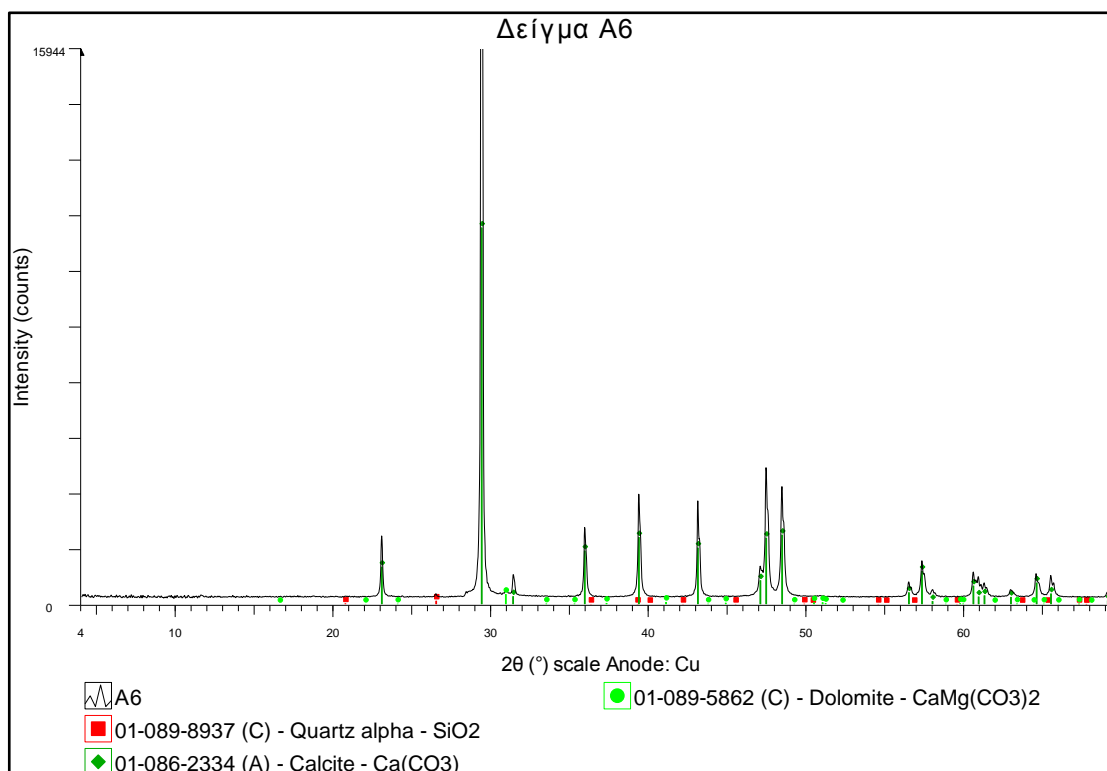
Διάγραμμα 8. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A4, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



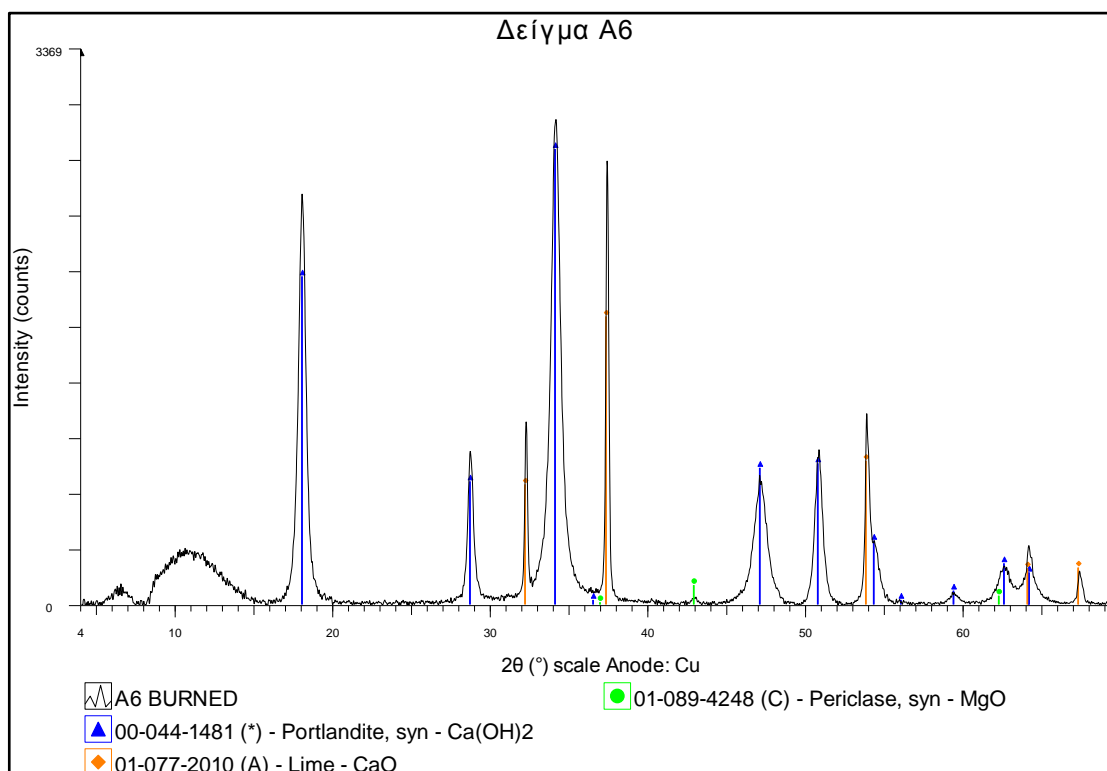
Διάγραμμα 9. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A5.



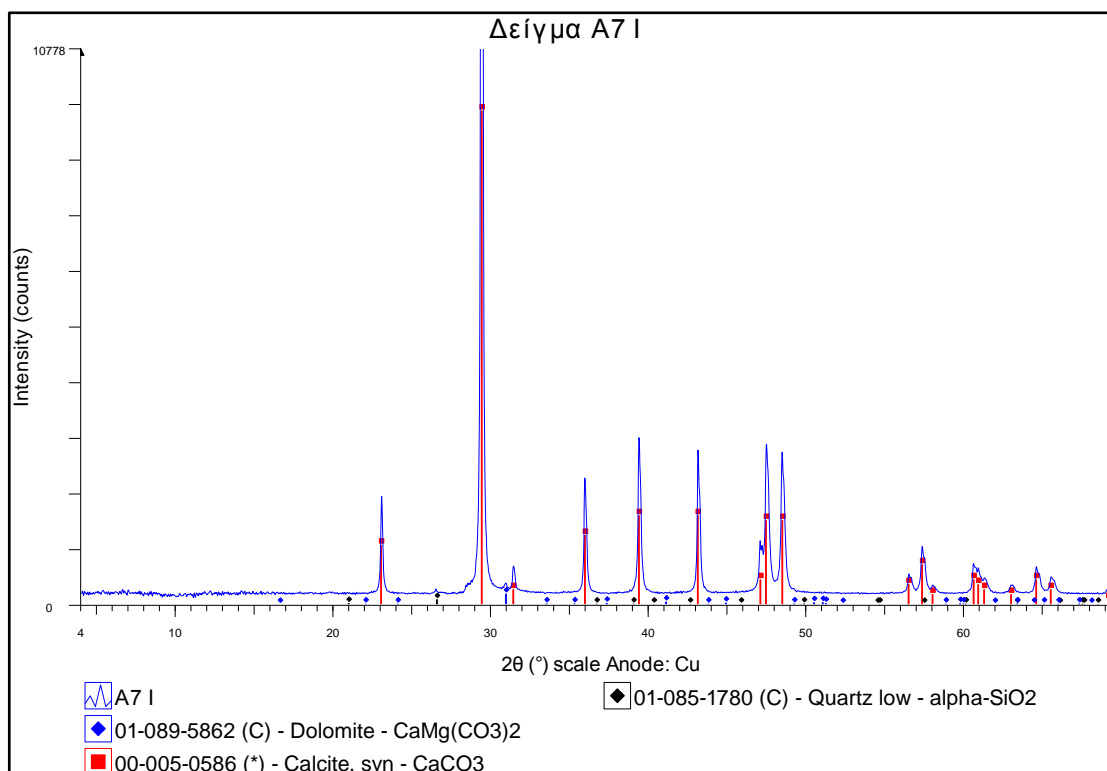
Διάγραμμα 10. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A5, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



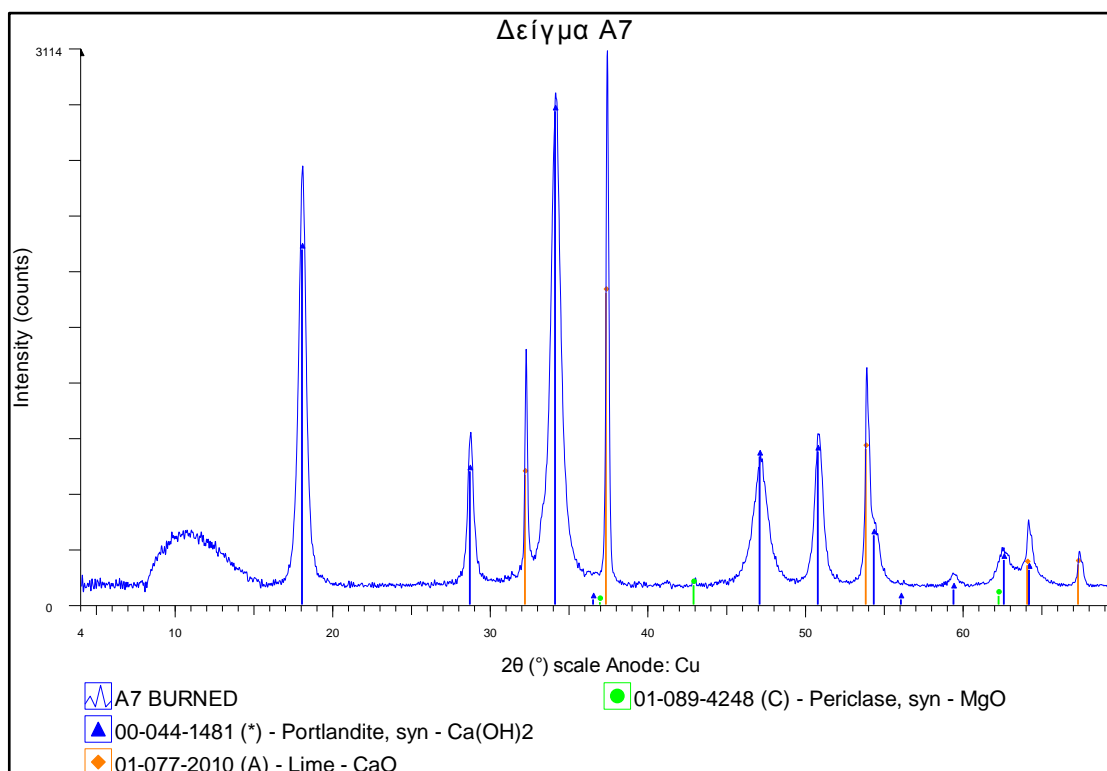
Διάγραμμα 11. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A6.



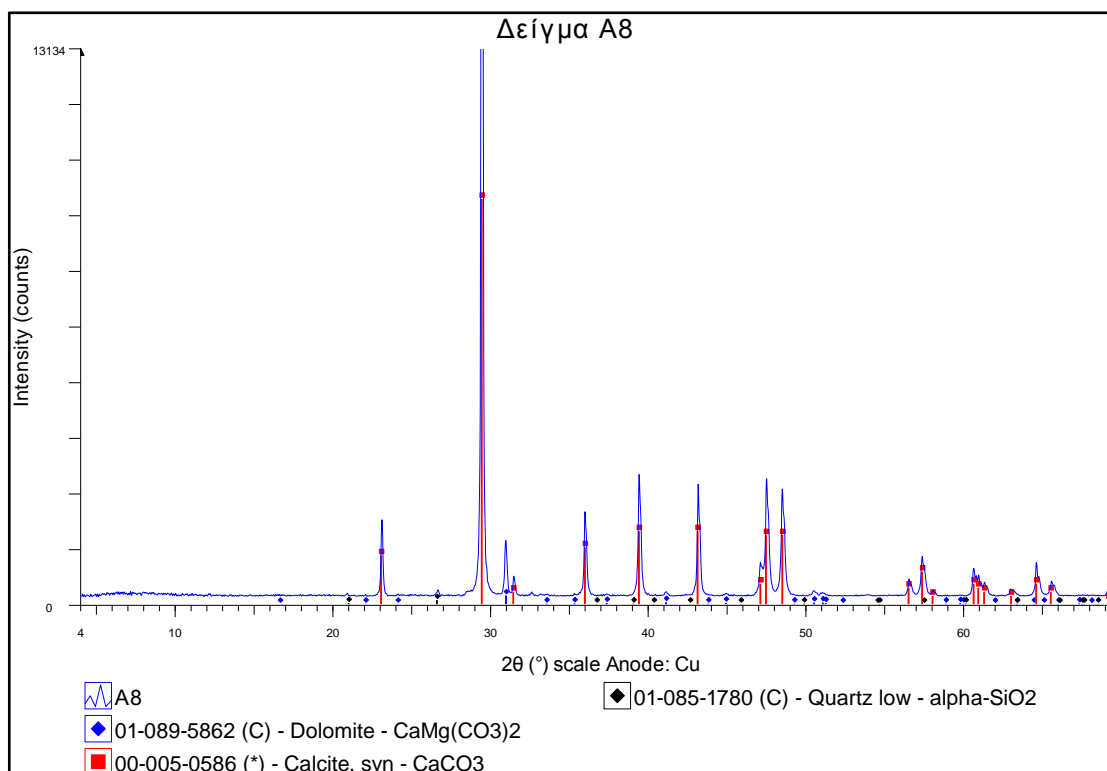
Διάγραμμα 12. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A6, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



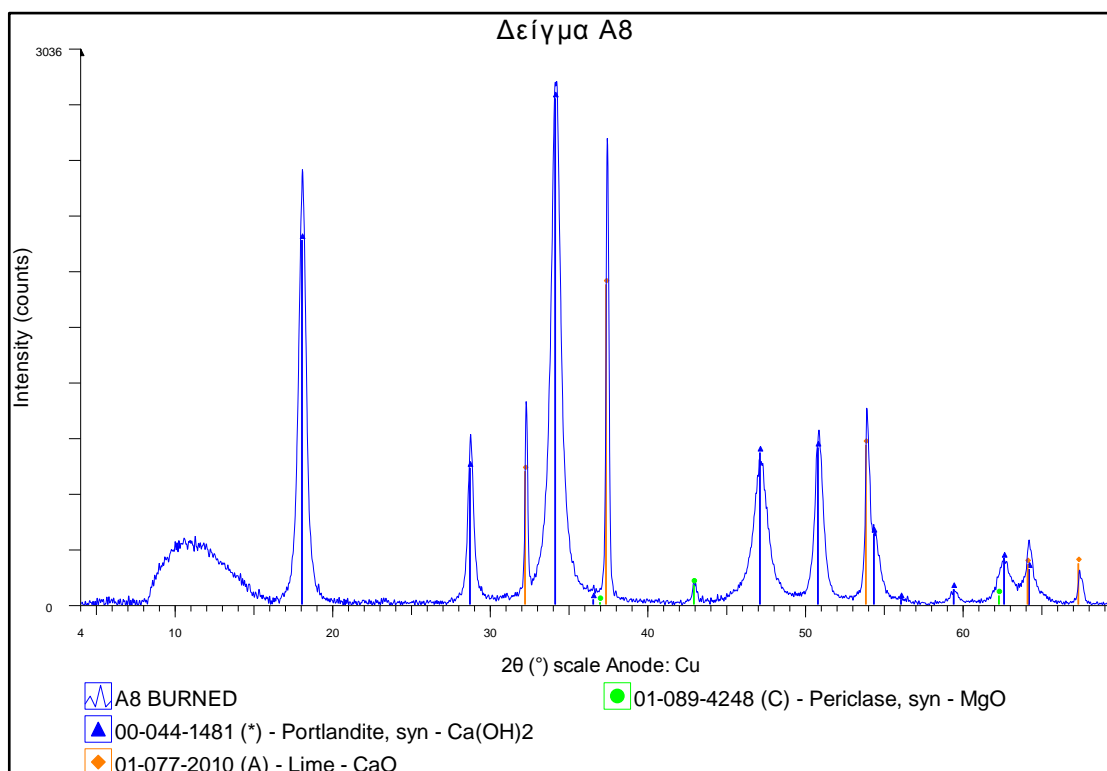
Διάγραμμα 13. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A7 I.



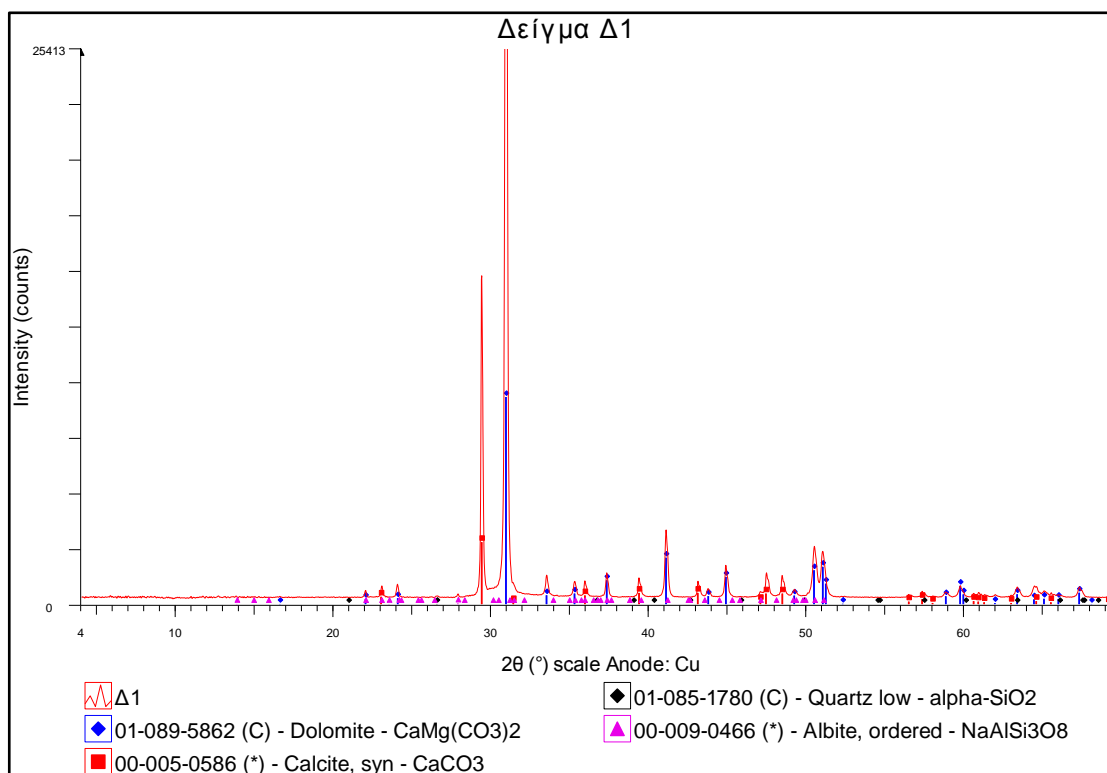
Διάγραμμα 14. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A7, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



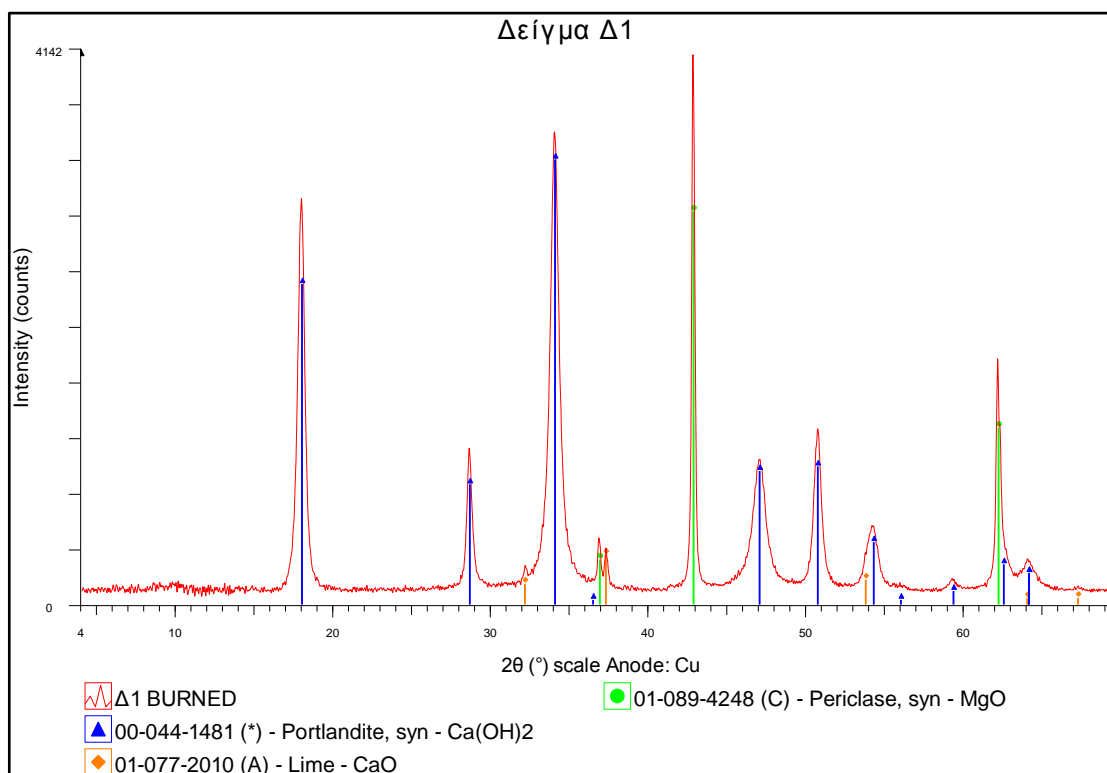
Διάγραμμα 15. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος A8.



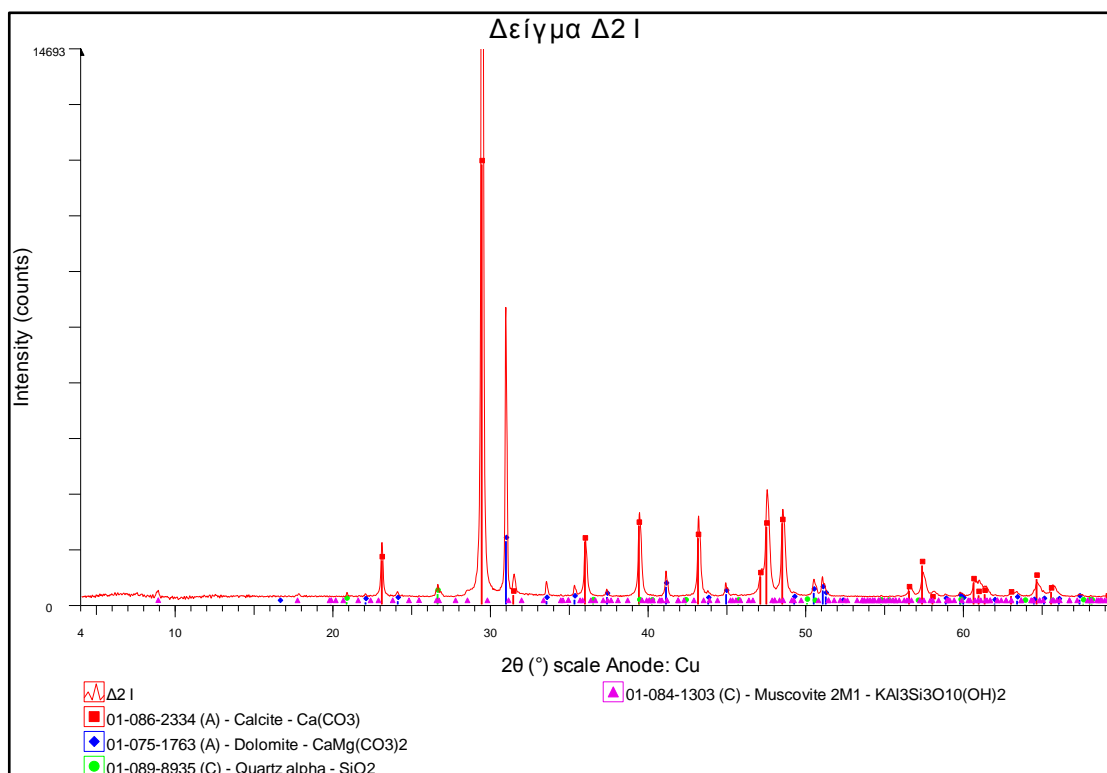
Διάγραμμα 16. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος A8, μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



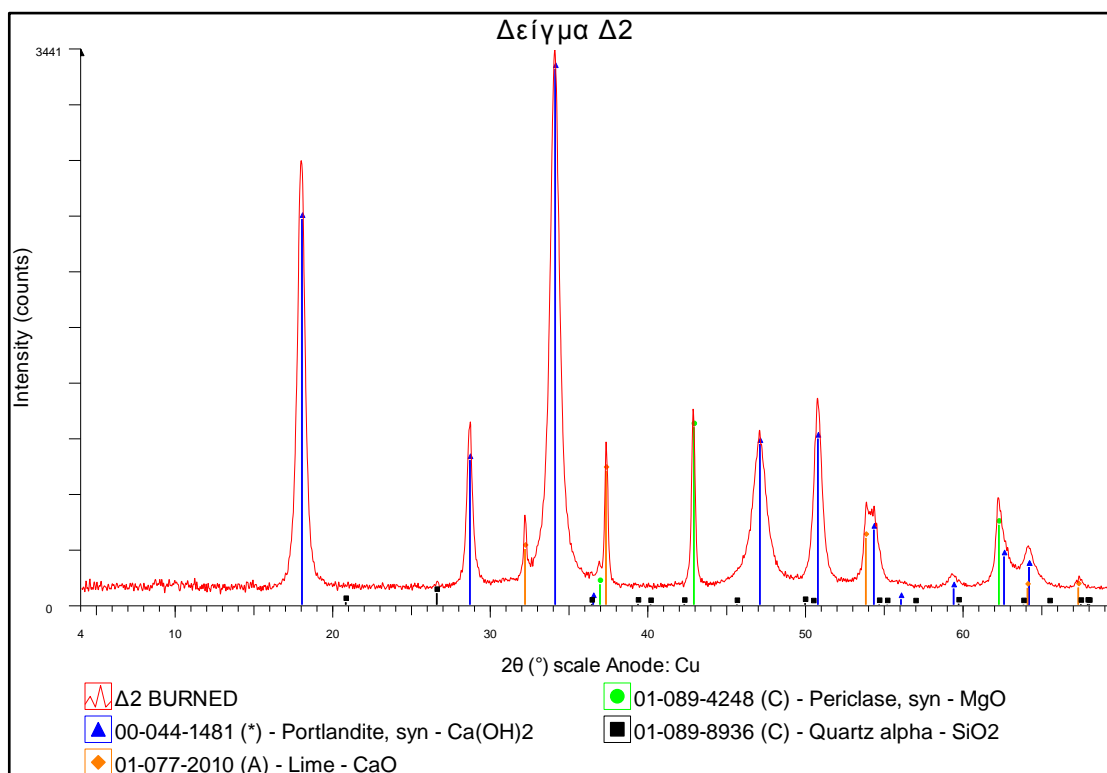
Διάγραμμα 17. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος Δ1



Διάγραμμα 18. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος Δ1 , μετά από τη διαδικασία αέριας σβέσης.



Διάγραμμα 19. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), του δείγματος Δ2 I.



Διάγραμμα 20. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) του προϊόντος έγνησης του δείγματος Δ2 , μετά από τη διαδικασίας αέριας σβέσης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών ενυδάτωσης (υγρής σβέσης) των κονιών
αερικής ασβέστου μετά την όπτηση

(Δοκιμές ανάδευσης με περιστροφή)

(Slaking Rate Tests)

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α1		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		81,1	
% Απώλεια Πύρωσης		42,07 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	22,20	6,5	56,80
10 sec	40,97	7	56,78
15 sec	49,98	7,5	56,74
30 sec	56,63	8	56,72
45 sec	57,22	8,5	56,67
1	57,36	9	56,64
1,5	57,40	9,5	56,62
2	57,36	10	56,60
2,5	57,31		
3	57,22		
3,5	57,18		
4	57,09		
4,5	57,02		
5	56,97		
5,5	56,91		
6	56,86		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			56,97 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,60 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			57,40 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			61,14 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			50,36 °C
t_u			0,27

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α1		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		138	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		77,5	
% Απώλεια Πύρωσης		43,84 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,62	6,5	56,47
10 sec	35,06	7	56,51
15 sec	43,13	7,5	56,53
30 sec	50,88	8	56,55
45 sec	52,95	8,5	56,58
1	53,80	9	56,57
1,5	54,65	9,5	56,57
2	55,19	10	56,57
2,5	55,55		
3	55,81		
3,5	55,98		
4	56,12		
4,5	56,22		
5	56,32		
5,5	56,37		
6	56,45		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			56,32 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,58 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			56,58 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			60,24 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			49,39 °C
t_u			0,45

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α1		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78,6	
% Απώλεια Πύρωσης		43,85 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,57	6,5	54,55
10 sec	34,07	7	54,58
15 sec	41,12	7,5	54,64
30 sec	49,01	8	54,69
45 sec	51,34	8,5	54,71
1	52,87	9	54,70
1,5	53,52	9,5	54,69
2	53,87	10	54,70
2,5	54,01		
3	54,12		
3,5	54,22		
4	54,26		
4,5	54,33		
5	54,38		
5,5	54,42		
6	54,53		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			54,38 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			54,70 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			54,71 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			58,18 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47,88 °C
t_u			0,47

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α2		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		86,1	
% Απώλεια Πύρωσης		38,5 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	22,23	6,5	52,32
10 sec	41,82	7	52,30
15 sec	49,10	7,5	52,25
30 sec	51,17	8	52,22
45 sec	52,59	8,5	52,20
1	52,75	9	52,17
1,5	52,81	9,5	52,15
2	52,77	10	52,11
2,5	52,72		
3	52,69		
3,5	52,64		
4	52,58		
4,5	52,53		
5	52,46		
5,5	52,40		
6	52,37		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			52,46 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			52,11 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			52,81 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			56,09 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			46,69 °C
t_u			0,22

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α2		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		138	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		77,8	
% Απώλεια Πύρωσης		43,62 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,53	6,5	56,29
10 sec	41,94	7	56,26
15 sec	48,82	7,5	56,24
30 sec	53,87	8	56,22
45 sec	54,82	8,5	56,22
1	55,17	9	56,16
1,5	55,67	9,5	56,15
2	55,95	10	56,15
2,5	56,08		
3	56,15		
3,5	56,21		
4	56,25		
4,5	56,28		
5	56,29		
5,5	56,29		
6	56,28		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			56,29 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,15 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			56,29 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			59,92 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			49,14 °C
t_u			0,26

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α2		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,87	6,5	55,91
10 sec	36,55	7	55,90
15 sec	45,99	7,5	55,88
30 sec	53,16	8	55,90
45 sec	54,33	8,5	55,86
1	54,84	9	55,87
1,5	54,90	9,5	55,86
2	55,11	10	55,85
2,5	55,28		
3	55,46		
3,5	55,61		
4	55,71		
4,5	55,78		
5	55,83		
5,5	55,86		
6	55,89		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			55,83 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			55,85 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			55,91 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			59,50 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			48,90 °C
t_u			0,36

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α3		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		80,5	
% Απώλεια Πύρωσης		42,5 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,76	6,5	52,85
10 sec	38,70	7	52,83
15 sec	45,22	7,5	52,79
30 sec	50,48	8	52,76
45 sec	51,50	8,5	52,74
1	51,92	9	52,70
1,5	52,34	9,5	52,69
2	52,57	10	52,64
2,5	52,69		
3	52,79		
3,5	52,88		
4	52,91		
4,5	52,95		
5	52,92		
5,5	52,91		
6	52,88		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			52,92 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			52,64 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			52,95 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			56,24 °C
$T_u=(0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			46,11 °C
t_u			0,29

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α3		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	21,25	6,5	57,06
10 sec	47,36	7	57,04
15 sec	52,61	7,5	57,01
30 sec	55,95	8	56,98
45 sec	56,50	8,5	56,94
1	56,71	9	56,93
1,5	56,96	9,5	56,89
2	57,03	10	56,85
2,5	57,10		
3	57,15		
3,5	57,14		
4	57,15		
4,5	57,16		
5	57,12		
5,5	57,11		
6	57,09		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			57,12 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,85 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			57,16 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			60,88 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			49,98 °C
t_u			0,21

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α3		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		139	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78	
% Απώλεια Πύρωσης		43,88 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	19,72	6,5	55,73
10 sec	43,97	7	55,73
15 sec	48,94	7,5	55,67
30 sec	53,29	8	55,66
45 sec	54,30	8,5	55,59
1	54,66	9	55,61
1,5	55,05	9,5	55,63
2	55,23	10	55,50
2,5	55,46		
3	55,55		
3,5	55,60		
4	55,64		
4,5	55,67		
5	55,70		
5,5	55,72		
6	55,73		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			55,70 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,50 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			55,73 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			59,31 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			48,53 °C
t_u			0,24

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α4		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		81	
% Απώλεια Πύρωσης		42,14 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,76	6,5	54,19
10 sec	40,55	7	54,15
15 sec	46,70	7,5	54,11
30 sec	52,20	8	54,07
45 sec	53,13	8,5	54,05
1	53,49	9	54,02
1,5	53,84	9,5	53,97
2	54,03	10	53,95
2,5	54,33		
3	54,37		
3,5	54,35		
4	54,33		
4,5	54,31		
5	54,29		
5,5	54,27		
6	54,21		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			54,29 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			53,95 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			54,37 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			57,80 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47,24 °C
t_u			0,27

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α4		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79,1	
% Απώλεια Πύρωσης		43,50 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	21,36	6,5	58,13
10 sec	50,72	7	58,12
15 sec	54,17	7,5	58,11
30 sec	56,41	8	58,07
45 sec	57,02	8,5	58,04
1	57,20	9	58,02
1,5	57,51	9,5	57,99
2	57,70	10	57,97
2,5	57,86		
3	57,94		
3,5	58,00		
4	58,04		
4,5	58,08		
5	58,11		
5,5	58,11		
6	58,12		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			58,11 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			57,97 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			58,13 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			61,95 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			50,78 °C
t_u			0,16

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α4		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	19,77	6,5	56,40
10 sec	44,81	7	56,44
15 sec	49,95	7,5	56,45
30 sec	53,26	8	56,42
45 sec	54,15	8,5	56,41
1	54,64	9	56,41
1,5	55,28	9,5	56,40
2	55,68	10	56,41
2,5	55,92		
3	56,09		
3,5	56,14		
4	56,22		
4,5	56,28		
5	56,31		
5,5	56,30		
6	56,33		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			56,31 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,41 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			56,45 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			60,09 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			49,12 °C
t_u			0,23

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α5		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		138	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		82	
% Απώλεια Πύρωσης		40,58%	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,64	6,5	55,07
10 sec	41,74	7	55,04
15 sec	47,86	7,5	54,99
30 sec	52,90	8	54,95
45 sec	53,98	8,5	54,90
1	54,57	9	54,86
1,5	55,12	9,5	54,83
2	55,30	10	54,79
2,5	55,31		
3	55,32		
3,5	55,27		
4	55,26		
4,5	55,20		
5	55,19		
5,5	55,14		
6	55,09		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			55,19 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			54,79 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			55,32 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			58,85 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47,98 °C
t_u			0,25

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α5		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,13	6,5	58,18
10 sec	48,50	7	58,17
15 sec	53,26	7,5	58,19
30 sec	56,60	8	58,17
45 sec	56,94	8,5	58,11
1	57,14	9	58,07
1,5	57,48	9,5	58,04
2	57,62	10	58,01
2,5	57,69		
3	57,75		
3,5	57,87		
4	57,93		
4,5	58,03		
5	58,07		
5,5	58,12		
6	58,18		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			58,07 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			58,01 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			58,19 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			62,01 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			50,58 °C
t_u			0,20

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α5		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78,8	
% Απώλεια Πύρωσης		43,71 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,05	6,5	57,48
10 sec	44,81	7	57,59
15 sec	51,62	7,5	57,68
30 sec	54,46	8	57,78
45 sec	55,83	8,5	57,84
1	56,47	9	57,88
1,5	57,01	9,5	57,88
2	57,02	10	57,87
2,5	57,09		
3	57,19		
3,5	57,25		
4	57,29		
4,5	57,36		
5	57,39		
5,5	57,39		
6	57,38		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			57,39 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			57,87 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			57,88 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			61,67 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			50,31 °C
t_u			0,23

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α6		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		82,4	
% Απώλεια Πύρωσης		41,14 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,70	6,5	50,58
10 sec	38,90	7	50,56
15 sec	44,38	7,5	50,52
30 sec	48,20	8	50,52
45 sec	49,30	8,5	50,48
1	49,59	9	50,45
1,5	49,97	9,5	50,41
2	50,22	10	50,39
2,5	50,33		
3	50,47		
3,5	50,55		
4	50,59		
4,5	50,60		
5	50,62		
5,5	50,61		
6	50,59		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			50,62 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			50,39 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			50,62 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			53,68 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			44,23 °C
t_u			0,26

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α6		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	21,86	6,5	58,85
10 sec	47,21	7	58,82
15 sec	53,84	7,5	58,79
30 sec	57,24	8	58,76
45 sec	57,87	8,5	58,74
1	58,09	9	58,73
1,5	58,37	9,5	58,70
2	58,52	10	58,66
2,5	58,64		
3	58,71		
3,5	58,76		
4	58,81		
4,5	58,84		
5	58,87		
5,5	58,86		
6	58,88		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			58,87 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			58,66 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			58,88 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			62,77 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			51,47 °C
t_u			0,22

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α6		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		139	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78	
% Απώλεια Πύρωσης		43,88 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,72	6,5	57,25
10 sec	39,00	7	57,29
15 sec	48,00	7,5	57,31
30 sec	53,84	8	57,32
45 sec	54,70	8,5	57,32
1	55,24	9	57,27
1,5	55,82	9,5	57,24
2	56,18	10	57,22
2,5	56,50		
3	56,70		
3,5	56,90		
4	56,97		
4,5	57,07		
5	57,13		
5,5	57,18		
6	57,21		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			57,13 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			57,22 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			57,32 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			61,05 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			50 °C
t_u			0,34

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α7		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,31	6,5	54,69
10 sec	37,45	7	54,68
15 sec	44,67	7,5	54,70
30 sec	51,64	8	54,69
45 sec	53,03	8,5	54,70
1	53,66	9	54,67
1,5	54,23	9,5	54,68
2	54,46	10	54,67
2,5	54,46		
3	54,62		
3,5	54,65		
4	54,68		
4,5	54,68		
5	54,70		
5,5	54,71		
6	54,72		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			54,70 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			54,67 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			54,72 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			58,19 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47,44 °C
t_u			0,34

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α7		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	19,75	6,5	56,02
10 sec	38,96	7	56,02
15 sec	46,54	7,5	55,99
30 sec	53,17	8	56,00
45 sec	54,11	8,5	55,96
1	54,58	9	55,95
1,5	55,10	9,5	55,93
2	55,42	10	55,90
2,5	55,64		
3	55,78		
3,5	55,87		
4	55,92		
4,5	55,98		
5	56,00		
5,5	56,01		
6	56,01		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			56,00 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			55,90 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			56,02 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			59,62 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			48,76 °C
t_u			0,33

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α7		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78,8	
% Απώλεια Πύρωσης		43,71 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	19,44	6,5	54,32
10 sec	31,82	7	54,33
15 sec	39,50	7,5	54,32
30 sec	46,61	8	54,32
45 sec	49,32	8,5	54,31
1	50,63	9	54,31
1,5	52,21	9,5	54,30
2	53,00	10	54,28
2,5	53,57		
3	53,86		
3,5	54,14		
4	54,19		
4,5	54,22		
5	54,27		
5,5	54,30		
6	54,31		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			54,27 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			54,28 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			54,33 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			57,77 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47,35 °C
t_u			0,57

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α8		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		82,1	
% Απώλεια Πύρωσης		41,36 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,47	6,5	50,49
10 sec	33,80	7	50,47
15 sec	40,52	7,5	50,44
30 sec	47,55	8	50,39
45 sec	49,44	8,5	50,37
1	49,90	9	50,33
1,5	50,22	9,5	50,30
2	50,39	10	50,26
2,5	50,47		
3	50,54		
3,5	50,56		
4	50,57		
4,5	50,56		
5	50,55		
5,5	50,53		
6	50,51		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			50,55 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			50,26 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			50,57 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			53,62 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			44,15 °C
t_u			0,38

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α8		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78,01	
% Απώλεια Πύρωσης		44,28 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	19,64	6,5	57,52
10 sec	43,24	7	57,50
15 sec	49,83	7,5	57,48
30 sec	55,47	8	57,45
45 sec	56,48	8,5	57,43
1	56,92	9	57,40
1,5	57,27	9,5	57,36
2	57,43	10	57,33
2,5	57,49		
3	57,52		
3,5	57,52		
4	57,55		
4,5	57,53		
5	57,54		
5,5	57,56		
6	57,53		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			57,54 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			57,33 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			57,56 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			61,31 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			49,97 °C
t_u			0,25

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Α8		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		77,79	
% Απώλεια Πύρωσης		44,43 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	19,75	6,5	56,33
10 sec	35,63	7	56,31
15 sec	45,63	7,5	56,27
30 sec	52,97	8	56,22
45 sec	54,21	8,5	56,18
1	54,87	9	56,15
1,5	55,48	9,5	56,11
2	55,86	10	56,10
2,5	56,04		
3	56,15		
3,5	56,25		
4	56,28		
4,5	56,31		
5	56,32		
5,5	56,46		
6	56,34		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			56,32 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			56,10 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			56,46 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			60,10 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			49,12 °C
t_u			0,37

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Δ1		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		74,4	
% Απώλεια Πύρωσης		46,86 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,65	10,5	43,29
10 sec	22,20	11	43,32
15 sec	23,63	11,5	43,35
30 sec	26,11	12	43,39
45 sec	28,33	12,5	43,39
1	30,64	13	43,42
1,5	35,05	13,5	43,43
2	37,65	14	43,43
2,5	39,14	14,5	43,45
3	40,10	15	43,45
3,5	40,79	15,5	43,45
4	41,30	16	43,42
4,5	41,71	16,5	43,41
5	42,03	17	43,40
5,5	42,29	17,5	43,38
6	42,48	18	43,38
6,5	42,66	18,5	43,36
7	42,79	19	43,35
7,5	42,90	19,5	43,35
8	43,00	20	43,33
8,5	43,10		
9	43,14		
9,5	43,22		
10	43,25		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			42,03 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			43,25 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			43,45 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			45,80 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			38,49 °C
t_u			2,29

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Δ1		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		71	
% Απώλεια Πύρωσης		49,28 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	21,33	10,5	46,58
10 sec	25,23	11	46,58
15 sec	27,53	11,5	46,58
30 sec	32,67	12	46,57
45 sec	37,35	12,5	46,57
1	40,36	13	46,57
1,5	43,59	13,5	46,56
2	44,71	14	46,55
2,5	45,31	14,5	46,55
3	45,67	15	46,53
3,5	45,92	15,5	46,53
4	46,13	16	46,52
4,5	46,26	16,5	46,52
5	46,38	17	46,51
5,5	46,44	17,5	46,50
6	46,48	18	46,50
6,5	46,51	18,5	46,49
7	46,54	19	46,49
7,5	46,58	19,5	46,48
8	46,58	20	46,48
8,5	46,59		
9	46,59		
9,5	46,60		
10	46,59		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			46,38 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			46,59 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			46,60 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			49,26 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			41,56 °C
t_u			1,19

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Δ1		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		70,80	
% Απώλεια Πύρωσης		49,42%	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,48	10,5	45,09
10 sec	23,65	11	45,09
15 sec	25,45	11,5	45,08
30 sec	28,88	12	45,07
45 sec	31,97	12,5	45,08
1	35,66	13	45,08
1,5	40,43	13,5	45,07
2	42,40	14	45,06
2,5	43,19	14,5	45,06
3	43,68	15	45,06
3,5	44,00	15,5	45,05
4	44,24	16	45,04
4,5	44,42	16,5	45,05
5	44,57	17	45,05
5,5	44,70	17,5	45,04
6	44,78	18	45,04
6,5	44,87	18,5	45,04
7	44,92	19	45,03
7,5	44,97	19,5	45,02
8	45,01	20	45,02
8,5	45,04		
9	45,06		
9,5	45,07		
10	45,09		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			44,57 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			45,09 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			45,09 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			47,60 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			40,17 °C
t_u			1,47

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Δ2		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	850 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		79	
% Απώλεια Πύρωσης		43,57 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	18,55	10,5	51,17
10 sec	37,79	11	51,18
15 sec	42,49	11,5	51,20
30 sec	47,90	12	51,22
45 sec	50,05	12,5	51,21
1	50,53	13	51,22
1,5	50,84	13,5	51,20
2	51,13	14	51,20
2,5	51,23	14,5	51,19
3	51,27	15	51,20
3,5	51,29	15,5	51,21
4	51,29	16	51,20
4,5	51,28	16,5	51,19
5	51,28	17	51,19
5,5	51,27	17,5	51,18
6	51,25	18	51,17
6,5	51,23	18,5	51,18
7	51,23	19	51,16
7,5	51,21	19,5	51,15
8	51,19	20	51,15
8,5	51,16		
9	51,15		
9,5	51,14		
10	51,15		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			51,28 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			51,15 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			51,29 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			54,42 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			44,74 °C
t_u			0,35

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Δ2		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	950 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78	
% Απώλεια Πύρωσης		44,28 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,16	10,5	53,60
10 sec	43,94	11	53,62
15 sec	47,80	11,5	53,64
30 sec	51,10	12	53,65
45 sec	51,92	12,5	53,67
1	52,21	13	53,68
1,5	52,59	13,5	53,69
2	52,78	14	53,68
2,5	52,96	14,5	53,70
3	53,12	15	53,71
3,5	53,23	15,5	53,71
4	53,32	16	53,70
4,5	53,35	16,5	53,67
5	53,40	17	53,68
5,5	53,46	17,5	53,69
6	53,50	18	53,67
6,5	53,55	18,5	53,67
7	53,59	19	53,66
7,5	53,60	19,5	53,65
8	53,57	20	53,65
8,5	53,59		
9	53,56		
9,5	53,60		
10	53,59		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			53,40 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			53,59 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			53,71 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			57,08 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47 °C
t_u			0,23

ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ (Slaking Rate Test)			
Δείγμα Δ2		ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ	1050 °C / 4 ώρες
Βάρος υλικού πριν την έψηση (γρ.)		140	
Βάρος υλικού μετά την έψηση (γρ.)		78	
% Απώλεια Πύρωσης		44,28 %	
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)
0	20,23	10,5	54,67
10 sec	37,10	11	54,69
15 sec	44,00	11,5	54,72
30 sec	50,03	12	54,73
45 sec	51,30	12,5	54,76
1	52,00	13	54,79
1,5	52,98	13,5	54,81
2	53,32	14	54,83
2,5	53,59	14,5	54,84
3	53,78	15	54,85
3,5	53,91	15,5	54,86
4	54,03	16	54,85
4,5	54,13	16,5	54,85
5	54,23	17	54,84
5,5	54,31	17,5	54,83
6	54,38	18	54,82
6,5	54,44	18,5	54,82
7	54,50	19	54,81
7,5	54,54	19,5	54,80
8	54,58	20	54,80
8,5	54,58		
9	54,63		
9,5	54,64		
10	54,65		
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 5 λεπτά			54,23 °C
Τιμή ανόδου θερμοκρασίας στα 10 λεπτά			54,65 °C
Μέγιστη τιμή ανόδου της Θερμοκρασίας (T'_{max})			54,86 °C
$T_{max} = (1,1 \times T'_{max}) - 2$			58,34 °C
$T_u = (0,8 \times T'_{max}) + (0,2 \times T_0)$			47,93 °C
t_u			0,41