# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΗΦΟΡΑΚΗ ΚΑΛΛΙΟΠΗ

<u>ΘΕΜΑ:</u> «ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΠΕΡΙΟ-<u>ΧΩΝ ΚΡΗΤΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΩΝ ΚΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΤΕ-</u> ΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥΣ»



<u>ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:</u> ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ) ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

> XANIA ΜΑΙΟΣ, 2008

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧ	OMENA		ii
ΠΡΟΛΟΓ	-ΟΣ		V
ΠΕΡΙΛΗ	ΨΗ		vi
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 1- 1 -	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1 -
1.1	Γεωλογία	α Κρήτης	1 -
1.2	Ασβεστό	λιθοι - Γενικά	5 -
1.3	Γένεση τ	ων ασβεστολίθων	6 -
1.4	Μάργα		7 -
1.5	Χρήσεις	ασβεστόλιθων	9 -
1.5.1	1 Παρ	αγωγή άσβεστου	9 -
1.5.2	2 Αδρ	ανή δομικά υλικά	9 -
1.5.3	3 Παρ	αγωγή σιδήρου	10 -
1.5.4	4 Υαλ	ουργία	10 -
1.5.5	5 Γεω	ργία	10 -
1.5.6	6 Τσιμ	ιεντοβιομηχανία	11 -
1.5.7	7 Φυσ	ικοί δομικοί λίθοι	12 -
1.5.8	3 Διακ	Διακοσμητικά πετρώματα	
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 2 - 13	3 - ΣΥΝΔΕΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ - ΚΟΝΙΕΣ	13 -
2.1	Γενικά		13 -
2.2	Αερικές κ	κονίες- Άσβεστος	15 -
2.2.2	1 Αερι	κές άσβεστοι (air limes)	16 -
2.3	Υδραυλιι	κές κονίες	19 -
2.3.2	1 Τσιμ	έντο	19 -
2.	3.1.1	Ενυδάτωση του τσιμέντου	21 -
2.	3.1.2	Πυριτικό διασβέστιο (C₂S)	22 -
2.	3.1.3	Παραγωγή βελιτικών τσιμέντων	25 -
2.	3.1.4	Ενεργοποίηση βελιτικών τσιμέντων	27 -

2.3	.2 Υδ <sub>ι</sub>	ραυλική άσβεστος	30 -
2.4	Τεχνολά	ογία παρασκευής κονιών υδραυλικής ασβέστου	34 -
ΚΕΦΑΛ	AIO 3 - 3	7 - ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	37 -
3.1	Γενικά .		37 -
3.2	Δειγματ	οληψία – Γεωλογικά χαρακτηριστικά	37 -
3.2	.1 Δεί	γμα Περιοχής Αποκόρωνα Νομού Χανίων	38 -
3.2	.2 Δεί	γματα Περιοχής Αγ. Βαρβάρας Νομού Ηρακλείου	40 -
3.3	Μέθοδο	ι ανάλυσης - Πειραματική διαδικασία	44 -
3.3	.1 Με	λέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)	46 -
3.3	.2 Mik	τροσκοπική ανάλυση	46 -
3.3	.3 Ασ	βεστιμετρία	47 -
3.3	.4 Φα	σματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)	48 -
3.3	.5 Πρ	οσδιορισμός απώλειας πύρωσης	50 -
3.3	.6 Δρ	αστικότητα	51 -
ΚΕΦΑΛ	AIO 4 - 5	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	54 -
ΚΕΦΑΛ 4.1	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών	54 - 54 -
КЕФАЛ 4.1 4.4	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές	54 - 54 - 54 -
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD	54 - 54 - 54 - 59 -
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ .1.2.1	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β.	54 - 54 - 54 - 59 - 59 -
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ I.1.2.1 I.1.2.2	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ.	54 - 54 - 54 - 59 - 59 - 60 -
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ .1.2.1 .1.2.2 .1.2.3	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ Δείγμα Π.Α.Φ.	54 - 54 - 54 - 59 - 59 - 60 - 62 -
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4 4.1	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ 4.1.2.1 4.1.2.2 4.1.2.3 .3 Χηι	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ. Δείγμα Π.Α.Φ.	- 54 - 
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4 4.1 4.1	AIO 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ 4.1.2.1 4.1.2.2 4.1.2.3 .3 Χηι 4.1.3.1	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών πτές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. μική ανάλυση Δείγμα Π.ΑΓ.Β.	- 54 - 
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4 4.1 4 4.1	AIO 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ 4.1.2.1 4.1.2.2 4.1.2.3 .3 Χηι 4.1.3.1 4.1.3.2	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών ττές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ. Δείγμα Π.Α.Φ. Jική ανάλυση Δείγμα Π.ΑΓ.Β.	- 54 - 
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4 4.1 4 4.1 4 4 4	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ 4.1.2.1 4.1.2.2 4.1.2.3 .3 Χημ 4.1.3.1 4.1.3.2 4.1.3.3	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών πτές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ. Δείγμα Π.Α.Φ. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΑΓ.Β.	- 54 - 
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4.1 4 4.1 4 4.2	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ .1.2.1 .1.2.2 .1.2.3 .3 Χημ .1.3.1 .1.3.2 .1.3.3 Αξιολόγ	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών πτές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ. Δείγμα Π.Α.Φ. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. ηση προϊόντων έψησης	- 54 - 
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4.1 4 4.1 4.2 4.2 4.2	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ .1.2.1 .1.2.2 .1.2.3 .3 Χηι .1.3.1 .1.3.2 .1.3.3 Αξιολόγ .1 Δεί	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών πτές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.Α.Φ. μική ανάλυση Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.Α.Φ. ηση προϊόντων έψησης	- 54 - 
КЕФАЛ 4.1 4.4 4.1 4 4 4 4.1 4 4.2 4.2 4.2 4.2	ΑΙΟ 4 - 5 Αξιολόγ .1 Λετ .2 Ορ .1.2.1 .1.2.2 .1.2.3 .3 Χηι .1.3.1 .1.3.2 .1.3.3 Αξιολόγ .1 Δεί .2 Δεί	4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ηση πρώτων υλών πτές τομές υκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΠΡ. Δείγμα Π.Α.Φ. μική ανάλυση Δείγμα Π.ΑΓ.Β. Δείγμα Π.ΑΓ.Β. ηση προϊόντων έψησης	- 54 - - 54 - - 54 - - 59 - - 59 - - 59 - - 59 - - 60 - - 60 - - 62 - - 64 - - 64 - - 65 - - 66 - - 67 - - 68 - - 77 -

4.3	Σύγκριση δειγμάτων	- 95 -
ΚΕΦΑΛ	ΑΙΟ 5 - 101 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	101 -
ΒΙΒΛΙΟΙ	ГРАФІА	104 -
ΠΑΡΑΡ	ΤΗΜΑ 1 – ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	106 -
ΠΑΡΑΡ	THMA 2 – SLAKING RATE TEST	113 -

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ «Αξιολόγηση ασβεστολιθικών πρώτων υλών Κρήτης για την παραγωγή οικολιγικών υδραυλικών κονιών» και ως αντικείμενο είχε την αξιολόγηση πρώτων υλών από 3 περιοχές της Κρήτης ως προς την καταλληλότητά τους για παραγωγή υδραυλικής ασβέστου καθώς και τις βέλτιστες συνθήκες παρασκευής τους. Η λεπτομερής αυτή μελέτη έγινε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Θερμές ευχαριστίες στον κ. Μαρκόπουλο Θ., επιβλέπων καθηγητή της παρούσας εργασίας, για την βοήθεια που παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και τους κ.κ. Περδικάτση Β. και Μανούτσογλου Εμμ. για το ενδιαφέρον, τις εύστοχες παρατηρήσεις και την παρουσία τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστίες στο προσωπικό όλων των Εργαστηρίων για την αρμονική συνεργασία. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον κ. Τριανταφύλλου Γ. για την υπομονή, την πολύτιμη βοήθεια, την αρμονική συνεργασία και την υποστήριξή του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θερμότατες ευχαριστίες στην οικογένειά μου για την παντός είδους βοήθεια και υποστήριξή τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας πρώτων υλών από περιοχές της Κρήτης για παραγωγή υδραυλικών κονιών αλλά και αναφέρεται η τεχνολογία παρασκευής τους. Σκοπός ήταν η διερεύνηση των συνθηκών παρασκευής υδραυλικών κονιών, για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους έψησης των πρώτων υλών, έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής υδραυλικών κονιών, οι οποίες να συνδυάζουν την παραγωγή δραστικού προϊόντος, την ικανή ποσότητα αερικής και υδραυλικής ασβέστου και να εξασφαλίζεται ότι το παραγόμενο προϊόν είναι φιλικό προς το περιβάλλον.

Αρχικά, περιγράφεται η γεωλογική δομή της Κρήτης και γίνεται αναφορά στα γενικά χαρακτηριστικά των ασβεστολίθων και της γένεσής τους καθώς και στις χρήσεις τους.

Στη συνέχεια, γίνεται λεπτομερής αναφορά στις συνδετικές ύλες, αερικές και υδραυλικές κονίες, με έμφαση στο τσιμέντο και την άσβεστο. Περιγράφεται η τεχνολογία παρασκευής τους και οι παράγοντες που επιδρούν στη διαδικασία παραγωγής τους, καθώς επίσης και η φυσική και χημική συμπεριφορά των κονιών αυτών. Γίνεται περιγραφή του τρόπου, των γεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής αλλά και των θέσεων της δειγματοληψίας.

Έπειτα, γίνεται αναφορά στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στις μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τη λεπτομερή μελέτη των πρώτων υλών και οι οποίες περιλαμβάνουν ορυκτολογικό προσδιορισμό με τεχνικές όπως περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ και οπτική μικροσκοπία, προσδιορισμό χημισμού με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας φθορισμού ακτίνων – Χ, ασβεστιμετρία και απώλεια πύρωσης. Επίσης, γίνεται ανάλυση για τη μελέτη των προϊόντων έψησης των πρώτων υλών για τη διερεύνηση των ορυκτών φάσεων που προκύπτουν καθώς και εξετάζεται η δραστικότητα των παραγόμενων κονιών με τη μέθοδο μελέτης δραστικότητας της παραγόμενης ασβέστου με τη μέθοδο της ενυδάτωσης με περιστροφή.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών και των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν και εξάγονται συμπεράσματα όσον αφορά τη συμπεριφορά των παραγόμενων κονιών και την καταλληλότητα των πρώτων υλών για παρασκευή υδραυλικών κονιών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Γεωλογία Κρήτης

Η γεωλογική δομή της Κρήτης συνδέεται άμεσα με την συνολική γεωλογική δομή της Ελλάδας, η οποία χωρίζεται σε διάφορες γεωτεκτονικές ζώνες με γενική διεύθυνση στον ηπειρωτικό χώρο της, ΒΔ - ΝΑ. Κάθε ζώνη, χαρακτηρίζεται από ορισμένη και χαρτογραφίσιμη στρωματογραφική / λιθολογική διαδοχή των πετρωμάτων της όπως αυτά προέκυψαν από την επαλληλία των τεκτονικών γεγονότων που οδήγησαν στην δημιουργία του ορογενούς. Εκτός από τις κύριες γεωτεκτονικές ζώνες αναφέρονται σαν ξεχωριστές ενότητες, η ενότητα «Ταλέα όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι» που πιθανόν ανήκει στην Αδριατικοϊόνιο ζώνη, και η ενότητα της Βοιωτίας που μάλλον ανήκει στην Υποπελαγονική ζώνη.

Η Κρήτη έχει μια πολύπλοκη γεωλογική δομή (Σχήμα 1) και έχουν διατυπωθεί διάφορες απόψεις σχετικά με τη δομή της. Αυτό οφείλεται στην γεωτεκτονική θέση που κατέχει σε σχέση με τις δύο συγκλίνουσες λιθοσφαιρικές πλάκες, της Αφρικανικής και της Ευρασιατικής.



Σχήμα 1.: Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης (τροποποιημένος από Boneau, 1973). Στο υπόμνημα: 1. Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα, 2. Οφιόλιθοι, 3. κάλυμμα Αστερουσιών, 4. καλ. Βάτου, 5. καλ. Σπηλίου και Πρέβελη, 6. καλ. Πίνδου (ασβεστόλιθοι, ραδιολαρίτες και φλύσχης), 7. καλ. Τρίπολης (ασβεστόλιθοι, φλύσχης), 7α. Καλ. Φυλλιτών-Χαλαζιτών, 8. καλ. Πλακωδών ασβεστόλιθων και 9. καλ. Τρυπαλίου.

Χαρακτηριστικό στοιχείο της δομής της είναι τα αλλεπάλληλα τεκτονικά καλύμματα των διαφόρων ζωνών (Σχήμα 2), τα οποία αναπτύσσονται πάνω στην ενότητα «Ταλέα όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι».



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής της Κρήτης με τα αλλεπάλληλα τεκτονικά καλύμματα.

Η γεωλογία της Κρήτης χαρακτηρίζεται από μια αλληλουχία φάσεων διαφορετικής ηλικίας και σχηματισμών που συμμετέχουν στη δομή της νήσου. Η Κρήτη αποτελείται από ένα αυτόχθονο έως παραυτόχθονο σύστημα πετρωμάτων που περιλαμβάνει την ημιμεταμορφωμένη ενότητα των πλακωδών ασβεστολίθων και τους υποκείμενους ασβεστολίθους, δολομίτες, με παρεμβολές σχιστολίθων (Ιόνιος Ζώνη), από ένα αλλόχθονο σύστημα, με επιμέρους καλύμματα, επωθημένο πάνω στο αυτόχθονο και από τα νεότερα ιζήματα του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς.

Το αυτόχθονο ή σχετικά αυτόχθονο σύστημα της Κρήτης αποτελεί η ακολουθία Ταλέα Όρη-Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι. Η ενότητα αυτή έχει ηλικία από το Πέρμιο μέχρι το Ηώκαινο και είναι ημιμεταμορφωμένη και πιθανώς ανήκει στην ζώνη της Αδριατικοϊονίου, αποτελείται κυρίως από κλαστικά ιζήματα χωρίς ηφαιστειακά πετρώματα στη βάση που εξελίσσονται σε τυπικούς «πλακώδεις ασβεστόλιθους» (μάρμαρα) που περιέχουν σε σημαντικό βαθμό κερατολιθικούς κονδύλους και πυριτικές ενστρώσεις. Εμφανίζονται επίσης μεγάλες μάζες άστρωτων (μετα)-ασβεστόλιθων, δολομιτών, ασβεστολιθικών κροκαλοπαγών και φυλλιτικών-χαλαζιακών πετρωμάτων. Αποκαλύπτεται σε πολλές περιοχές της Κρήτης υπό μορφή τεκτονικού παραθύρου.

Το αλλόχθονο σύστημα αποτελείται από αλλεπάλληλα τεκτονικά καλύμματα επωθημένα το ένα πάνω στο άλλο με την ακόλουθη σειρά, από το κατώτερο προς το ανώτερο :

- Τεκτονικό κάλυμμα Ομαλού Τρυπαλίου.
  - Αποτελεί το κατώτερο τεκτονικό κάλλυμα της νήσου Κρήτης και βρίσκεται επωθημένο επάνω στην αυτόχθονη σειρά των λεπτοπλακωδών κρυσταλλικών ασβεστολίθων. Εμφανίζει μεγάλη εξάπλωση στη Δυτική Κρήτη και αναπτύσσεται σε μεγάλο τμήμα των Λευκών Ορέων. Περιλαμβάνει ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους έως μάρμαρα, δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, ραουβάκες και ανθρακικά κροκαλολατυποπαγή.

Τεκτονικό κάλυμμα Φυλλιτών – Χαλαζιτών.

Περιλαμβάνει φυλλίτες, μεταψαμμίτες, χαλαζίτες και σχιστόλιθους, κροκαλοπαγή, ποικίλης σύστασης. Συχνά παρεμβάλλονται μαύροι λεπτοστρωματώδεις και κατακερματισμένοι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, χαλαζιτικές φλέβες, δολομίτες.

• Ζώνη Τρίπολης.

Το τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Τρίπολης συναντάται επωθημένο είτε απευθείας πάνω στους Πλακώδεις ασβεστολίθους της Ιονίου ζώνης, είτε και κυρίως πάνω σε υπολείμματα της φυλλιτικής-χαλαζιακής σειράς με αποτέλεσμα να παρουσιάζει έντονο κερματισμό στη βάση του. Περιλαμβάνει τους σχηματισμούς του φλύσχη, μεσο-παχυστρωματώδεις ασβεστολίθους και δολομίτες.

Τα ανθρακικά πετρώματα της Τρίπολης παρουσιάζουν μεν μεγάλο πάχος, έχουν όμως εξαιτίας των επωθήσεων και των ρηγμάτων κατατμηθεί και συναντώνται πολλές φορές ως τεκτονικά ράκη πάνω στους υποκείμενους τεκτονικά σχηματισμούς. Εξαιτίας της θέσης τους ως υπερκείμενοι των φυλλιτών και λεπτοπλακωδών ασβεστολίθων διαδραματίζουν ιδιαίτερο ρόλο στη διαμόρφωση των υδρογεωλογικών λεκανών της Κρήτης.

- Ζώνη Πίνδου.
  Περιλαμβάνει τους σχηματισμούς του φλύσχη, λεπτοστρωματώδεις ασβεστολίθους και στρώματα κερατολίθων.
- Οφιολιθικό κάλυμμα.

Αποτελεί ένα σύνθετο πολύμεικτο τεκτονικό κάλυμμα με ποικιλία λιθολογικών σχηματισμών (οφιόλιθοι, γνεύσιοι, αμφιβολίτες, φλυσχοειδή ιζήματα, γρανίτες, κ.α.)

Τέλος, πάνω από τους αλπικούς σχηματισμούς βρίσκονται ιζήματα του Νεογενούς (κυρίως κλαστικά θαλάσσια ιζήματα) και Τεταρτογενούς (κυρίως ηπειρωτικής φάσης) τα οποία συνήθως έχουν κυμαινόμενο πάχος και εξάπλωση στις διάφορες περιοχές της Κρήτης (Σχήμα 3).

Τα νεογενή και πλειοπλειστοκαινικά ιζήματα αναπτύσσονται σε μεγάλες εκτάσεις. Αποτελούνται από ιζήματα χερσαίας, ποτάμιας, υφάλμυρης και θαλάσσιας φάσης. Παρουσιάζουν ανομοιομορφία τόσο ως προς την ηλικία τους όσο και ως προς τη λιθολογία τους. αποτελούνται από εκτεταμένες αποθέσεις μαργών, κροκαλών και μαργαϊκών ασβεστολίθων. Βιβλιογραφικά, ανάλογα κυρίως από τη θέση εμφάνισης τους, έχουν δοθεί διαφορετικές ονοματολογίες των διαφόρων φάσεων τους (π.χ. σχηματισμοί Αγ. Βαρβάρας, Φοινικιάς, κλπ).

Στη δυτική Κρήτη στο βόρειο τμήμα αναπτύσσονται λατυποκροκαλοπαγή των Τοπολίων, τα οποία αποτελούνται από ισχυρά συγκολλημένες με ασβεστιτικό συνδετικό υλικό ανθρακικές κυρίως λατύπες προερχόμενες μόνο από τους σχηματισμούς των ζωνών Τρίπολης και Πίνδου. Παρόμοιες αποθέσεις μεγάλου πάχους συναντώνται και στην περιοχή Παλαιόχωρας-Στομίου. Οι αποθέσεις αυτές συμπεριφέρονται ως καρστικοί σχηματισμοί.



Σχήμα 3.: Στρωματογραφικές στήλες των καλυμμάτων της Κρήτης. Τα νούμερα υποδηλώνουν: 1. κάλυμμα Πλακωδών ασβεστολίθων, 2. καλ. Τρυπαλίου, 3. καλ. Φυλλιτών-Χαλαζιτών, 4. καλ. Τρίπολης, 5. καλ. Πίνδου, 6. καλ. Τεκτονικού melange, 7. καλ. Αστερουσίων, 8. Οφιόλιθοι.

Τα τεταρτογενή ιζήματα είναι τοποθετημένα πάνω σε όλους τους σχηματισμούς τόσο του αλπικού υποβάθρου όσο και των νεογενών αποθέσεων και αποτελούνται από χερσαίες, θαλάσσιες έως λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις άμμων, κροκαλών, αργίλων και χαλίκων ασύνδετων έως ελαφρά συγκολλημένων.

#### 1.2 Ασβεστόλιθοι - Γενικά

Οι ασβεστόλιθοι είναι ιζηματογενή πετρώματα με κύριο ορυκτό τον ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>). Ο δολομίτης είναι το συνηθέστερο δευτερεύον ορυκτό των ασβεστόλιθων, ενώ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες χαλαζία, χλωρίτη, αργιλικών ορυκτών, αστρίων, μαρμαρυγιών, αιματίτη, σιδηρίτη, λειμονίτη και άλλα ορυκτά καθώς επίσης οργανικό υλικό. Στην ύπαρξη των οργανικών ουσιών οφείλεται συνήθως το τεφρό, στο λειμονίτη και το σιδηρίτη το ανοικτοκίτρινο έως καστανό, στο χλωρίτη το τεφροπράσινο και στον αιματίτη το ροδόχρουν έως κεραμέρυθρο χρώμα των ασβεστολίθων (Κωστάκης, 1991).

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.α.). Δηλαδή βάσει της προέλευσής 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 (Λιάτη, 1994).

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

- Στα μάρμαρα, από ανακρυστάλλωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων κατά την μεταμόρφωση.
- Σε πυριγενή πετρώματα που συνδέονται με αλκαλικά μάγματα (καρμπονατίτες). Οι καρμπονατίτες χρησιμοποιούνται σε χώρες που δεν υπάρχουν πολλά ανθρακικά ιζήματα (Χρηστίδης, 1999).

#### 1.3 Γένεση των ασβεστολίθων

Οι ασβεστόλιθοι προέρχονται από διαγένεση ασβεστιτικών ιζημάτων, τα οποία προκύπτουν από συσσώρευση σκελετικών υπολειμμάτων διαφόρων απολιθωμάτων, άλλων μη σκελετικών κόκκων (π.χ. ωοειδή), κλαστικό υλικό (κόκκοι χαλαζία, αστρίων, μαρμαρυγιών) με ή χωρίς ασβεστολιθική ιλύ. Η ασβεστολιθική ιλύς, η οποία είναι χημικό ίζημα χαρακτηρίζεται ως μικριτικό υλικό. Σε πολλές περιπτώσεις όλο το πέτρωμα αποτελείται από μικριτικό υλικό με αποτέλεσμα να είναι πολύ σκληρό και να έχει κογχώδη θραυσμό και πολύ μικρό πορώδες.

Οι περισσότεροι ασβεστόλιθοι σχηματίσθηκαν σε αβαθείς θαλάσσιες λεκάνες, ή σε πυθμένες λιμνών με την συσσώρευση οργανικού υλικού και την ταυτόχρονη χημική καθίζηση του ασβεστίου. Σπανιότερα σχηματίσθηκαν σε ύδατα πάνω στην ξηρά. Εμφανίζονται με τη μορφή στρωμάτων που μπορεί να έχουν πάχος πολλών εκατοντάδων μέτρων και μερικές φορές και χιλιάδων μέτρων. Το περιβάλλον απόθεσης έχει μεγάλη σημασία, γιατί καθορίζει το μέγεθος, το σχήμα και την καθαρότητα των ανθρακικών κόκκων (Χρηστίδης, 1999).

### 1.4 Μάργα

Οι μάργες είναι ιζηματογενείς σχηματισμοί, που χημικά και ορυκτολογικά κυμαίνονται μεταξύ ασβεστολίθου και αργίλου. Μια τυπική μάργα περιέχει 35 – 65% αργιλκά συστατικά και 65 – 35% ανθρακικό ασβέστιο. Η άργιλος είναι κλαστικό ίζημα που αποτελείται κατά το πλείστον από ορυκτά της αργίλου όπως καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, ιλλίτης καθώς επίσης και άλλα χαρακτηριστικά ορυκτά που απαντώνται σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως χλωρίτης. Το μέγεθος των κόκκων των ορυκτών είναι μικρότερο από 0,002 mm. Στη συνηθισμένη του εμφάνιση, το πέτρωμα έχει χαλαρή έως ημισυμπαγή υφή. Με τη διαγένεση της αργίλου σχηματίζεται η σχιστή άργιλος και με τη μεταμόρφωση αυτής αργιλικός σχιστόλιθος.

Μεταξύ των μαργών και των ασβεστόλιθων, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ανθρακικά, μπορούν να διακριθούν πολλοί τύποι πετρωμάτων, με διαφοροποιημένη χημική σύσταση, όπως ασβεστούχος μάργα, μαργαϊκός ασβεστόλιθος, αργιλούχος μάργα, δολομιτική μάργα κ.ά. Οι αποθέσεις των μαργών μπορεί να είναι είτε βιογενούς, είτε χημικής προέλευσης, όπως και στην περίπτωση των ασβεστόλιθων, ενώ η ιζηματογένεσή τους μπορεί να έλαβε χώρα σε αβαθείς ή βαθιές θάλασσες ή και λίμνες, οπότε οι μάργες μπορούν να διακριθούν αντίστοιχα σε μάργες αβαθών θαλασσών, μάργες βαθέων θαλασσών και λιμναίες μάργες. Έτσι, το χρώμα των μαργών ποικίλλει ανάλογα με τις περιεχόμενες προσμίξεις και την περιοχή ιζηματογένεσης. Συνήθως οι λιμναίες μάργες και οι μάργες βαθέων θαλασσών είναι κυανές έως πρασινωπές - φαιές. Το πρασινωπό ή κυανό χρώμα τους οφείλεται συνήθως στην παρουσία του γλαυκονίτη (ένυδρο αργιλοπυριτικό άλας του σιδήρου και καλίου). Οι μάργες των αβαθών θαλασσών είναι κίτρινες. Οι μάργες πρόσφατης ηλικίας και κυρίως οι μάργες του νεογενούς χαρακτηρίζονται από την παρουσία απολιθωμάτων που διατηρούνται σε καλή κατάσταση.

#### (http://www.pangea.gr/gr/natural\_stones)

Ανάμεσα στον ασβεστόλιθο και στη σχιστή άργιλο διακρίνουμε διάφορες ποικιλίες, όπως είναι οι παρακάτω:

- Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, με χημική σύσταση
  - 95-85% ασβεστόλιθο,
  - 5-15% άργιλο.
- Ασβεστολιθική μάργα, με χημική σύσταση
  - 85-65% ασβεστόλιθο,
  - 15-35% άργιλο.
- Μάργα, με χημική σύσταση
  - 65-35% ασβεστόλιθο,
  - 35-65% άργιλο.
- Αργιλική μάργα, με χημική σύσταση
  - 35-15% ασβεστόλιθο,
  - 65-85% άργιλο.
- Μαργαϊκή άργιλος, με χημική σύσταση
  - 15-5% ασβεστόλιθο,
  - 85-95% άργιλο.

Οι μάργες χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην παραγωγή τσιμέντων και άλλων υδραυλικών κονιών. Επίσης, από την αποσάθρωσή τους προέρχονται πολύ εύφορα εδάφη. Ιδιαίτερα διαδεδομένες είναι οι μάργες που σχηματίστηκαν στο Μεσοζωικό και στο Τριτογενές. Στην Ελλάδα οι μάργες είναι πολύ συνηθισμένα πετρώματα, συνήθως Νεογενούς ηλικίας.

### 1.5 Χρήσεις ασβεστόλιθων

Οι χρήσεις των ασβεστολίθων καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα. Το φάσμα αυτό περιλαμβάνει χρήσεις στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβος, σε ένα μεγάλο μέρος της χημικής βιομηχανίας, στη βιομηχανία κονιών και κονιαμάτων, στη βιομηχανία αδρανών και στη γεωργία, έτσι ώστε οι ασβεστόλιθοι σήμερα να συγκαταλέγονται στις σημαντικότερες πρώτες ύλες. Οι δυνατότητες χρήσεως των ασβεστολίθων εξαρτώνται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους (Κωστάκης, 2003).

#### 1.5.1 Παραγωγή άσβεστου

Η σημαντικότερη από άποψη βιομηχανικής εφαρμογής χημική ιδιότητα των ασβεστολίθων είναι η θερμική τους αποσύνθεση και η μετατροπή τους σε άσβεστο (CaO) με ταυτόχρονη απελευθέρωση ποσότητας CO<sub>2</sub>. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες (> 900 °C) και καλείται **«ασβεστο-ποίηση»**. Η άσβεστος αντιδρά ραγδαία με το νερό, απελευθερώνοντας θερμότητα και δίνει υδράσβεστο [Ca(OH)<sub>2</sub>].

Τόσο η άσβεστος, όσο και η υδράσβεστος έχουν πολύ σημαντικές χρήσεις και ευρεία κατανάλωση. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις κατασκευές (κονιάματα, πλίνθοι, σκυροδέματα), στη μεταλλουργία, τη χημική βιομηχανία, στην παραγωγή χαρτιού, ζάχαρης, ζωοτροφών και γυαλιού, στην κατεργασία εδαφών, τη γεωργία και σε πλήθος εφαρμογών που αφορούν το περιβάλλον, με κυριότερες την αποθείωση των αέριων εκπομπών και την κατεργασία του νερού (Τριανταφύλλου, 2003).

#### 1.5.2 Αδρανή δομικά υλικά

Ασβεστόλιθοι χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά στην παραγωγή μπετόν και κονιαμάτων από μπετόν, καθώς επίσης στην κατασκευή υποστρωμάτων ασφαλτοστρωμένων οδών, κ.α. Πολλές ιδιότητες του μπετόν βελτιώνονται με τη χρησιμοποίηση ασβεστολιθικών αδρανών (Κωστάκης, 2003).

#### 1.5.3 Παραγωγή σιδήρου

Κατά τη διαδικασία παραγωγής του σιδήρου, οι ασβεστόλιθοι χρησιμοποιούνται ως προσθήκη στην υψικάμινο, που έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία εύτηκτης σκωρίας βασικής σύστασης, η οποία δεσμεύει τα βλαβερά στοιχεία που ελευθερώνονται από το κωκ (αρσενικό, θείο, φωσφόρος) και την δέσμευση του διοξειδίου του πυριτίου (SiO2) σε εύτηκτη σκωρία. (Κωστάκης, 2003)

#### 1.5.4 Υαλουργία

Το γυαλί παρασκευάζεται με σύντηξη μίγματος της ακόλουθης σύνθεσης: χαλαζιακή άμμος (SiO<sub>2</sub>), ανθρακική σόδα (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ασβεστόλιθος (CaCO<sub>3</sub>), δολομίτης (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και άνθρακάς τήξεως (Wendehorst 1975). Ο ασβεστόλιθος λειοτριβιμένος λειτουργεί σαν φορέας του οξειδίου του ασβεστίου (CaO). Ανάλογα με την σύστασή του σε άλλα στοιχεία προκύπτει και το είδος του γυαλιού. Για παράδειγμα, για πράσινο γυαλί φιαλών, το ποσοστό του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στον ασβεστόλιθο πρέπει να είναι ≤0.3% ενώ για το διαυγές γυαλί ≤0.08%. (Κωστάκης, 2003)

#### 1.5.5 Γεωργία

Οι ασβεστόλιθοι όπως έχει προαναφερθεί περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο τα οποία είναι απαραίτητα στις καλλιέργειες. Έτσι λειτουργούν σαν φορείς αυτών των συστατικών και με την χρησιμοποίηση σαν λίπασμα, το έδαφος ανακτά αυτά τα συστατικά τα οποία χάνονται κάθε φορά που υπάρχει αποκομιδή της εσοδείας. (Συνήθως χρησιμοποιούνται σε εδάφη που είναι φτωχά σε CaO) (Κωστάκης, 2003).

#### 1.5.6 Τσιμεντοβιομηχανία

Το τσιμέντο είναι μια λεπτόκοκκη υδραυλική κονία που χρησιμοποιείται τόσο για την παρασκευή τσιμεντοκονιάματος (προϊόν αναμείξεως άμμου, τσιμέντου και νερού), όσο και για την παρασκευή σκυροδέματος. Η πρώτη ύλη για την παρασκευή του τσιμέντου είναι μίγμα ασβεστολίθων και αργίλου. Το μείγμα αυτό αποτελείται από τρία μέρη περίπου ασβεστόλιθο (CaCO<sub>3</sub>) και από ένα μέρος άργιλο. Η άργιλος αυτή περιέχει οξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και νερό. Μετά την ξήρανση και άλεση, το λεπτόκοκκο και ομοιογενές μίγμα ασβεστολιθικής και αργιλικής άμμου ψήνεται σε θερμοκρασία 1450 °C μέχρι σχηματισμού μικρών σβώλων διαμέτρου λίγων εκατοστών. Οι σβώλοι αυτοί ονομάζονται εκβολάδες ή διεθνώς Klinker. Το προϊόν που προκύπτει λειοτριβείται σε σκόνη που λέγεται φαρίνα. Οι προδιαγραφές για τις φαρίνες στην περίπτωση του τσιμέντου Portland το οποίο είναι και το πιο διαδεδομένο είναι οι παρακάτω:

- CaO = 61 69%
- MgO = 0,5 4%
- $\circ$  SO<sub>3</sub> = 1 3,5%
- $\circ$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> = 4 8%
- o SiO<sub>2</sub> = 18 24%
- $Fe_2O_3 + Mn_2O_3 = 1 4\%$

[Wendehorst, 1975]

Τα κύρια χαρακτηριστικά του τσιμέντου Portland είναι κατά βάση ασβεστοπυριτικές ενώσεις. Έτσι, οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του θα πρέπει να εξασφαλίζουν κυρίως ότι τα οξείδια CaO και SiO<sub>2</sub> βρίσκονται στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Τα συστατικά αυτά σπάνια βρίσκονται με την απαιτούμενη αναλογία σε μία πρώτη ύλη. Πρώτες ύλες με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO οι οποίες χρησιμοποιούνται, είναι ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία καθώς και διάφορες μάργες. Για τα δε οξείδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται διάφορες άργιλοι που προτιμώνται από το χαλαζία, καθόσον ο τελευταίος αντιδρά πολύ δύσκολα με το CaO. Πολλές φορές, όταν το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν βρίσκονται σε ικανοποιητικά ποσοστά στις δύο πρώτες ύλες, τότε χρησιμοποιούνται επιπλέον πρώτες ύλες, τα λεγόμενα διορθωτικά υλικά, όπως βωξίτες, πυριτική άμμος, αποφρύγματα σιδηροπυρίτη, κ.ά. Σαν σκοπό έχουν τη διόρθωση των αναλογιών μεταξύ των κύριων οξειδίων, οι οποίες ελέγχονται μέσω ειδικά καθορισμένων δεικτών.

#### 1.5.7 Φυσικοί δομικοί λίθοι

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

#### 1.5.8 Διακοσμητικά πετρώματα

Οι ασβεστόλιθοι μέσω της μεταμόρφωσης μπορούν να μετατραπούν σε μάρμαρα με κύριο χαρακτηριστικό τους την ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη. Με την εμπορική έννοια "μάρμαρο" χαρακτηρίζεται κάθε πέτρωμα που μπορεί να εξορυχτεί σε όγκους ικανών διαστάσεων, να λειανθεί, να στιλβωθεί και να χρησιμοποιηθεί στην μαρμαρική τέχνη (Παπαγεωργάκης, 1977). Οι χρήσεις των ασβεστολίθων σαν διακοσμητικά μάρμαρα είναι πάρα πολλές όπως για παράδειγμα σε λουτρά, κουζίνες, σε εξωτερικές επενδύσεις, σε δαπεδοστρώσεις εξωτερικών και εσωτερικών χώρων, καθώς επίσης και σε σκάλες (Νικολάου 1999).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΣΥΝΔΕΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ - ΚΟΝΙΕΣ

#### 2.1 Γενικά

Συνδετική ύλη ή κονία καλείται κάθε υλικό, που με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό και να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες: το υλικό αυτό στερεοποιείται βαθμιαία, ώσπου να σχηματιστεί σκληρή και συμπαγής μάζα.

Οι περισσότερες συνδετικές ύλες γίνονται πλαστικές και εμφανίζουν συγκολλητικές ιδιότητες, όταν αναμιχθούν με νερό. Στερεοποιούνται ή επειδή εξατμίζεται το νερό που περιέχουν, όπως π.χ. συμβαίνει στην πηλοκονία ή επειδή προκαλούνται χημικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει με τον ασβέστη και το τσιμέντο (Λεγάκις, 1997).

Ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές. Φυσικές κονίες είναι αυτές που βρίσκονται ελεύθερες στη φύση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως, χωρίς οποιαδήποτε κατεργασία (π.χ. πηλοκονίες, ποζολάνες). Τεχνητές κονίες είναι αυτές που παρασκευάζονται συνθετικά με κατάλληλες χημικές και φυσικές διεργασίες. Κονίες αυτού του είδους είναι ο ασβέστης, η υδραυλική άσβεστος, το τσιμέντο και άλλες συνθετικές κονίες.

Ανάλογα με τον τρόπο που στερεοποιούνται οι κονίες χαρακτηρίζονται ως αερικές, όταν πήζουν ερχόμενες σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και ως υδραυλικές όταν μπορούν να στερεοποιηθούν και μέσα στο νερό. Η ιδιότητα αυτή, που έχουν οι κονίες αυτές να στερεοποιούνται μέσα στο νερό καλείται υδραυλικότητα και οφείλεται στην ειδική χημική σύστασή τους. Οι υδραυλικές κονίες μετά την ανάμιξή τους με νερό, οπότε σχηματίζεται ο πολτός, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αερικές. Μπορούν δηλαδή, να πήξουν και στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Κονιάματα είναι μίγματα μίας ή περισσοτέρων συνδετικών υλών (κονιών), νερού, λεπτόκοκκων αδρανών (<4mm) και ενδεχομένως ειδικών προσθέτων, τα οποία έχουν αξιόλογη ρευστότητα και πλαστικότητα όταν είναι νωπά, αποκτούν δε μετά την πήξη και σκλήρυνση της συνδετικής ύλης, μηχανική αντοχή και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες του νωπού και του σκληρυμένου κονιάματος εξαρτώνται από το είδος και τις αναλογίες των πρώτων υλών, από τον τρόπο ανάμιξης και μορφοποίησης και από τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης.

Τα κονιάματα μπορούν να διαιρεθούν κατά διάφορους τρόπους όπως:

- Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης που εξαρτάται από το είδος της κονίας, σε υδραυλικά και αερικά.
- Ανάλογα με το φαινόμενο βάρος τους σε ελαφριά (<1500Kg/m<sup>3</sup>) και βαριά (>1500Kg/m<sup>3</sup>).
- Ανάλογα με το είδος της κονίας ή των αδρανών σε:
  - Τσιμεντοκονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο
  - Ασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη τον πολτό άσβεστου ή την κονιοποιημένη υδράσβεστο.
  - Τσιμεντοασβεστοκονιάματα ή μικτά κονιάματα με μίγμα τσιμέ ντου και άσβεστου ως συνδετική ύλη.
  - Ποζολανικά κονιάματα με συνδετική ύλη άσβεστο (με μερική υποκατάσταση με τσιμέντο) και ποζολάνη (φυσική ή τεχνητή).
  - Μαρμαροκονιάματα με κύριο αδρανές την μαρμαρόσκονη αντί
    της άμμου και συνδετική ύλη ασβέστη ή τσιμέντο (με ενδεχόμενη μικρή προσθήκη γύψου)
  - ο **Γυψοκονιάματα** με κύριο συνδετικό υλικό την γύψο.
- Ανάλογα με την χρήση τους σε κονιάματα δόμησης ή κονιάματα τοιχοποιίας, κονιάματα επιχρισμάτων, ισοπεδωτικά ή κονιάματα εξίσωσης δαπέδων, επισκευαστικά κονιάματα και συγκολλητικά όπου υπάγονται οι διάφορες κόλλες. Διάφορες επιμέρους κατηγορίες όπως θερμομονωτικά, ηχομονωτικά, πυράντοχα κλπ, είναι υποπεριπτώσεις των παραπάνω γενικών διαιρέσεων.

Οι συνηθέστερες πρώτες ύλες για τα κονιάματα είναι οι κονίες (συνδετικά υλικά), τα αδρανή, τα χημικά πρόσμικτα, τα πρόσθετα και το νερό. Ως κονίες χρησιμοποιούνται τα τσιμέντα, οι ασβέστες, τα τσιμέντα τοιχοποιίας, οι γύψοι και άλλα ανόργανα υλικά με αποδεδειγμένη καταλληλότητα όπως είναι τα ποζολανικά υλικά.

## 2.2 Αερικές κονίες- Άσβεστος

Ο όρος άσβεστος (ασβέστης) 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. Αποτελεί συμβατική ονομασία των προϊόντων της πύρωσης και της μετέπειτα κατεργασίας ανθρακικών πετρωμάτων όπως ασβεστόλιθοι, δολομίτες και μάρμαρα. Χρησιμοποιείται κυρίως για να περιγράψει το οξείδιο του ασβεστίου, ή άνυδρη άσβεστος (CaO), που προκύπτει από τη θερμική διάσπαση σε θερμοκρασίες πάνω από τους 900 °C ανθρακικών πετρωμάτων, υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (συνήθως πάνω από 97%). Σε αυτό το χαρακτηριστικό στηρίζεται η βιομηχανία της άσβεστου, χρησιμοποιώντας τη διεργασία που γενικά είναι γνωστή ως «ασβεστοποίηση». Καθορισμένη χημικά με μοριακά βάρη η αντίδραση ασβεστοποίησης, για ανθρακικά πετρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο δίνεται παρακάτω (Τριανταφύλλου, 2004):

CaCO<sub>3</sub> (100) + θερμότητα → CaO (56) + CO<sub>2</sub> (44) <sup>↑</sup> (1)

Η άσβεστος αντιδρά ραγδαία με το νερό, απελευθερώνοντας θερμότητα και δίνει υδράσβεστο, [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Η ενυδάτωση της ασβέστου είναι μια εξώθερμη αντίδραση που περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση:

CaO + H<sub>2</sub>O ↔ Ca (OH)<sub>2</sub> + θερμότητα <sup>↑</sup> (2)

Επειδή πολλές φορές προκαλείται σύγχυση με την ορολογία του ασβέστη κρίνεται σκόπιμο να δοθούν οι σημαντικότεροι ορισμοί κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 459-1:2001 καθώς και οι υποδιαιρέσεις των δομικών αερικών ασβέστων που είναι κατάλληλες για κονιάματα.

#### 2.2.1 Αερικές άσβεστοι (air limes)

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

#### 1. Άσβηστοι άσβεστοι

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

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

#### 2. Σβησμένες άσβεστοι

Είναι αερικές άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από υδροξείδιο του ασβεστίου που προέρχεται 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 που 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 παρασκευάζεται όταν αραιωθεί με νερό, αρίστης ποιότητας πολτός ασβέστου. Χρησιμοποιείται κυρίως στους λευκούς χρωματισμούς σε συνδυασμό με άλλα υλικά που του επαυξάνουν τις ιδιότητες του. Το αιώρημα αυτό συνήθως περιέχει έως και 40% κ.β. στερεά.

#### • Η υδράσβεστος σε σκόνη.

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

Σε αντίθεση με τον πολτό όπου η παρουσία MgO αποτελεί δυσμενή παράγοντα για την ταχύτητα φύρασης, στην σκόνη η ύπαρξη MgO συντελεί στην αύξηση της, μικρότερης σε σχέση με τον πολτό, πλαστικότητας, λόγω της ικανότητας του MgO να συγκρατεί περισσότερο νερό.

Σε σχέση με τον ασβεστοπολτό που περιγράφεται στην συνέχεια, η σκόνη πλεονεκτεί στο ότι δεν χρειάζεται φύραση και στο γεγονός ότι αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα και ασφαλέστερα από ότι ο πολτός, ενώ παράλληλα δεν απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή για να προστατευθεί από την προσβολή με το CO<sub>2</sub>. Ο προσδιορισμός των αναλογιών των κονιαμάτων είναι πιο εύκολος όπως και η πρόσμιξη των συστατικών των κονιαμάτων είναι ταχύτερη και πληρέστερη. Τα κονιάματα με σκόνη τέλος εμφανίζουν μικρότερη συστολή κατά την πήξη.

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

#### Ο ασβεστοπολτός.

Είναι σβησμένη άσβεστος αναμεμειγμένη με νερό προς μία επιθυμητή συνεκτικότητα, που συνίσταται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου με ή χωρίς υδροξείδιο του μαγνησίου. Προκύπτει από το σβήσιμο των άσβηστων ασβέστων με ελεγχόμενη περίσσεια νερού ή μετά την ανάμειξη υδρασβέστου με νερό. Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με τις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες και τις ΗΠΑ, ο ασβέστης χρησιμοποιείται με την μορφή του πολτού. Ο πολτός αποτελεί μείγμα κολλοειδούς και κρυσταλλικής μορφής του υδροξειδίου του ασβεστίου του ασβεστίου (η προσθήκη του νερού δηλαδή) γίνεται με συνθήκες που ευνοούν την δημιουργία της μορφής αυτής (κολλοειδούς), η οποία έχει μεγάλο όγκο, μεγάλη πλαστικότητα και την ικανότητα να παραλάβει μεγάλη ποσότητα άμμου κατά την παρασκευή των ασβεστοκονιαμάτων.

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

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

## 2.3 Υδραυλικές κονίες

#### 2.3.1 Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι μια υδραυλική συνδετική ύλη, δηλαδή ένα λεπτότατα αλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμιχθεί με νερό, σχηματίζει ένα πολτό που πήζει και σκληραίνει δια μέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης και το οποίο, μετά τη σκλήρυνση, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμα και μέσα στο νερό.

Ένα τσιμέντο όταν αναμιχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, είναι ικανό να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα το οποίο διατηρεί το εργάσιμό του για ένα επαρκές χρονικό διάστημα και μετά από ορισμένες περιόδους, επιτυγχάνει καθορισμένα επίπεδα αντοχής και έχει επίσης μακρόχρονη σταθερότητα όγκου.

Η υδραυλική σκλήρυνση του τσιμέντου οφείλεται βασικά στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων που περιέχει. Μπορούν όμως και άλλες χημικές ενώσεις να συμμετέχουν στον μηχανισμό σκλήρυνσης, όπως π.χ. αργιλικές ενώσεις. Το άθροισμα των περιεκτικοτήτων του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και του δραστικού διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) στο τσιμέντο πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% κατά μάζα.

Το τσιμέντο αποτελείται από 4 ορυκτολογικές ενώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

Ενώσεις	Τύπος	Συμβολισμός	Ονομασία
Πυριτικό τριασβέστιο	3CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Αλίτης
Πυριτικό διασβέστιο	2CaO·SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	Βελίτης
Αργιλικό τριασβέστιο	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	Αργιλική φάση
Σιδηραργιλικό τε-	2CaO·pAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(1	C <sub>2</sub> A <sub>p</sub> F <sub>1-p</sub> ή	Φάση φερρίτη
τρασβέστιο	-p)Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C₄AF	

Πίνακας 1: Κύριες ορυκτολογικές ενώσεις τσιμέντου

Επίσης υπάρχει παρουσία μικρών ποσοστών CaO, MgO και αλκαλίων (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) μη συνδεδεμένων ορυκτολογικά καθώς επίσης και παρουσία άλλων στοιχείων σε πάρα πολύ μικρά ποσοστά ή ίχνη. Τα πλέον βασικά ορυκτολογικά συστατικά C<sub>3</sub>S και C<sub>2</sub>S αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις και υδροξείδιο του ασβεστίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες και ταχύτατες. Προκειμένου να ελέγχεται ο χρόνος των αντιδράσεων προστίθεται στην άλεση του τσιμέντου γύψος που δρα ως ρυθμιστής.

Τα βασικά συστατικά του τσιμέντου από στοιχειακή άποψη είναι το ασβέστιο, το πυρίτιο, το αργίλιο, και ο σίδηρος. Τα στοιχεία αυτά λαμβάνονται από μη μεταλλικές ορυκτές ύλες, όπως ο ασβεστόλιθος, οι ασβεστολιθικές μάργες, οι σχιστόλιθοι, οι άργιλοι κ.α. Για λόγους αριστοποίησης της ποιότητας ή οικονομικότητας της παραγωγικής διαδικασίας χρησιμοποιούνται και άλλες ύλες όπως βωξίτης, πυριτική άμμος, καολίνης, αποφρύγματα σιδηροπυρίτη.

Τα μίγματα ασβεστούχων και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες (1450°C) και σχηματίζουν το ενδιάμεσο προϊόν κλίνκερ. Το κλίνκερ συναλέθεται με γύψο και άλλα συνείσακτα σε καθορισμένες αναλογίες και λεπτότητες για την παραγωγή διαφόρων τύπων και κατηγοριών τσιμέντου τύπου Portland.

Τα στάδια παραγωγής του τσιμέντου είναι τα εξής:

- 1. Προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών.
- 2. Έψηση του μίγματος των πρώτων υλών.
- 3. Άλεση του τσιμέντου.

Η κατηγοριοποίηση αυτή διακρίνει την παραγωγική διαδικασία στις διεργασίες που προηγούνται της κυρίως διεργασίας μετασχηματισμού των πρώτων υλών σε προϊόν, που είναι η έψηση και στις διεργασίες που έπονται και που προσδίδουν στο προϊόν επιμέρους ιδιότητες. Το διάγραμμα ροής μιας τυπικής τσιμεντοβιομηχανίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας μιας τυπικής τσιμεντοβιομηχανίας.

Η ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ και ειδικότερα η περιεκτικότητα στα 4 βασικά συστατικά του, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF είναι θεμελιώδους σημασίας για την ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου. Οι ταχύτατα ενυδατούμενες φάσεις C<sub>3</sub>S (κυρίως) και C<sub>3</sub>A είναι αυτές που διαμορφώνουν τις αντοχές μέχρι τις 28 ημέρες, ενώ τα C<sub>2</sub>S (κυρίως) και τα C<sub>4</sub>AF συμβάλλουν στις αντοχές σε μεγαλύτερες ηλικίες. Θεωρείται μάλιστα ότι σε πολύ μεγάλες ηλικίες το πυριτικό διασβέστιο έχει μεγαλύτερη συμβολή στις αντοχές του τσιμέντου και από το πυριτικό τριασβέστιο.

### 2.3.1.1 Ενυδάτωση του τσιμέντου

Ο όρος ενυδάτωση στη χημεία του τσιμέντου υποδηλώνει το σύνολο των αλλαγών που πραγματοποιούνται όταν ένα άνυδρο τσιμέντο ή κάποιο άλλο από τα συστατικά του αναμιγνύεται με το νερό. Η ενυδάτωση του τσιμέντου είναι μια διαδικασία συνθετότερη από την απλή μετατροπή άνυδρων ενώσεων στις αντίστοιχες ενυδατωμένες. Αντιθέτως, περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και φυσικομηχανικών μεταβολών που έχουν ως αποτέλεσμα την πήξη και ανάπτυξη αντοχών του συστήματος τσιμέντο-νερό. Οι ένυδρες ενώσεις είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν μεγάλη μεταξύ τους και με τα αδρανή συνάφεια, αυξάνοντας με την πάροδο του χρόνου τη συνοχή των πολτών που προκύπτουν από αυτές.

Το τσιμέντο Portland είναι μίγμα πολλών συστατικών και συνεπώς η ενυδάτωσή του είναι μια πολύπλοκη διαδικασία αποτελούμενη από επιμέρους χημικές αντιδράσεις που προχωρούν παράλληλα, όσο και διαδοχικά. Η διαδικασία αρχίζει αμέσως μετά την επαφή τσιμέντου-νερού και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Η πορεία της ενυδάτωσης επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, από τους οποίους οι κυριότεροι είναι (Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Αθήνα, 2004):

- Η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων.
- Η λεπτότητα του τσιμέντου και ειδικότερα η ειδική επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους κόκκων.
- Ο λόγος νερού προς τσιμέντο (W/C).
- Η θερμοκρασία διατήρησης των δοκιμίων νερού-τσιμέντου.
- Η παρουσία προσθέτων (χημικές ενώσεις που εισάγονται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά και επηρεάζουν το ρυθμό ενυδάτωσης και τις ιδιότητες της πάστας).

Η δραστικότητα του αλίτη αυξάνεται από την ύπαρξη αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέτοιες αταξίες προκαλούνται είτε από την είσοδο ξένων ιόντων είτε λόγω απότομης ψύξης. (Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Αθήνα, 2004)

## 2.3.1.2 Πυριτικό διασβέστιο (C<sub>2</sub>S)

Από τις υπάρχουσες μορφές του πυριτικού διασβεστίου (2CaO·SiO<sub>2</sub> ή C<sub>2</sub>S), το β-C<sub>2</sub>S είναι η πιο σημαντική γιατί βρίσκεται κυρίως στο κλίνκερ. Η μορφή αυτή είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα επιτυγχάνεται σταθεροποίησή της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η δραστικότητα του C<sub>2</sub>S εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση των σταθεροποιητών, τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης, τη λεπτότητα, τη θερμοκρασία ενυδάτωσης και το λόγο νερού προς τσιμέντου. Γενικά, η δραστικότητα του C<sub>2</sub>S μπορεί να χαρακτηριστεί μικρή σε σχέση με την αντίστοιχη του C<sub>3</sub>S.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη ενυδάτωσης του C<sub>2</sub>S (η οποία δείχνει τι μέρος του ορυκτολογικού συστατικού έχει ενυδατωθεί) σε σχέση με τις καμπύλες των άλλων φάσεων του κλίνκερ. Όπως φαίνεται, η ενυδάτωση του C<sub>2</sub>S χαρακτηρίζεται από μία μεγάλη περίοδο αδράνειας ή προσαρμογής (induction), η οποία ακολουθείται από αύξηση του ρυθμού ενυδάτωσης. Μετά από μερικές μέρες ή εβδομάδες ο ρυθμός φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια αρχίζει να μειώνεται σταδιακά. Αντίστοιχα συμπεράσματα μπορούν να προκύψουν και από την μελέτη του Σχήματος 3, όπου δίνεται η ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών σε πάστες που περιείχαν αμιγείς τις 4 ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ. (Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Αθήνα, 2004)

Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την ενυδάτωση του πυριτικού διασβεστίου, σε απλοποιημένη μορφή, είναι η εξής: (Τσίμας Σ., Δομικά Υλικά, Αθήνα, 2001)

#### $2CaO \cdot SiO_2 + mH_2O \rightarrow CaO \cdot SiO \cdot (m-1)H_2O + Ca(OH)_2$

Ο μηχανισμός αντίδρασης του C<sub>2</sub>S είναι παρόμοιος με του C<sub>3</sub>S, αλλά προχωρά με σημαντικά μικρότερους ρυθμούς. Ενδεικτικό είναι ότι μέχρι τις 28 ημέρες, μόλις το 30% του βελίτη έχει ενυδατωθεί (σε σχέση με τον αλίτη που έχει ενυδατωθεί κατά περίπου 80%), ποσοστό το οποίο φτάνει στο 90% μετά από ένα χρόνο. Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι παρόμοια με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά Ca(OH)<sub>2</sub> που παράγονται κατά την ενυδάτωσης. (Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Αθήνα, 2004).



Σχήμα 2: Τυπικές καμπύλες ενυδάτωσης των συστατικών του κλίνκερ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 3: Ανάπτυξη αντοχών σε πάστες με αμιγείς ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ.

Το πυριτικό διασβέστιο, ανάλογα με τη θερμοκρασία, συναντάται σε πέντε αλλοτροπικές μορφές, ως α-C<sub>2</sub>S, α'<sub>H</sub>-C<sub>2</sub>S, α'<sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, γ-C<sub>2</sub>S, όπως φαίνεται παρακάτω (Taylor, 1997).



Το α-C<sub>2</sub>S κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα, το β-C<sub>2</sub>S στο μονοκλινές, ενώ οι άλλες τρεις μορφές στο ορθορομβικό σύστημα. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στη διαφορετική πυκνότητα που έχουν. Οι δομές των α΄<sub>H</sub>, α΄<sub>L</sub> και β μορφών προκύπτουν από αυτήν του α-C<sub>2</sub>S μετά από σταδιακή μείωση της συμμετρίας του κρυστάλλου. Η μείωση αυτή λαμβάνει χώρα εξαιτίας των αλλαγών στον προσανατολισμό των τετραέδρων SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup> και των μικρών μετακινήσεων των ιόντων Ca<sup>+2</sup>. Οι μορφές που αντιστοιχούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, κανονικά δεν είναι δυνατόν να διατηρηθούν μετά από ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, εκτός και αν σταθεροποιηθούν από ξένα ιόντα. Η πολύ ταχεία ψύξη ωστόσο ευνοεί τη δημιουργία του β-C<sub>2</sub>S το οποίο, σε αντίθεση με το γ-C<sub>2</sub>S, παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες (Odler, 2000).

Ένας επιπλέον λόγος που επιβάλει την αποφυγή της δημιουργίας του  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S στο κλίνκερ είναι ότι κατά τη μετατροπή του β-C<sub>2</sub>S σε  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, λόγω μη ταχείας ψύξης, το κλίνκερ αποσαρθρώνεται (φαινόμενο dusting). Αιτία αποτελεί η διαφορετική πυκνότητα των δύο αυτών μορφών (για το β-C<sub>2</sub>S η πυκνότητα είναι 3,28g/cm<sup>2</sup>, ενώ για το  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S είναι 2,95g/cm<sup>2</sup>). Η αύξηση αυτή του όγκου εσφαλμένα παλαιότερα εθεωρείτο προσόν, λόγω του ότι βελτίωνε την αλεστικότητα του υλικού (Τσίμας κ.α., 2004).

#### 2.3.1.3 Παραγωγή βελιτικών τσιμέντων

Κατά την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ, το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) αποτελεί την κυριότερη πηγή για το απαιτούμενο οξείδιο του ασβε-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

στίου (CaO). Επομένως, σε πρώτη φάση, το CaCO<sub>3</sub> πρέπει να διασπαστεί σε CaO και CO<sub>2</sub>, προτού να καταστεί δυνατός ο σχηματισμός των C<sub>2</sub>S και C<sub>3</sub>S, τα οποία προκύπτουν από αντιδράσεις μεταξύ CaO και SiO<sub>2</sub>. Σε απλοποιημένη μορφή οι αντιδράσεις διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου και σχηματισμού των ασβεστοπυριτικών φάσεων του κλίνκερ είναι τα εξής:

 $\begin{array}{l} \mathsf{CaCO}_3 \rightarrow \mathsf{CaO} + \mathsf{CO}_2 \\ \\ \mathsf{2CaO} + \mathsf{SiO}_2 \rightarrow \mathsf{C}_2 \mathsf{S} \\ \\ \\ \mathsf{C}_2 \mathsf{S} + \mathsf{CaO} \rightarrow \mathsf{C}_3 \mathsf{S} \end{array}$ 

Η θερμική αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου είναι μια έντονα ενδόθερμη αντίδραση και παρόλο που οι αντιδράσεις σχηματισμού τόσο του C<sub>2</sub>S, όσο και του C<sub>3</sub>S, είναι εξώθερμες, η συνολική διαδικασία σχηματισμού τους από CaCO<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> παραμένει ενδόθερμη.

Από τη σύγκριση μεταξύ των δύο αντιδράσεων σχηματισμού, προκύπτει ότι η συνολική ενθαλπία σχηματισμού του C<sub>3</sub>S (1770 kJ/t ή 423 kcal/t) είναι εμφανώς υψηλότερη από αυτήν του C<sub>2</sub>S (1268 kJ/t ή 303 kcal/t). Γίνεται λοιπόν φανερή η ύπαρξη προοπτικής για μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης από την αύξηση του περιεχομένου ενός τσιμέντου Portland σε C<sub>2</sub>S εις βάρος του περιεχομένου του σε C<sub>3</sub>S.

Μία επιπλέον διαφορά μεταξύ αλίτη και βελίτη είναι η θερμοκρασία στην οποία συντίθενται οι δύο αυτές φάσεις. Ενώ το πυριτικό διασβέστιο συντίθεται σε θερμοκρασίες της τάξης των 1000-1100°C, το πυριτικό τριασβέστιο γίνεται θερμοδυναμικά σταθερό περίπου στους 1250°C, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού του γίνεται σημαντικός και πρακτικά χρησιμοποιήσιμος για μαζική παραγωγή σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτόν στην πράξη οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται από τις τσιμεντοβιομηχανίες για την έψηση της φαρίνας ανέρχονται στους 1450°C, ενώ σε περιπτώσεις μπορεί να φτάσουν και στους 1500°C. Το γεγονός αυτό είναι βασικά υπεύθυνο για τις σημαντικές θερμικές απώλειες που συνοδεύουν την διαδικασία. Οι απώλειες αυτές περιλαμβάνουν θερμικές απώλειες λόγω ακτινοβολίας και συναγωγής, απώλειας θερμότητας στα απαέρια και στη σκόνη, στο κλίνκερ και στον αέρα του συστήματος ψύξης (Odler I.,2000).

## 2.3.1.4 Ενεργοποίηση βελιτικών τσιμέντων

Τα μειονεκτήματα της βελιτικής φάσης κάνουν σαφή την ύπαρξη ανάγκης για ενεργοποίησή της, έτσι ώστε να καταστεί βιώσιμη κατ' αρχήν εργαστηριακά και στη συνέχεια και εμπορικά η παραγωγή βελιτικών τσιμέντων. Αρκετές λύσεις έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος, κυριότερες των οποίων αποτελούν οι εξής:

- 1) Ταχεία ψύξη
- 2) Προσθήκη δραστικών προσμίξεων
- 3) Σταθεροποίηση του α'-C2S
- 4) Παραγωγή δραστικών μορφών β-C2S
- 5) Υδροθερμική κατεργασία
- 6) Συνάλεση με ποζολανικό υλικό
- 7) Επιπλέον άλεση του τσιμέντου

Τα ενεργοποιημένα βελιτικά τσιμέντα διαφέρουν από τα «κανονικά» βελιτικά τσιμέντα λόγω της παρουσίας βελιτικής φάσης, η δραστικότητα της οποίας έχει ενισχυθεί μετά από τη λήψη συγκεκριμένων μέτρων. Ο βασικός ρόλος αυτής της ενεργοποίησης είναι η βελτίωση της ανάπτυξης αντοχών του τσιμέντου, ιδίως στις μικρές ηλικίες ενυδάτωσης.

Μια διάκριση των παραπάνω τεχνικών μπορεί να γίνει με βάση το στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας στο οποίο εφαρμόζονται. Έτσι, η ταχεία ψύξη, η συνάλεση με ποζολανικό και η παρατεταμένη άλεση του τσιμέντου εφαρμόζονται μετά την έψηση. Αντιθέτως, η σταθεροποίηση του α'-C<sub>2</sub>S γίνεται με κατάλληλη τροποποίηση του μίγματος των πρώτων υλών. Η προσθήκη δραστικών προσμίξεων μπορεί να γίνει και στα δύο παραπάνω στάδια. Τέλος, η παραγωγή δραστικών μορφών β-C<sub>2</sub>S και η υδροθερμική κατεργασία αποτελούν σύγχρονες μεθόδους, με τροποποιημένο το σύνολο της παραγωγικής διαδικασίας.

#### Ταχεία ψύξη

Όπως έχει δειχθεί από τους Stark et al (1980), η ταχεία ψύξη των κλίνκερ με υψηλή περιεκτικότητα σε βελίτη μπορεί να αυξήσει την δραστικότητα του βελί-

τη και κατά συνέπεια το ρυθμό ανάπτυξης αντοχών. Η επίδραση αυτή είναι εμφανέστερη σε κλίνκερ με βαθμό κορεσμού σε ασβέστιο στο εύρος 78-83 (Σχήμα 4), μιας και η δραστικότητα του αλίτη λόγω της ψύξης επηρεάζεται ελαφρά. Οι ρυθμοί που μελετήθηκαν κυμαινόντουσαν μεταξύ 100 °C/min (που είναι και ο ελάχιστος από τους συνήθεις ρυθμούς ψύξης), μέχρι και 3000 °C/min (με ταχεία εμβάπτιση (quenching) σε νερό ή υγρό άζωτο). Αποδείχτηκε ότι η ψύξη μέχρι τους 850 °C με ρυθμό μεγαλύτερο των 1000 °C/min είναι αρκετή για να δώσει ανάπτυξη αντοχών συγκρίσιμη με αυτή των συμβατικών τσιμέντων Portland (Σχήμα 5).



Σχήμα 4: Η επίδραση του ρυθμού ψύξης στις θλιπτικές αντοχές 28 ημερών, για διάφορα LSF.



Σχήμα 5: Επίδραση του ρυθμού ψύξης στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών διαφόρων ηλικιών για LSF=80.

Όσον αφορά στις διάφορες μεθόδους που είναι δυνατόν να εφαρμοστούν για την ψύξη, εργαστηριακά έχει πραγματοποιηθεί ψύξη με αέρα, νερό, υγρό άζωτο και τετραχλωράνθρακα. Η επίδραση στις θλιπτικές αντοχές ήταν ευεργετικότερη στην περίπτωση του υγρού αζώτου, ακολουθούμενη από τον αέρα (Σχήμα 6). Η εμβάπτιση σε νερό αποδείχθηκε ότι επηρεάζει αρνητικά τις αντοχές, ενώ η χρήση τετραχλωράνθρακα οδήγησε σε πλήρη θρυμματισμό της δομής των φάσεων του κλίνκερ.



Σχήμα 6: Επίδραση διαφόρων μέσων ψύξης στις θλιπτικές αντοχές της πρώτης μέρας.
Συνοψίζοντας, δεδομένων των πρακτικών δυσκολιών από τη χρήση υγρού αζώτου και των αρνητικών αποτελεσμάτων που έδωσε η ψύξη με εμβάπτιση σε νερό προκύπτει ότι ο σχεδιασμός βιομηχανικών συστημάτων ψύξης θα πρέπει να χρησιμοποιεί τον αέρα ως μέσο ψύξης. Να σημειωθεί εδώ ότι η μείωση του μεγέθους του κλίνκερ, πριν την ψύξη είναι απαραίτητη, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερη και ομοιόμορφη ψύξη του υλικού.

Στην προσπάθεια για εξήγηση του γιατί συμβαίνουν τα παραπάνω, οι Jost et al, έδειξαν ότι η ταχεία ψύξη διατηρεί, τουλάχιστον μερικά, το α'-C<sub>2</sub>S, το οποίο είναι πιο δραστικό από το β-C<sub>2</sub>S και υπάρχει στο κλίνκερ σε μεγάλες θερμοκρασίες, αποτρέποντας τη μετατροπή του. Επίσης, ατέλειες δομής εισάγονται στο κρυσταλλικό πλέγμα, αυξάνοντας την δραστικότητα του πυριτικού διασβεστίου ακόμα περισσότερο (Jost, 1984).

# 2.3.2 Υδραυλική άσβεστος

Η χρήση υδραυλικής ασβέστου για την παρασκευή κονιαμάτων είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Οι κονίες της υδραυλικής ασβέστου έχουν το πλεονέκτημα σε σύγκριση με την αερική άσβεστο να ενυδατώνονται και να στερεοποιούνται παρουσία νερού, λειτουργώντας σαν «φυσικά τσιμέντα» (Lamprecht, 1985).

Όλα τα κονιάματα με ασβέστη και νερό για να πήξουν και να σκληρυνθούν χρειάζεται να παραμείνουν στον αέρα (αερικά κονιάματα) για να γίνει η χημική αντίδραση της ασβέστου με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Οι αρχαίοι Έλληνες ήταν ίσως οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν υδραυλικές κονίες, δηλ. κονίες που όταν ανακατευτούν με το νερό μπορούν να πήξουν και να σκληρυνθούν τόσο στον αέρα όσο και μέσα στο νερό. Είναι επομένως αυτονόητο ότι τα κονιάματα και τα σκυροδέματα που παρασκευάζονται με υδραυλικές κονίες έχουν πολύ μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις χρόνιες επιδράσεις του περιβάλλοντος. Τέτοια υδραυλικά κονιάματα χρησιμοποίησαν οι αρχαίοι Έλληνες τα κυριότερα από τα οποία είναι:

- Μίγμα ασβέστη και ηφαιστειακής γης από τη Θήρα ή τη Νίσυρο στην Ελλάδα ή τη Δικαιαρχεία, αργότερα Pozuoli, στην ελληνική αποικία της Ιταλίας κοντά στη Napoli (Νεάπολη). Το μίγμα αυτό έχει τη δυνατότητα να πήζει και να σκληραίνει μέσα στο νερό (υδραυλική κονία) και δε διαλύεται από νερό όπως τα ασβεστοκονιάματα. Από την άποψη αυτή το μίγμα ασβέστη και ηφαιστειακής γης είναι πολύ συγγενές με το τσιμέντο και θα μπορούσε να θεωρηθεί ως «πρόδρομο» υλικό του σημερινού τσιμέντου. Τέτοιο μίγμα φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε για να γίνει υδατοστεγανή δεξαμενή χωρητικότητας 600 m<sup>3</sup> στο ναό της Αθηνάς στην αρχαία Κάμιρο στη Ρόδο, καθώς και στην κατασκευή του λιμανιού Πειραιά (Ζέα). Επίσης μίγματα ασβέστη τριμμένης ηφαιστειακής γης και μαρμαρόσκονης χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα στην κατασκευή σοβάδων, ειδικών επικαλύψεων για να αποτελέσουν την επιφάνεια για ζωγραφική (στούκο) αλλά και για «συγκόλληση σπασμένων τεμαχίων μαρμάρων» (αρχαϊκός ναός Αρτέμιδος).
- Τριμμένα κεραμίδια ή πλίνθοι με ασβέστη κυρίως σε θαλάσσια έργα (Δειλός, Ρόδος βίλα ελληνιστικής περιόδου).
- Διάφορα άλλα υλικά, όπως τέφρες (Κόρτυς Αρκαδία), σιδερόσκονη (Αγορά Αθηνών), πρωτοξείδιο του μολύβδου (Λαυρίων).

Χημικά, η υδραυλική άσβεστος μπορεί να ταξινομηθεί σαν κάτι ενδιάμεσο μεταξύ της αερικής ασβέστου και του φυσικού τσιμέντου ή του τσιμέντου Portland. Το ποσοστό του αργιλικού ή/και του πυριτικού υλικού που ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της έψησης και δεσμεύεται από το οξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις, καθορίζει και το βαθμό της υδραυλικότητας της κονίας. Την ίδια στιγμή και σε αντίθεση με το τσιμέντο περιέχει αξιόλογο ποσοστό ελεύθερης ασβέστου (ή CaO + MgO), έτσι ώστε το προϊόν να ενυδατώνεται παρουσία νερού (Μαρκόπουλος κ.α, 2006).

Το πρότυπο EN 459.01 ορίζει τις προδιαγραφές, τις ιδιότητες, την ονομασία και την κατάταξη των κονιών αυτών σαν υδραυλική άσβεστο ('HL' =Hydraulic Lime) και φυσική υδραυλική άσβεστο ('NHL' =Natural Hydraulic Lime). Διάκριση δε γίνεται μόνο σύμφωνα με το βαθμό της υδραυλικότητας (χαμηλής – μέσης – υψηλής), αλλά και σύμφωνα με το πώς η ιδιότητα αυτή εκφράζεται μέσω της ανάπτυξης αντοχής σε ένα πρότυπο κονίαμα. Τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται για την κατάταξη έχουν επιλεγεί ώστε να δίνουν μία σημαντική τιμή αντοχής με τη μικρότερη δυνατή διακύμανση, εντός ενός περιορισμένου χρονικού ορίου. Με τον τρόπο αυτό το πρότυπο EN 459.01, ταξινομεί τις υδραυλικές ασβέστους σε τρεις ποιότητες 2, 3.5 και 5, βάση των ελάχιστων τιμών αντοχής σε δοκιμή ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης μετά από πάροδο 28 ημερών.

Ο βαθμός της υδραυλικότητας αυτών των τύπων ασβέστου, καθορίζει τις υποδιαιρέσεις για τις οποίες αναφερθήκαμε παραπάνω. Έτσι με κριτήριο το βαθμό αυτό η υδραυλική άσβεστος ταξινομείται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες (Ashurst, 1997):

- Υδραυλική άσβεστος χαμηλού βαθμού υδραυλικότητας (feebly hydraulic lime), τύπος NHL 2
- Υδραυλική άσβεστος μέσου βαθμού υδραυλικότητας (moderately hydraulic lime), τύπος NHL 3.5
- Υδραυλική άσβεστος υψηλού βαθμού υδραυλικότητας (eminently hydraulic lime), τύπος NHL 5

Designation	Notation	
Calcium lime 90	CL 90	
Calcium lime 80	CL 80	
Calcium lime 70	CL 70	
Dolomitic limes 85	DL 85	
Dolomitic limes 80	DL 80	
Hydraulic lime 2	HL 2	
Hydraulic lime 3,5	HL 3,5	
Hydraulic lime 5	HL 5	
Natural hydraulic lime 2	NHL 2	
Natural hydraulic lime 3,5	NHL 3,5	
Natural hydraulic lime 5	NHL 5	
In addition, air limes are classified ac quicklime (Q) or hydrated lime (S). In mitic limes, the degree of hydration is completely hydrated	cording to their conditions of delivery, the particular case of hydrated dolo- identified S1: semi hydrated; S2:	

Πίνακας 2: Τύποι Δομικών	ν Ασβέστων κατά EN 459.01
--------------------------	---------------------------

Η παραπάνω ταξινόμηση αναγνωρίζεται σε χώρες όπως η Γαλλία και η Γερμανία στις προδιαγραφές των υλικών της βιομηχανίας των κατασκευών. Παραδοσιακά, οι υδραυλικές άσβεστοι αξιολογήθηκαν με τον δείκτη υδραυλικότητας (*Cementation Index Formula*), που είναι βασισμένος σε συγκεκριμένες επιστημονικές και εμπειρικές υποθέσεις όπως:

- Οι υδραυλικές ιδιότητες μεταδίδονται από τον σχηματισμό των μειγμάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου με το πυρίτιο το αργίλιο και το σίδηρο.
- Το πυρίτιο συνενώνεται με την άσβεστο και σχηματίζουν πυριτικό τριασβέστιο.
- Το αργίλιο συνενώνεται με την άσβεστο και σχηματίζουν αργιλικό διασβέστιο.
- Το μαγνήσιο αντιδρά μοριακά, κατά τον ίδιο τρόπο με την άσβεστο, μόνο που η αντίδραση γίνεται σε χαμηλότερο ρυθμό.
- 5. Ο σίδηρος έχει την ισοδύναμη μοριακή αντίδραση όπως και το αργίλιο.

Η μαθηματική έκφραση του *Cementation Index Formula* είναι η ακόλουθη:

C.I. = 
$$\frac{2.8 \times \% SiO_2 + 1.1 \times \% Al_2O_3 + 0.7 \times \% Fe_2O_3}{\% CaO + 1.4 \times \% MgO}$$

Βασισμένο πάνω στη φόρμουλα αυτή οι τρεις υποδιαιρέσεις της υδραυλικής ασβέστου παίρνουν σύμφωνα με τη C.I. τις ακόλουθες τιμές:

Feebly hydraulic	0.30 έως 0.50
Moderately hydraulic	0.50 έως 0.70
Eminently hydraulic	0.70 έως 1.10

Η μεγαλύτερη υδραυλική τιμή, που αποδίδεται στο πυρίτιο σε σχέση με το αργίλιο και το σίδηρο εύκολα αποδεικνύεται από την παραπάνω φόρμουλα. Ένας ασβεστόλιθος με παρουσία προσμίξεων, μικρής όμως περιεκτικότητας σε πυρίτιο, δεν αποτελεί πρώτη ύλη σημαντικής αξίας αφότου η παραγωγή της υδρασβέστου είναι πρωτίστως μια αντίδραση ασβέστου και πυριτίου. Τα οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου δρουν ως συλλίπασμα, διευκολύνοντας την επιθυμητή συνένωση ασβεστίου και πυριτίου. Άρα η αναλογία ασβέστου – πυριτίου αποτελεί τον ρυθμιστικό παράγοντα.

Τα τελευταία χρόνια, σε εργασίες συντήρησης-αναστήλωσης ιστορικών μνημείων δίδεται έμφαση στη χρησιμοποίηση συμβατών υλικών ως προς τα υλικά των μνημείων, ενώ πολλές ευρωπαϊκές αρχαιολογικές υπηρεσίες έχουν απαγορεύσει τη χρήση του βιομηχανικού τσιμέντου. Τα «εναλλακτικά κονιάματα», δηλαδή όσα κονιάματα δεν περιέχουν τσιμέντο, επανήλθαν στην σύγχρονη οικοδομική επικαιρότητα της Ελλάδας, μέσω της αναγκαιότητας για την εφαρμογή της βιοκλιματικής αρχιτεκτονικής και της οικολογικής δόμησης. Τέτοια κονιάματα είναι και αυτά τα οποία έχουν ως βάση την υδραυλική άσβεστο. Στην Ελλάδα δεν παράγεται υδραυλική άσβεστος. Για το λόγο αυτό, γίνεται διερεύνηση τα τελευταία χρόνια για την καταλληλότητα των οργανογενών ασβεστολίθων της Κρήτης για την παρασκευή τέτοιου είδους κονιών (Μαρκόπουλος κ.α., 2004, Μαρκόπουλος & Περδικάτσης, 2003).

## 2.4 Τεχνολογία παρασκευής κονιών υδραυλικής ασβέστου

Η φυσική υδραυλική άσβεστος προέρχεται από έψηση μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 5-20% άργιλο. Η έψηση γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του τσιμέντου και συγκεκριμένα από 900 - 1200°C. Στη συνέχεια το προϊόν της έψησης ενυδατώνεται και μετατρέπεται σε σκόνη με ή χωρίς λειοτρίβηση. Μία από τις βασικές διαφορές στην παραγωγή μιας υδραυλικής ασβέστου και ενός τσιμέντου Portland είναι η θερμοκρασία έψησης (Callebaut, 2001). Μια διαδικασία έψησης που είναι γνωστή και με τον όρο «ασβεστοποίηση», χαρακτηρίζεται ως ήπια όταν οι θερμοκρασίες που πραγματοποιείται δεν ξεπερνούν κατά πολύ τις ανώτερες απαιτούμενες θερμοκρασίες αποσύνθεσης (μέγιστη ~ 900 – 950°C) των ανθρακικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται ένα πέτρωμα και η διάρκειά της είναι η ελάχιστα απαιτούμενη για σχεδόν πλήρη ασβεστοποίηση (αδιάσπαστο CaCO<sub>3</sub> <4%, Oates 1998). Θερμοκρασίες ασβεστοποίησης μεγαλύτερες από 1300°C και παρατε-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ταμένη παραμονή σε αυτές οδηγούν σε έντονες ή σφοδρές συνθήκες ασβεστοποίησης με αρνητική επίδραση στην ποιότητα της παραγόμενης ασβέστου (συστολή και ελάττωση της δραστικότητας) (Τριανταφύλλου, 2003).

Προϋπόθεση για την καταλληλότητα ενός ασβεστόλιθου που προορίζεται για την παραγωγή υδραυλικής κονίας είναι: α) η σχετική του καθαρότητα (δηλ. τα μικρά ποσοστά σε οξείδια σιδήρου, γύψο και αλκάλια) και β) η επιθυμητή περιεκτικότητά του σε διοξείδιο του πυριτίου (15% – 35%), το οποίο είναι ιδιαίτερα ενεργό σε άμορφη κατάσταση ή σε μορφή αργιλικών ορυκτών πλούσιων σε SiO<sub>2</sub>. Σε νεογενείς ασβεστόλιθους μπορεί να εμπεριέχεται άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, είτε σαν γη διατόμων είτε σε μορφή πυριτιόσπογγων {Μαρκόπουλος & Περδικάτσης (2003), Μαρκόπουλος κ.ά., (2004)}.

Κατά την έψηση ενός ασβεστόλιθου που περιέχει αργίλους ή άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, οι άργιλοι καταστρέφονται σε θερμοκρασίες από 400 έως 600°C, ενώ στο θερμοκρασιακό εύρος από 850 έως 1250°C δημιουργούνται με το οξείδιο του ασβεστίου, ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργιλικές φάσεις. Στο τσιμέντο Portland, που παράγεται από έψηση ασβεστολίθων και αργιλικών προσμίξεων σε θερμοκρασίες πάνω από 1400°C, κατά την περίτηξη δημιουργείται το κλίνκερ. Οι υδραυλικές φάσεις των ανωτέρω δυο προϊόντων διαφέρουν, δεδομένου ότι το πυριτικό διασβέστιο ή βελίτης (C<sub>2</sub>S) είναι η κύρια φάση ενός φυσικού τσιμέντου, ενώ στο βιομηχανικό τσιμέντο η κύρια φάση είναι ο αλίτης (C<sub>3</sub>S) (Lea, 1976). Επιπλέον, σε μια υδραυλική άσβεστο υπάρχει περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου το οποίο μετατρέπεται σε πορτλανδίτη, Ca(OH)<sub>2</sub>.

Οι παραχθείσες μετά την έψηση κονίες περιέχουν σε διαφορετικά ποσοστά αερική και υδραυλική άσβεστο. Η αερική (ή δομική) άσβεστος στερεοποιείται μόνο μετά από δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Η υδραυλική άσβεστος σκληραίνεται και κάτω από το νερό, δεδομένου ότι κατά την ενυδάτωσή της δημιουργούνται ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις όμοιες με αυτές που περιέχουν τα τσιμέντα πόρτλαντ και κυρίως βελίτη, δηλαδή το γνωστό C<sub>2</sub> S.

Η ελεύθερη ποσότητα ασβέστου που περιέχει το προϊόν της έψησης των πρώτων υλών αντιδρά ραγδαία με το νερό, απελευθερώνοντας θερμότητα και δίνει υδράσβεστο [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Όταν το νερό έρχεται σε επαφή με άσβεστο που προέρχεται από την πύρωση ασβεστολίθων υψηλής καθαρότητας,

- 35 -

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:

- 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. Η παρουσία MgO σε μεγάλες ποσότητες επιβραδύνει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό της αντίδρασης.
- Μέγεθος. Τα μικρά κομμάτια ασβέστου, μεγέθους 6.35 12.7 mm, ενυδατώνονται πιο εύκολα από κομμάτια ασβέστου μεγάλου μεγέθους.
- 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.
- Ποσότητα του προστιθέμενου νερού. Αυξανόμενης της ποσότητας του νερού, αυξάνεται και ο ρυθμός της ενυδάτωσης της ασβέστου.

Ο χρόνος της ενυδάτωσης είναι πλέον σημαντικός. Ο χρόνος αυτός είναι διαφορετικός από άσβεστο σε άσβεστο. Μια άσβεστος υψηλής αντιδραστικότητας ολοκληρώνει την ενυδάτωσή της μέσα σε 2 έως 3 λεπτά. Μια μεσαίας αντιδραστικότητας μεταξύ 5 έως 10 λεπτών και μια άσβεστος χαμηλής τάσης αντίδρασης από 15 έως 30 λεπτά.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

# ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

## 3.1 Γενικά

Στην παρούσα εργασία, αξιολογήθηκαν τρία δείγματα νεογενών ασβεστολίθων από περιοχές της Κρήτης ως προς την καταλληλότητά τους για παραγωγή υδραυλικών κονιών. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς την ορυκτολογία και ως προς τον χημισμό τους. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασβεστοποίησης, για διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες έψησης, ανιχνεύθηκαν οι φάσεις που δημιουργούνται και εξετάστηκε η δραστικότητα των προϊόντων. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά τα υλικά αλλά και οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

## 3.2 Δειγματοληψία – Γεωλογικά χαρακτηριστικά

Τα δείγματα των πρώτων υλών που εξετάσθηκαν περιλαμβάνουν ασβεστολιθικές μάργες, μαργαϊκούς και βιοκλαστικούς ασβεστολίθους. Πρόκειται για σχηματισμούς ιζημάτων του Νεογενούς και είναι ηλικίας Ανώτερου Μειόκαινου. Η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε σε δύο περιοχές της Κρήτης, είχε ως στόχο την συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από τους σχηματισμούς ενδιαφέροντος. Η ποιότητα των πρώτων υλών σχετίζεται άμεσα με τον χημισμό και την ομοιογένεια των πετρωμάτων, που με τη σειρά τους εξαρτώνται από τη λιθολογία, τη στρωματογραφική εξάπλωση και τον τεκτονισμό των σχηματισμών ().

Το πρώτο δείγμα προέρχεται από την περιοχή Αποκόρωνα του νομού Χανίων και πρόκειται για μαργαϊκό ασβεστόλιθο. Τα δύο επόμενα δείγματα προέρχονται από την Νεογενή λεκάνη του νομού Ηρακλείου και ανήκουν στο σχηματισμό της Αγίας Βαρβάρας.

# 3.2.1 Δείγμα Περιοχής Αποκόρωνα Νομού Χανίων (Π.Α.Φ.)

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε περιοχή που βρίσκεται πλησίον της εθνικής οδού Χανίων – Ρεθύμνης κοντά στο χωριό Φρες. Οι σχηματισμοί ενδιαφέροντος στην παραπάνω περιοχή περιλαμβάνουν μαργαϊκούς ασβεστόλιθους συμπαγείς λευκοκίτρινους έως λευκότεφρους που εγκλείουν θαλάσσια απολιθώματα, όπως ελασματοβράχια, βρυόζωα και θραύσματα οστρακόδερμων (Εικόνες 1, 2, 3).



Εικόνα 1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Αποκόρωνα νομού Χανίων, όπου στο σημείο Α βρίσκεται η περιοχή όπου έγινε η δειγματοληψία (Φύλλο Χανιά, κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Ε.Υ, 1971)



Εικόνα 2: Υπόμνημα γεωλογικού χάρτη, φύλλο Χανιά, όπου Μ₁k ο σχηματισμός ενδιαφέροντος.



Εικόνα 3: Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας Α του δείγματος Π.Α.Φ.

# 3.2.2 Δείγματα Περιοχής Αγ. Βαρβάρας Νομού Ηρακλείου (Π.ΑΓ.Β. – Π.ΠΡ.)

Στην περιοχή της Αγ. Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου πραγματοποιήθηκε το μεγαλύτερο τμήμα της δειγματοληψίας. Η περιοχή βρίσκεται μέσα στην ευρύτερη Νεογενή λεκάνη του Ηρακλείου Κρήτης, που οριοθετείται από τις οροσειρές του Ψηλορείτη και των Λασιθιότικων Όρεων και περιλαμβάνει ιζήματα του Νεογενούς και του Πλειστοκαίνου. Στο κεντρικό μέρος της λεκάνης ο σχηματισμός της Αγίας Βαρβάρας χαρακτηρίζεται από λαμινοειδείς μάργες, που συσσωρεύονται σε μια βαθιά θαλάσσια λεκάνη. Τα δείγματα καλύπτουν μία ευρεία περιοχή που αποτελείται από βιοκλαστικούς, κατά θέσεις κροκαλοπαγείς ή λατυποπαγείς ασβεστόλιθους, υφαλώδεις ασβεστόλιθους και ολισθημένους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, εναλλαγές φυλλωδών και ομοιογενών συχνά ασβεστιτικών μαργών και γύψων που παρεμβάλλονται στη σειρά των φυλλωδών-ομοιογενών μαργών. Στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού απαντούν, ασβεστιτικοί ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Οι περιοχές που επιλέχθηκαν για δειγματοληψία βρίσκονται (Εικόνα 4) η μία βορείως του χωριού Αγ. Βαρβάρα (θέση δειγματοληψίας Β) και η δεύτερη αμέσως μετά την έξοδο του χωριού Αγ. Βαρβάρα με κατεύθυνση τον συνοικισμό Πρινιά (θέση δειγματοληψίας Γ).



Εικόνα 4: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Αγ. Βαρβάρας νομού Ηρακλείου, όπου στα σημεία Β, Γ βρίσκονται οι περιοχές όπου έγινε η δειγματοληψία (Φύλλο Τυμπάκι, κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Ε.Υ, 1977)



Εικόνα 5: Υπόμνημα γεωλογικού χάρτη, φύλλο Τυμπάκι, όπου Μ₄k και Μ₄m οι σχηματισμοί ενδιαφέροντος.

Ο σχηματισμός στη θέση δειγματοληψίας Β περιλαμβάνει σύμφωνα και με το υπόμνημα του γεωλογικού χάρτη (Εικόνα 5), βιοκλαστικούς ασβεστολίθους, υφαλογενείς κλαστικούς και τοπικά κροκαλοπαγείς ή λατυποπαγείς, ενώ στη θέση Γ απαντώνται εναλλαγές ομογενών και φυλλωδών μαργών.



Εικόνα 6: Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας Β του δείγματος Π.ΑΓ.Β.



Εικόνα 7: Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας Γ του δείγματος Π.ΠΡ.

# 3.3 Μέθοδοι ανάλυσης - Πειραματική διαδικασία

Ικανή ποσότητα των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τους τρεις διαφορετικούς ορίζοντες (Π.Α.Φ., Π.ΑΓ.Β., Π.ΠΡ.), θραύτηκε, ομογενοποιήθηκε και μετά από κοσκίνηση χρησιμοποιήθηκε το μεν λεπτόκοκκο κλάσμα για τις εργαστηριακές αναλύσεις, το δε αδρόκοκκο κλάσμα με μέγεθος (-3.35, +2.36 mm) για την πραγματοποίηση των πειραμάτων έψησης. Ο θρυμματισμός των πρώτων υλών γίνεται σχετικά εύκολα, καθώς οι νεογενείς ασβεστόλιθοι είναι πιο εύθρυπτοι από τους συμπαγείς που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αερικής ασβέστου, αλλά και στην τσιμεντοβιομηχανία (Μαρκόπουλος κ.α., 2006).

Για τον ορυκτολογικό προσδιορισμό των φάσεων των πρώτων υλών αλλά και των τελικών προϊόντων μετά την έψησή τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές όπως, περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD) και οπτική μικροσκοπία. Για τον προσδιορισμό του χημισμού χρησιμοποιήθηκε μονάδα φασματοσκοπίας ακτίνων – X φθορισμού (XRF) και ασβεστίμετρο τύπου Dietrich Frühling. Προσδιορίστηκαν με αυτές τις μεθόδους τα ποσοστά ασβεστίτη, χαλαζία, αλλά και των υπολοίπων ορυκτών φάσεων των πρώτων υλών, καθώς και αυτές που προέκυψαν έπειτα από τα πειράματα έψησης (πορτλανδίτης, βελίτης, κ.α.). Επίσης, τα ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) στα δείγματα των πρώτων υλών.

Η αναλογία CaO/SiO<sub>2</sub> (Εικόνα 8) είναι καθοριστικής σημασίας για τις ορυκτές φάσεις που δημιουργούνται κατά την έψηση ασβεστολιθικών πρώτων υλών (Phillips, 1959).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Μαρκόπουλος & Περδικάτσης (2003), διατομιτικές γαίες που περιέχουν άμορφο διοξείδιο του πυριτίου σε ποσοστά από 40 έως 60%, κρίνονται ακατάλληλες για παραγωγή υδραυλικής ασβέστου δεδομένου ότι κατά την έψηση σε θερμοκρασίες από 800 έως 1100 °C, δε δημιουργείται πυριτικό διασβέστιο (βελίτης) αλλά βολλαστονίτης.



Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσεων CaO - SiO<sub>2</sub>, (κατά Philips, 1959)

Κατά την πειραματική διαδικασία παραγωγής των κονιών, ποσότητα πρώτης ύλης, ίση με 180 gr περίπου, πυρώθηκε σε εργαστηριακούς κλιβάνους σε θερμοκρασίες 850, 900 και 950°C και για χρονικό διάστημα 9 και 12 ωρών. Μετά την ολοκλήρωση της έψησης, η παραγόμενη κονία ερχόταν αμέσως σε επαφή με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (διαδικασία ταχείας ψύξης). Οι παραγόμενες κονίες αποθηκεύονταν σε ξηραντήρες για χρονικό διάστημα περίπου 24 ωρών, έτσι ώστε να αποφευχθεί η επαφή αυτών με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα και επομένως η πιθανή ενυδάτωση της ποσότητας οξειδίου του ασβεστίου που είχε σχηματισθεί κατά την έψηση. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη ενυδάτωσης των παραγόμενων κονιών με τη μέθοδο της ανάδευσης με περιστροφή (slaking rate test), με στόχο τον προσδιορισμό της δραστικότητας αυτών. Καταγράφηκε η άνοδος της θερμοκρασίας έπειτα από την επαφή των κονιών με το νερό και κατασκευάστηκαν καμπύλες ενυδάτωσης, για όλες τις πειραματικές συνθήκες έψησης.

Ωστόσο, μικρή ποσότητα από τα δείγματα των προϊόντων της έψησης αφέθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα 30 ημερών (αέρια σβέση) και στη συνέχεια ακτινογραφήθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD) και ανιχνεύθηκαν οι φάσεις που δημιουργήθηκαν.

## 3.3.1 Μελέτη περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD)

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

Χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ τύπου Bruker D8 Advance, γεωμετρίας Bragg-Brentano, του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, που συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαδικασία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων καθώς και η αξιολόγησή τους. Οι συνθήκες των μετρήσεων ήταν: τάση 35 KV και ένταση 35 mA.

## 3.3.2 Μικροσκοπική ανάλυση

Το πολωτικό μικροσκόπιο είναι ένα από τα σημαντικότερα όργανα προσδιορισμού και μελέτης των ορυκτών και των πετρωμάτων. Το πολωτικό μικροσκόπιο διαφέρει από το σύνηθες μικροσκόπιο στο ότι φέρει προσθήκες που επιτρέπουν την παραγωγή και ανάλυση του πολωμένου φωτός και τη μελέτη διαφόρων οπτικών ιδιοτήτων των κρυσταλλικών κυρίως ουσιών.

Ορυκτά, πετρώματα και διάφορα βιομηχανικά προϊόντα όπως π.χ. πυρίμαχα υλικά, κλίνκερς από την παραγωγή τσιμέντου κ.ά. προκειμένου να εξεταστούν με το πολωτικό μικροσκόπιο παρασκευάζονται υπό μορφή ειδικών παρασκευασμάτων, των λεπτών τομών. Η παρασκευή μιας λεπτής τομής ενός στερεού γίνεται με απλό τρόπο. Κατ' αρχήν κόβεται, με κατάλληλο κοπτικό μηχάνημα, ένα μικρό κομμάτι του υπό εξέταση σώματος σε μορφή πλακιδίου, το οποίο στη συνέχεια λειαίνεται στη μια πλευρά δια τριβής πάνω σε ένα περιστρεφόμενο επίπεδο μεταλλικό δίσκο με τη βοήθεια λειαντικών μέσων όπως είναι η σμύριδα ή το ανθρακοκορούνδιο, που χρησιμοποιούνται υπό μορφή σκόνης και με προσθήκη μικρής ποσότητας νερού που πολτοποιεί τη σκόνη. Η λείανση αρχίζει με χοντρόκοκκη σκόνη και τελειώνει με λεπτόκοκκη, πραγματοποιούμενη με τριβή κατά στάδια μεταξύ των οποίων απομακρύνεται εντελώς η σκόνη του ενός σταδίου και αντικαθίσταται με την λεπτότερη του επόμενου. Η λειανθείσα επιφάνεια στερεώνεται κατόπιν επί ενός γυάλινου πλακιδίου, διαστάσεων περίπου 3x5x0.1cm, με τη βοήθεια καναδικού βάλσαμου<sup>1</sup>, ενώ με κοπή και λείανση της ελεύθερης πλευράς του το πλακίδιο φτάνει μέχρι το πάχος των περίπου 20 έως 40μm. Τέλος, η λειανθείσα δεύτερη αυτή επιφάνεια επικαλύπτεται με μια πολύ λεπτή διαφανή καλυπτρίδα, που επικολλάται με τη βοήθεια καναδικού βαλσάμου (Κωστάκης, 1988, «Οπτική Κρυσταλλογραφία»).

Η κατασκευή των λεπτών τομών έγινε στο Παρασκευαστήριο δειγμάτων του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Η εξέταση έγινε σε όλα τα δείγματα.

## 3.3.3 Ασβεστιμετρία

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>), έγινε με ασβεστίμετρο προσδιορισμού διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), τύπου Dietrich – Fruhling, του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το επί τις εκατό ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα (%CO<sub>2</sub>) που εκλύεται ανάγεται στη συνέχεια σε ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>).

Η μεθοδολογία της ανάλυσης έχει ως εξής. Αρχικά καταγράφονται οι συνθήκες πίεσης (mmHg) και θερμοκρασίας (°C) που επικρατούν στον χώρο όπου γίνεται η μέτρηση ώστε να χρησιμοποιηθούν οι αντίστοιχοι συντελεστές. Στη συνέχεια ζυγίζεται ποσότητα πρότυπου δείγματος ασβεστίτη, 0.6 – 0.7 γρ.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Το καναδικό βάλσαμο θερμαινόμενο ρευστοποιείται και χρησιμοποιείται σαν κολλητική στρώση, που στερεοποιείται κατά την ψύξη, μεταξύ γυάλινου πλακιδίου και πλακιδίου του δείγματος.

περιεκτικότητας 99% σε ανθρακικό ασβέστιο ώστε να υπολογιστεί ο συντελεστής διόρθωσης (Σ.Δ.) καθώς επίσης και ίδια ποσότητα από τα δείγματα προς ανάλυση. Αναλόγως με τον αριθμό των δειγμάτων στα οποία θα γίνει ο προσδιορισμός του ασβεστίτη, χρησιμοποιούνται περισσότερα από ένα πρότυπα. Για αριθμό δειγμάτων μεγαλύτερο από 4 - 5 χρησιμοποιούνται 2 πρότυπα. Το κάθε δείγμα τοποθετείται στη φιάλη του ασβεστιμέτρου μαζί με δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει HCl 1:3. Η φιάλη κλείνεται, και διαχέεται το HCl από το δοκιμαστικό σωλήνα μέσα στη φιάλη και ανακινείται μέχρι το πέρας της αντίδρασης. Λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση: CaCO<sub>3</sub> → CaCl<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>↑ +H<sub>2</sub>O. To εκλυόμενο αέριο CO<sub>2</sub> που οδηγείται στον βαθμονομημένο σωλήνα, κατεβάζει την στάθμη του υγρού (νερό ελαφρά οξυνισμένο με HCl και ερυθρό του μεθυλίου) λόγο της πίεσης που του ασκεί. Έπειτα, αφού εξισορροπηθεί η υδροστατική πίεση καταγράφεται η ένδειξη του απελευθερωμένου αερίου σε ml. Η τάση ατμών του νερού Ρ<sub>Η2Ο</sub> για την συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, λαμβάνεται από τον αντίστοιχο πίνακα των φυσικών αντιδράσεων. Ο υπολογισμός του επί τις εκατό περιεχόμενου ασβεστίτη βάσει των παραπάνω γίνεται ως εξής:

- Ο όγκος του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες V<sub>(CO2)</sub><sup>KΣ</sup> δίνεται από τον τύπο: V<sub>(CO2)</sub><sup>KΣ</sup> = {ένδειξη mm} \* (P<sub>CO2</sub> – P<sub>H2O</sub>) \* 273 / [760 \*(273+T)]
- Ο συντελεστής διόρθωσης, ΣΔ, είναι ΣΔ = 43.56 \* %Π
- Το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα, % CO<sub>2</sub>, είναι:
   %CO<sub>2</sub> = V<sub>CO2</sub> \* 0.196 \* ΣΔ / {μάζα}
- Άρα το ποσοστό του ασβεστίτη, %CaCO<sub>3</sub>, είναι:
   %CaCO<sub>3</sub> = %CO2 \* M.B.<sub>caCO3</sub> /M.B.<sub>cO2</sub> = %CO<sub>2</sub> \* 2.273 όπου M.B.<sub>caCO3</sub> =100 και M.B.<sub>CO2</sub> =44

# 3.3.4 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Η φασματομετρία ακτίνων-Χ αποτελεί μία από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους γεωλογικού υλικού. Είναι μη καταστρεπτική αναλυτική μέθοδος εφ' όσον το δείγμα αναλύεται σε στερεά κατάσταση, συνήθως κονιοποιημένο, δίχως χημικές επεξεργασίες και διαλυτοποιήσεις. Η φασματομετρία ακτίνων – Χ είναι μία γρήγορη αναλυτική μέθοδος με ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους ανάλυσης γεωλογικού υλικού.

Το φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας Φθορισμού ακτίνων - X (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) στηρίζεται στον ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου, Si (Li), που διακρίνει και μετρά φασματικές κατανομές διαφορετικών ενεργειών ακτίνων - Χ.

Με την φασματομετρία ακτίνων - Χ μπορούν να αναλυθούν στοιχεία με ατομικό αριθμό από 11 (Na) έως 92 (U) και με περιεκτικότητες από μερικά ppm έως 100%.



Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση φασματόμετρου ακτίνων-Χ

Το φασματόμετρο το οποίο χρησιμοποιήθηκε κατά τις εργαστηριακές αναλύσεις είναι το φασματόμετρο S2 Ranger της εταιρίας Bruker AXS. To S2 Ranger εκτελεί ανάλυση στοιχείων από το νάτριο (Na) έως το ουράνιο (U), από το 100% μέχρι και μερικά ppm περιεκτικότητας υγρών, στερεών ή και κονιοποιημένων δειγμάτων, με μικρή ή καθόλου προετοιμασία των δειγμάτων. Η ακρίβεια της ανάλυσης εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση της τεχνολογίας Si-Drift-Detector σε συνδυασμό με την άμεση διέγερση των ακτίνων-Χ. Για τη μείωση των λειτουργικών δαπανών και την αποφυγή διαρροής του υγρού αζώτου, ο ανιχνευτής δροσίζεται θερμοηλεκτρικά. Το φασματόμετρο έχει ενσωματωμένη οθόνη, εκτυπωτή, αντλία κενού, ενιαία σύνδεση καλωδίων, σωληνώσεις, πληκτρολόγιο και ποντίκι, επιτρέποντας έτσι γρήγορη εγκατάσταση και εύκολο επαναπροσδιορισμό, για γρήγορο έλεγχο της διεργασίας. Πλήρης αναλυτική ευελιξία επιτυγχάνεται σε συνδυασμό με το λογισμικό SPECTRA-EDX, παρέχοντας την δυνατότητα να δίνονται άμεσα τα αποτελέσματα.

Η διαδικασία παρασκευής ενός δείγματος, προκειμένου για ανάλυση, είναι θραύση του δείγματος, λειοτρίβηση του δείγματος σε κοκκομετρία <60 μm σε αχάτη, ζύγιση 5 gr λειοτριβημένου δείγματος και ανάμιξή του με 0.5 gr ειδικού κεριού. Στη συνέχεια κατασκευάζεται ανθεκτικός δειγματοφορέας διαμέτρου 30 mm με επικάλυψη βορικού οξέος με τη βοήθεια ειδικής μήτρας σε πρέσα σε πίεση 150 Atm.

## 3.3.5 Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης

Κατά την απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται το ποσοστό του CO<sub>2</sub> που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης, από τη διάσπαση των ανθρακικών πετρωμάτων. Ζυγίζεται ποσότητα ξηραμένου δείγματος, τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται στην θερμοκρασία που επιλέγεται. Το δείγμα μετά το τέλος του πειράματος απομακρύνεται από το φούρνο, τοποθετείται σε ξηραντήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας και στη συνέχεια επαναζυγίζεται αμέσως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει ως εξής:

%ΑΠ= 
$$\frac{A-T}{A}$$
 \*100,

όπου: Α = αρχικό βάρος του ξηρού δείγματος σε γραμμάρια και

Τ = τελικό βάρος του δείγματος μετά την πύρωση επίσης σε γραμμάρια.

Τα πειράματα για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες έγιναν σε ηλεκτρικό φούρνο της NABER Industrieofenbau, Model D - 2804 του Εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας. Οι θερμοκρασίες πύρωσης ήταν 900°C και οι χρόνοι παραμονής σε αυτές ήταν 6, 9 και 12 ώρες. Η ποσότητα των αρχικών δειγμάτων ήταν σε κάθε περίπτωση περίπου 5 γραμμάρια.

#### 3.3.6 Δραστικότητα

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 των προϊόντων της έψησης των πρώτων υλών έγιναν σύμφωνα με το Αμερικανικό πρότυπο ASTM C110, 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 της ανάδευσης με περιστροφή) ώστε να αποφεύγεται η προσρόφηση της υγρασίας του αέρα. Η θερμοκρασία και η ποσότητα του νερού καθώς και η ποσότητα του υπό μελέτη υλικού καθορίζονται ως εξής:

Η ποσότητα λοιπόν του νερού που αναλογεί κάθε φορά στην ποσότητα της παραγόμενης άνυδρης ασβέστου προστίθεται σε θερμικά μονωμένο γυάλινο δοχείο κατάλληλα διαμορφωμένο ώστε να έχει εσοχές όπου τοποθετούνται ο αναδευτήρας μιας μηχανικά κινούμενης συσκευής, το θερμόμετρο που μετράει την αύξηση της θερμοκρασίας από την εξώθερμη αντίδραση ενυδάτωσης της ασβέστου και η εσοχή τροφοδοσίας του υλικού.

Η ταχύτητα περιστροφής του αναδευτήρα είναι 300 ± 50 περιστροφές ανά λεπτό (rpm) και η απαιτούμενη ποσότητα του υλικού πρέπει να προστίθεται άμεσα μετά την πύρωση και το όλο σύστημα να καλύπτεται αμέσως. Οι πρώτες τρεις ενδείξεις αύξησης της θερμοκρασίας καταγράφεται μετά από 10, 20 και 30 δευτερόλεπτα και οι υπόλοιπες από αυτό το σημείο και μετά ανά 30 δευτερόλεπτα. Η καταγραφή της αύξησης της θερμοκρασίας συνεχίζεται μέχρις ότου αυτή είναι μικρότερη από 0.5°C για τρεις συνεχόμενες μετρήσεις.

Στα πειράματα προσδιορισμού της δραστικότητας πυρώθηκε ποσότητα δείγματος (περίπου 180 γραμμάρια) από τα αρχικά υλικά, σε θερμοκρασίες 850, 900 και 950°C για 9 και 12 ώρες αντίστοιχα. Η κοκκομετρική διαβάθμιση της πρώτης ύλης ήταν αυτή του κλάσματος [-3.35, + 2.36 mm], όπως ορίζει το πρότυπο.

Η ενυδάτωση της ασβέστου στο εργαστήριο έγινε με την μέθοδο της ανάδευσης με περιστροφή. Χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικά θερμομονωμένο δοχείο μέσα στο οποίο τοποθετείται το δείγμα και το νερό. Το καπάκι του δοχείου είναι επίσης μονωμένο θερμικά, το οποίο φέρει υποδοχή για το θερμόμετρο και άλλη μία για την σπάτουλα ανάδευσης. Το θερμόμετρο που χρησιμοποιείται είναι ψηφιακό, με υποδιαίρεση 0,05°C.

Το δείγμα μετά την έψησή του, τοποθετείται σε ξηραντήρα, μέχρι η θερμοκρασία του δείγματος να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου (≈25°C).

Η αναλογία δείγματος-νερού είναι 1:5. Έτσι, τοποθετούνται 500ml απιονισμένου νερού μέσα στο δοχείο. Η θερμοκρασία του νερού θα πρέπει να είναι επίσης σε θερμοκρασία δωματίου. Θέτουμε σε λειτουργία τον αναδευτήρα σε ταχύτητα 400±50 rpm. Ζυγίζεται δείγμα 100 gr και προστίθεται στο νερό χωρίς καθυστέρηση. Κλείνεται το καπάκι και ξεκινάει το χρονόμετρο. Απ' αυτή τη στιγμή ξεκινάει και η χρονική περίοδος της ενυδάτωσης.

Σημειώνεται η θερμοκρασία ανά 0,5 min του χρόνου ενυδάτωσης. Η καταγραφή της θερμοκρασίας συνεχίζεται έως ότου η αλλαγή της θερμοκρασίας είναι πάνω από 0,5°C σε 3 συνεχείς καταγραφές. Ο χρόνος, ο οποίος είναι ο πρώτος από αυτές τις 3 καταγραφές, σηματοδοτεί και το πέρας της διαδικασίας.

Ανάλογα με το χρόνο, κατά τον οποίο καταγράφηκε η μέγιστη θερμοκρασία, αλλά και τη μέγιστη θερμοκρασία, μπορούμε να διακρίνουμε την δραστικότητα του κάθε δείγματος. Ο Πίνακας 1 δείχνει αυτή τη διαφοροποίηση.

ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ	KPITHPIO
Υψηλή	<ul> <li>Θερμοκρασία &gt; 40 °C</li> </ul>
	<ul> <li>Άνοδος θ °C μέχρι 3 min</li> </ul>
	<ul> <li>Συνολικός χρόνος διαδικασίας&lt; 10 min</li> </ul>
Μέτρια	<ul> <li>Θερμοκρασία &gt; 40 °C</li> </ul>
	<ul> <li>Άνοδος θ °C από 3 έως 6 min</li> </ul>
	<ul> <li>Συνολικός χρόνος διαδικασίας από 10 έως 20</li> </ul>
	min
Χαμηλή	<ul> <li>Θερμοκρασία &gt; 40 °C</li> </ul>
	<ul> <li>Άνοδος θ °C ≥ 6 min</li> </ul>
	<ul> <li>Συνολικός χρόνος διαδικασίας&gt; 20 min</li> </ul>

Πίνακας 1: Πίνακας κριτηρίων χαρακτηρισμού δραστικότητας της ασβέστου.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

## 4.1 Αξιολόγηση πρώτων υλών

## 4.4.1 Λεπτές τομές

Η μικροσκοπική εξέταση στο πολωτικό μικροσκόπιο των λεπτών τομών που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, έδωσε πληροφορίες όσον αφορά τον ιστό και το είδος των συστατικών, τα οποία απαρτίζουν τη δομή των τριών ιζηματογενών πετρωμάτων που εξετάζονται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Το δείγμα Π.ΑΓ.Β. από την νεογενή λεκάνη του Ηρακλείου προκύπτει πως είναι ένας υφαλογενής βιοκλαστικός ασβεστόλιθος, ο ιστός του οποίου είναι κλαστικός (Εικ.1, (στ)) και αποτελείται κυρίως από ασβεστιτικό υλικό, χαρακτηριστικούς κρυστάλλους χαλαζία και αστρίων (Εικ.1, (στ)) και θραύσματα απολιθωμάτων (Εικ.1, (ε)). Τα απολιθώματα που παρατηρήθηκαν περιλαμβάνουν κοραλλιογενή άλγη (Εικ.1, (α)), αποικίες βρυοζώων (Εικ.1, (γ)) και βελόνες σπόγγων (Εικ.1, (β)). Επίσης, κατά τόπους απολιθώματα είναι πληρωμένα με σπαριτικό ασβεστιτικό υλικό (Εικ.1, (β)).

Το δεύτερο δείγμα (Π.ΠΡ.), που συλλέχθηκε από την ίδια περιοχή, είναι βιοκλαστική ασβεστολιθική μάργα, με μικριτικό ασβεστιτικό ιστό και πληθώρα απολιθωμάτων. Παρατηρήθηκαν θραύσματα από κοραλλιογενή άλγη (Εικ.2, (α), (δ)), βρυόζωα και αποικίες βρυόζωων (Εικ.2, (β), (ε)). Χαρακτηριστική είναι η παρουσία απολιθωμάτων που ανήκουν στην οικογένεια των foraminifera, τα οποία είναι οργανισμοί θαλάσσιας προέλευσης (Εικ.2, (γ)), καθώς επίσης και βελόνες σπόγγων και θραύσματα από κοράλλια (Εικ.2, (β), (στ)).

Το δείγμα Π.Α.Φ. από την περιοχή Αποκόρωνα Χανίων προκύπτει πως είναι ένας μαργαϊκός ασβεστόλιθος, ο ιστός του οποίου αποτελείται κυ-

ρίως από μικριτικό ασβεστιτικό υλικό (Εικ.3, (β)), θραύσματα απολιθωμάτων και μικροπανίδα (Εικ.3, (γ)). Τα απολιθώματα που παρατηρήθηκαν περιλαμβάνουν βρυόζωα (Εικ.3, (α)), εχινόδερμα (Εικ.3, (δ)), ελασματοβράχια (Εικ.3, (ε)) καθώς και θραύσματα οστρακόδερμων (Εικ.3, (στ)).



Εικόνα 1: Φωτογραφίες λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο. Δείγμα Π.ΑΓ.Β., διερχόμενο φως, x Nicols, Μεγέθυνση (α),(β):25x, (γ),(δ),(ε),(στ): 100x



Εικόνα 2: Φωτογραφίες λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο. Δείγμα Π.ΠΡ., διερχόμενο φως, x Nicols, Μεγέθυνση 100x



Εικόνα 3: Φωτογραφίες λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο. Δείγμα Π.Α.Φ., διερχόμενο φως, x Nicols, Μεγέθυνση (α),(γ):100x, (β),(δ),(ε),(στ):25x

## 4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση αρχικών πρώτων υλών – XRD

Η ανάλυση των δειγμάτων των πρώτων υλών με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων- X (XRD) έδειξε ότι η κύρια ορυκτολογική φάση στα δείγματα που εξετάστηκαν είναι ο ασβεστίτης. Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν χαλαζίας, ιλλίτης, άστριοι και άλλες ορυκτές φάσεις, σε μικρότερες αναλογίες.

Αναλυτικά, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια.

## **4.1.2.1** Δείγμα Π.ΑΓ.Β.

Στο δείγμα Π.ΑΓ.Β. προσδιορίστηκαν οι φάσεις του ασβεστίτη, του χαλαζία, του δολομίτη, του αλβίτη, του ιλλίτη, του χλωρίτη, του αραγωνίτη και του λιζαρδίτη. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του δείγματος.



Εικόνα 4: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) δείγματος Π.ΑΓ.Β.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός αυτών των φάσεων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, έδωσε περιεκτικότητες σε ασβεστίτη 68,1%, σε χαλαζία 15,3%, σε δολομίτη 2,2%, σε αλβίτη 5,1% και σε μικρότερα ποσοστά χλωρίτη, αραγωνίτη, ιλλίτη και λαζαρδίτη.

ΔΕΙΓΜΑ: Π.ΑΓ.Β.			
ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ (%)		
Ασβεστίτης (CaCO <sub>3</sub> )	68,1		
Ιλλίτης	4,8		
Αλβίτης	5,1		
Χλωρίτης	2,8		
Αραγωνίτης(CaCO₃)	1,7		
Δολομίτης (CaCO₃·Mg CO₃)	2,2		
Χαλαζίας (SiO <sub>2</sub> )	15,3		
Λιζαρδίτης	<1		

Πίνακας1: Ημιποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν μετά την ορυκτολογική εξέταση του δείγματος Π.ΑΓ.Β.

# 4.1.2.2 Δείγμα Π.ΠΡ.

Στο δείγμα Π.ΠΡ. προσδιορίστηκαν οι ορυκτές φάσεις του ασβεστίτη, του χαλαζία, του δολομίτη, του αλβίτη του ιλλίτη, του χλωρίτη και του αραγωνίτη. Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του δείγματος.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός αυτών των φάσεων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, έδωσε περιεκτικότητες σε ασβεστίτη 82,4%, σε χαλαζία 5,3%, σε δολομίτη 1,8%, σε ιλλίτη 4,2% και σε μικρότερα ποσοστά χλωρίτη, αραγωνίτη και αλβίτη.



Εικόνα 5: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) δείγματος Π.ΠΡ.

Πίνακας 2: Ημιποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν μετά την ορυκτολογική εξέταση του δείγματος Π.ΠΡ.

ΔΕΙΓΜΑ: Π.ΠΡ.			
ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ (%)		
Ασβεστίτης(CaCO₃)	82,4		
Ιλλίτης	4,2		
Αλβίτης	2,4		
Χλωρίτης	2,4		
Αραγωνίτης(CaCO₃)	1,5		
Χαλαζίας(SiO <sub>2</sub> )	5,3		
Δολομίτης	1,8		

# 4.1.2.3 Δείγμα Π.Α.Φ.

Στο δείγμα Π.Α.Φ. προσδιορίστηκαν οι φάσεις του ασβεστίτη, του χαλαζία, του δολομίτη, του αλβίτη του ιλλίτη, του αραγωνίτη, του καολινίτη καθώς και ορθόκλαστο. Στην Εικόνα 6 παρουσιάζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του δείγματος.



Εικόνα 6: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) δείγματος Π.Α.Φ.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός αυτών των φάσεων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, έδωσε περιεκτικότητες σε ασβεστίτη 71,2%, σε χαλαζία 13,6%, σε ορθόκλαστο 3,3%, σε ιλλίτη 7,4% και σε μικρότερα ποσοστά αλβίτη, αραγωνίτη, δολομίτη καθώς και ίχνη καολινίτη.

ΔΕΙΓΜΑ: Π.Α.Φ.			
ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ (%)		
Ασβεστίτης(CaCO₃)	71,2		
Ιλλίτης	7,4		
Αλβίτης	2,4		
Αραγωνίτης(CaCO₃)	1,3		
Ορθόκλαστο	3,3		
Χαλαζίας(SiO₂)	13,6		
Δολομίτης	0,7		
Καολινίτης	<1		

Πίνακας 3: Ημιποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν μετά την ορυκτολογική εξέταση του δείγματος Π.Α.Φ.

## 4.1.3 Χημική ανάλυση

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των πρώτων υλών με τις μεθόδους φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF), του προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης (LOI%) καθώς και της μελέτης ασβεστιμετρίας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

# 4.1.3.1 Δείγμα Π.ΑΓ.Β.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για το δείγμα Π.ΑΓ.Β., όπως αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 4, έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) κυμαίνονται από 39,45 έως 41,88%, του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) από 14,97 έως 16,30%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά. Χαρακτηριστικές είναι οι σχετικά υψηλές τιμές του οξειδίου του μαγνησίου (MgO) που κυμαίνονται από 4,37 έως 4,85%. Ο δείκτης υδραυλικότητας, όπως υπολογίστηκε, δείχνει υλικό για παρασκευή υδραυλικής ασβέστου υψηλής δραστικότητας.

Δείγμα	1	2	3	4
Οξείδιο(%)				
SiO <sub>2</sub>	15,50	16,20	14,97	16,30
$AI_2O_3$	1,92	1,01	1,05	1,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68	1,53	1,52	1,48
MnO	0,03	0,04	0,03	0,04
MgO	4,37	4,85	4,43	4,39
CaO	39,80	41,40	39,45	41,88
Na <sub>2</sub> O	0,74	0,80	0,78	0,81
K <sub>2</sub> O	0,43	0,37	0,40	0,41
LOI	35,76	33,73	36,20	33,61
ΣΥΝΟΛΟ	99,53	99,93	98,83	100,11
Ασβεστιμετρία				
CaCO <sub>3</sub>	77,77	74,9	76,01	75,01
CO <sub>2</sub>	34,2	32,9	35,62	34,02
ΔΕΙΚΤΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΤΗΤΑΣ				
CI	1.00	0.99	0.97	0.99

Πίνακας 4: Χημικές (κ.β. %) αναλύσεις των πρώτων υλών.

# 4.1.3.2 Δείγμα Π.ΠΡ.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για το δείγμα Π.ΠΡ., όπως αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 5, έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) κυμαίνονται από 44,6 έως 46,2%, του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) από 10,00 έως 10,90%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά. Ο δείκτης υδραυλικότητας, όπως υπολογίστηκε, δείχνει υλικό για παρασκευή υδραυλικής ασβέστου μέτριας δραστικότητας.

Δείγμα	1	2	3	4
Οξείδιο (%)				
SiO <sub>2</sub>	10,50	10,90	10,00	10,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,51	1,67	1,53	1,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	1,32	1,30	1,39
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	1,75	1,90	1,82	1,87
CaO	45,6	44,80	46,2	44,6
Na <sub>2</sub> O	0,81	0,75	0,76	0,79
K <sub>2</sub> O	0,36	0,42	0,39	0,41
LOI	38,67	37,68	38,04	38,17
ΣΥΝΟΛΟ	100,45	99,46	100,06	99,1
Ασβεστιμετρία				
CaCO <sub>3</sub>	80,91	80,15	81,31	79,91
CO <sub>2</sub>	35,59	34,97	35,92	36,01
ΔΕΙΚΤΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΤΗΤΑΣ				
CI	0,66	0,7	0,63	0,66

Πίνακας 5: Χημικές (κ.β. %) αναλύσεις των πρώτων υλών.
## 4.1.3.3 Δείγμα Π.Α.Φ.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για το δείγμα Π.Α.Φ., όπως αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 6, έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) κυμαίνονται από 40,20 έως 42,90%, του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) από 14,00 έως 16,60%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά. Ο δείκτης υδραυλικότητας, όπως υπολογίστηκε, δείχνει υλικό για παρασκευή υδραυλικής ασβέστου πολύ υψηλής δραστικότητας (φυσικό τσιμέντο).

Δείγμα	1	2	3	4			
Οξείδιο (%)							
SiO <sub>2</sub>	16,60	14,00	16,60	14,30			
$AI_2O_3$	2,01	2,17	2,03	2,19			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	1,33	1,75	1,34			
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02			
MgO	1,77	1,74	1,78	1,69			
CaO	40,90	42,90	40,20	42,40			
Na <sub>2</sub> O	0,81	0,82	0,76	0,79			
K <sub>2</sub> O	0,56	0,52	0,56	0,53			
LOI	36,62	37,50	36,94	37,54			
ΣΥΝΟΛΟ	100,85	101,00	100,64	100,8			
Ασβεστιμετρία							
CaCO₃	76,23	74,79	75,98	74,33			
CO <sub>2</sub>	33,54	32,9	33,17	32,71			
ΔΕΙΚΤΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΤΗΤΑΣ							
CI	1.15	0.94	1.17	0.97			

Πίνακας 6: Χημικές (κ.β. %) αναλύσεις των πρώτων υλών.

## 4.2 Αξιολόγηση προϊόντων έψησης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την αξιολόγηση των προϊόντων της έψησης των δειγμάτων που εξετάστηκαν, ως προς την καταλληλότητά τους για παραγωγή υδραυλικών κονιών. Συσχετίζεται η δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου στα δείγματα των υδραυλικών κονιών που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, η οποία και προσδιορίστηκε με τη διεξαγωγή των πειραμάτων ενυδάτωσης (slaking rate tests), με τις φάσεις οι οποίες προέκυψαν μετά την έψηση σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων καθώς και η ημιποσοτική ανάλυση αυτών, που ακολούθησε, έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD), χρησιμοποιώντας το λογισμικό Diffrac Plus της εταιρίας Bruker και το Powder Diffraction File.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τη μελέτη δραστικότητας των παραγόμενων κονιών.

#### **4.2.1** Δείγμα Π.ΑΓ.Β.

Στις εικόνες 7 και 8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ των προϊόντων έψησης του δείγματος Π.ΑΓ.Β. σε θερμοκρασίες από 850°C έως και 950°C για χρονική διάρκεια έψησης 9 και 12 ωρών αντίστοιχα.

Όπως προκύπτει και από τον πίνακα 7, οι φάσεις που δημιουργήθηκαν μετά την έψηση των πρώτων υλών της περιοχής Αγίας Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου, στο θερμοκρασιακό εύρος από 850 έως και 950°C για 9 και 12 ώρες έψησης, είναι κυρίως υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)<sub>2</sub>) και βελίτης (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – C<sub>2</sub>S). Επίσης, παρατηρείται η παρουσία ποσότητας χαλαζία (SiO<sub>2</sub>), το ποσοστό της οποίας ελαττώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και ο χρόνος έψησης της πρώτης ύλης. Σε όλες τις συνθήκες έψησης ανιχνεύθηκε η παρουσία οξειδίου του μαγνησίου (MgO), ενώ μέχρι και τους 900 °C για 9 ώρες έψησης παρατηρείται η παρουσία αλβίτη. Είναι χαρακτηριστικό πως δεν ανιχνεύθηκε ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε κανένα από τα προϊόντα της έψησης, γεγονός που φανερώνει πως μετά τη διαδικασία αέριας σβέσης των κονιών που είχε προηγηθεί, η ενυδάτωση ήταν πλήρης.

Σε θερμοκρασία 850°C τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης, παρατηρούνται τα μικρότερα ποσοστά Ca(OH)<sub>2</sub> (66,9% και 69,4% αντίστοιχα) και C<sub>2</sub>S (13,1% και 13,6% αντίστοιχα). Στις υψηλότερες θερμοκρασίες των 900 και 950°C, τόσο για 9 όσο και 12 ώρες έψησης, η ποσότητα της παραγόμενης υδραυλικής φάσης του C<sub>2</sub>S, αυξάνεται και κυμαίνεται στα ίδια ποσοστά (~16%), ενώ για τον πορτλανδίτη παρουσιάζεται στις συνθήκες αυτές μια αύξηση της ποσότητας αυτού στο τελικό προϊόν (πάνω από 73% μετά από 12 ώρες έψησης στους 900°C).

Τα αυξημένα ποσοστά MgO που ανιχνεύθηκαν δικαιολογούνται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του δείγματος της πρώτης ύλης σε δολομίτη, ενώ χαρακτηριστικό είναι το γεγονός της μη παρουσίας ποσότητας ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>) στο προϊόν έψησης. Αυτό σημαίνει ότι η αποσύνθεση του CaCO<sub>3</sub> είναι πλήρης ακόμα και στις χαμηλές θερμοκρασίες.

	ΔΕΙΓΜΑ: Π.ΑΓ.Β.						
ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ						
	850 °C		900 °C		950 °C		
	9Н	12H	9Н	12H	9Н	12H	
SiO <sub>2</sub>	16,4	12,7	8,9	9,0	7,0	8,1	
C <sub>2</sub> S	13,1	13,6	16,1	16,2	15,7	16,5	
Ca(OH) <sub>2</sub>	66,9	69,4	71,8	73,0	75,3	73,6	
MgO	1,2	1,7	1,8	1,8	1,9	1,8	
Albite	2,4	2,6	1,4	-	-	-	

Πίνακας 7: Ημιποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν στα προϊόντα της έψησης, του δείγματος Π.ΑΓ.Β.



Εικόνα 7: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) του δείγματος Π.ΑΓ.Β. μετά την έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες για χρονικό διάστημα 9Η.



Εικόνα 8: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) δείγματος Π.ΑΓ.Β., έψηση χρονικής διάρκειας 12 ωρών και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μελέτη δραστικότητας των προϊόντων της έψησης του δείγματος Π.ΑΓ.Β., κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας μετά την ενυδάτωση της περιεχόμενης στα δείγματα ποσότητας CaO συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του πειράματος. Στα διαγράμματα 1 και 2 παρουσιάζονται οι καμπύλες αυτές για τις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες, από 850°C έως 950°C και για 9 και 12 ώρες έψησης της πρώτης ύλης αντίστοιχα.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων αυτών προκύπτει ότι η μέγιστη θερμοκρασία μετά την ενυδάτωση των προϊόντων έψησης για όλες τις συνθήκες παραγωγής τους κυμαίνεται μεταξύ 43,0°C και 44,5°C. Όσον αφορά την 9ωρη έψηση του δείγματος είναι χαρακτηριστικό πως η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας ενυδάτωσης επιτυγχάνεται για όλες τις θερμοκρασίες έψησης μετά την πάροδο 5min πραγματοποίησης της δοκιμής. Στις συνθήκες αυτές φαίνεται πως είναι περισσότερο δραστικό το προϊόν το οποίο πυρώθηκε στους 900°C.

Ωστόσο, η επίδραση τόσο της θερμοκρασίας όσο και του χρόνου έψησης των πρώτων υλών, στη δραστικότητα του τελικού προϊόντος είναι περισσότερο εμφανής στις 12 ώρες έψησης. Στις συνθήκες αυτές, το δείγμα το οποίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστικότητα είναι αυτό που πυρώθηκε στους 850°C και μάλιστα με μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας τους 44,32°C μετά από μόλις 2,5min πραγματοποίησης του πειράματος. ακολουθούν τα δείγματα των 900°C και των 950°C (43,89°C και 43,43°C αντίστοιχα σε 2,5min πραγματοποίησης της δοκιμής).



Διάγραμμα 1: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.ΑΓ.Β. για 9 ώρες έψησης και διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης της πρώτης ύλης.



Διάγραμμα 2: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.ΑΓ.Β. για 12 ώρες έψησης και διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης της πρώτης ύλης.

Στα διαγράμματα 3 φαίνεται η επίδραση του χρόνου έψησης της πρώτης ύλης στη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου για τις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης.

Όπως φαίνεται από τη μελέτη των διαγραμμάτων, η επίδραση του παράγοντα αυτού είναι εμφανής μόνο στη μικρότερη θερμοκρασία έψησης των 850°C, όπου πιο δραστική είναι η άσβεστος μετά από 12 ώρες έψησης.

Τέλος, στα διαγράμματα 4 παρουσιάζεται η διακύμανση της ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της μελέτης ενυδάτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης μετά από χρονικό διάστημα 2, 3 και 5 min πραγματοποίησης του test, τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης. Είναι χαρακτηριστικό πως για το χρονικό διάστημα των 9 ωρών έψησης σε θερμοκρασία 900°C παρουσιάζεται υψηλότερη τιμή της ανόδου της θερμοκρασίας, σε σχέση με την έψηση σε 850 και 950°C.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της μελέτης ενυδάτωσης του δείγματος Π.ΑΓ.Β., φαίνεται ότι το προϊόν με τη μέγιστη δραστικότητα προκύπτει μετά από έψηση σε συνθήκες 850°C - 12 ώρες έψησης και 900°C - 9 ώρες έψησης. Σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων που προηγήθηκε, στις συνθήκες αυτές παρατηρούνται συγκριτικά μικρότερα ποσοστά Ca(OH)<sub>2</sub> σε σχέση με εντονότερες συνθήκες έψησης. Παρά ταύτα, οι παραγόμενες ποσότητες Ca(OH)<sub>2</sub> είναι πιο δραστικές σε σχέση με εκείνες που προκύπτουν μετά από υπερέψηση των πρώτων υλών (950 °C - 12 ώρες έψησης), όπου και παρουσιάζεται το λιγότερο δραστικό προϊόν τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης.



Διαγράμματα 3: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.ΑΓ.Β. σε διαφορετικούς χρόνους έψησης (9 και 12 ώρες) σε 850 °C (α), 900 °C (β) και 950 °C (γ)



Διαγράμματα 4: Καμπύλες ενυδάτωσης του δείγματος Π.ΑΓ.Β. σε διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (850, 900 και 950 °C) και σε 2 min (α), 3 min (β) και 5 min (ν) χρόνος διάρκειας πραγμοτοποίησης της δοκιμής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### **4.2.2** Δείγμα Π.ΠΡ.

Από τη μελέτη του πίνακα 8 προκύπτει ότι από τις φάσεις που δημιουργήθηκαν κατά την έψηση των πρώτων υλών του δείγματος Πρινιά του νομού Ηρακλείου, κύριες είναι αυτές του πορτλανδίτη (Ca(OH<sub>2</sub>)) και του βελίτη (C<sub>2</sub>S), στο θερμοκρασιακό εύρος από 850°C έως και 950°C για 9 και 12 ώρες έψησης. Επίσης παρατηρείται η παρουσία χαλαζία (SiO<sub>2</sub>) και MgO, το ποσοστό των οποίων κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, χωρίς ιδιαίτετρες διακυμανσεις σε όλες τις συνθήκες έψησης. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>) του οποίου η ποσότητα κυμαίνεται στα ίδια ποσοστά σε όλες τις θερμοκρασίες (~8,0%), γεγονός που δείχνει ότι η αποσύνθεση του CaCO<sub>3</sub> δεν είναι πλήρης. Ακόμα, ανιχνεύτηκε ποσότητα Vaterite μόνο στους 850°C, τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης.

Στην θερμοκρασία 850°C για 12 ώρες έψησης δεν ανιχνεύθηκε MgO και στις υπόλοιπες συνθήκες έψησης τα ποσοστά είναι χαμηλά (από 0,2% έως 0,5%), γεγονός αναμενόμενο λόγω του μικρού ποσοστού του περιεχόμενου δολομίτη στο αρχικό δείγμα. Το ίδιο ισχύει και για την περιεκτικότητα του SiO<sub>2</sub> (1,0%- 2,0%).

Στις εικόνες 9 και 10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων - Χ των προϊόντων έψησης του δείγματος Π.ΠΡ. σε θερμοκρασίες από 850°C έως και 950°C για χρονική διάρκεια έψησης 9 και 12 ωρών αντίστοιχα. Πίνακας 8: Ημιποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν στα προϊόντα της έψησης, του δείγματος Π.ΠΡ.

	ΔΕΙΓΜΑ: Π.ΠΡ. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ						
ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ							
	850 °C		900 °C		950 °C		
	9H	12H	9Н	12H	9H	12H	
Ca(OH) <sub>2</sub>	80,8	78,2	80,5	80,6	79,4	80,8	
CaCO <sub>3</sub>	7,3	10,4	8,1	7,8	8,6	8,1	
MgO	0,3	-	0,4	0,5	0,3	0,2	
$C_2S$	9,0	8,2	10,0	9,3	10,9	8,9	
SiO <sub>2</sub>	1,6	1,1	1,0	1,8	0,8	2,0	
Vaterite	0,8	1,0	-	-	-	-	



Εικόνα 9: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) δείγματος Π.ΠΡ., έψηση χρονικής διάρκειας 9 ωρών και σε διάφορες θερμοκρασίες



Εικόνα 10: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - Χ (XRD) δείγματος Π.ΠΡ., έψηση χρονικής διάρκειας 12 ωρών και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μελέτη δραστικότητας των προϊόντων της έψησης του δείγματος Π.ΠΡ., κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας μετά την ενυδάτωση της περιεχόμενης στα δείγματα ποσότητας CaO, συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του πειράματος. Στα διαγράμματα 5 και 6 παρουσιάζονται οι καμπύλες αυτές για το θερμοκρασιακό εύρος, από 850°C έως 950°C και για 9 και 12 ώρες έψησης της πρώτης ύλης αντίστοιχα.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων αυτών προκύπτει ότι η μέγιστη θερμοκρασία μετά την ενυδάτωση των προϊόντων έψησης για όλες τις συνθήκες παραγωγής τους κυμαίνεται μεταξύ 50,0°C και 57,5°C. Όσον αφορά την 9ωρη έψηση του δείγματος είναι χαρακτηριστικό πως η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας ενυδάτωσης επιτυγχάνεται για όλες τις θερμοκρασίες έψησης πριν την πάροδο 5min πραγματοποίησης της δοκιμής. Στις συνθήκες αυτές δεν φαίνεται ουσιαστική διαφοροποίηση της δραστικότητας, με ελάχιστα υψηλότερα αποτελέσματα φαίνεται να δίνει το δείγμα των 950°C για 12 ώρες έψησης.

Ωστόσο, η θερμοκρασία έψησης αλλά και ο χρόνος έψησης των πρώτων υλών, φαίνεται να επηρεάζουν αισθητά τη δραστικότητα του τελικού προϊόντος στην 12ωρη έψηση. Το δείγμα το οποίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη δραστικότητα είναι αυτό που πυρώθηκε στους 850°C και μάλιστα με μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας τους 57,56°C σε μόλις 2,0min πραγματοποίησης του πειράματος. Ακολουθούν τα δείγματα των 900°C και των 950°C (56,28°C και 53,17°C σε 2,5min και 3,0min αντίστοιχα πραγματοποίησης της δοκιμής).



Διάγραμμα 5: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.ΠΡ. για 9 ώρες έψησης και διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης της πρώτης ύλης.



Διάγραμμα 6: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.ΠΡ. για 12 ώρες έψησης και διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης της πρώτης ύλης.

Στα διαγράμματα 7 φαίνεται η επίδραση του χρόνου έψησης της πρώτης ύλης στη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου για τις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης.

Όπως φαίνεται από τη μελέτη των διαγραμμάτων, η επίδραση του παράγοντα αυτού είναι εμφανής τόσο στους 850 όσο και στους 900°C θερμοκρασίας έψησης, όπου πιο δραστική είναι η άσβεστος μετά από 12 ώρες έψησης.

Τέλος, στα διαγράμματα 8 παρουσιάζεται η διακύμανση της ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της μελέτης ενυδάτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης μετά από χρονικό διάστημα 2, 3 και 5 min πραγματοποίησης του test, τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης. Είναι χαρακτηριστικό πως για το χρονικό διάστημα των 9 ωρών έψησης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος έψησης παρουσιάζεται μια ανοδική τάση της δραστικότητας με χαμηλές τιμές ανόδου της θερμοκρασίας, σε σχέση με την έψηση σε 12 ώρες. Για το χρονικό διάστημα των 12 ωρών έψησης, υπάρχει μια σταδιακή μείωση της ανόδου της θερμοκρασίας από τους 850°C, όπου και παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή (57,56°C). Η 12ωρη έψηση φαίνεται να δίνει καλύτερα προϊόντα.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της μελέτης ενυδάτωσης του δείγματος Π.ΠΡ., φαίνεται ότι το προϊόν με τη μέγιστη δραστικότητα προκύπτει μετά από έψηση σε συνθήκες 850°C - 12 ώρες. Σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων που προηγήθηκε, στις συνθήκες αυτές παρατηρούνται συγκριτικά μικρότερα ποσοστά Ca(OH)<sub>2</sub> σε σχέση με εντονότερες συνθήκες έψησης. Παρόλ' αυτά η παραγόμενη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub> είναι πιο δραστική σε σχέση με εκείνες που προκύπτουν μετά από υπερέψηση των πρώτων υλών (950°C - 12 ώρες έψησης), όπου και παρουσιάζεται το λιγότερο δραστικό προϊόν τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης.



Διαγράμματα 7: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.ΠΡ. σε διαφορετικούς χρόνους έψησης (9 και 12 ώρες) σε 850 °C (α), 900 °C (β) και 950 °C (γ)



Διαγράμματα 8: Καμπύλες ενυδάτωσης του δείγματος Π.ΠΡ. σε διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (850, 900 και 950 °C) και σε 2 min (α), 3 min (β) και 5 min (γ) χρόνος διάρκειας πραγμοτοποίησης της δοκιμής.

#### **4.2.3** Δείγμα Π.Α.Φ.

Στις εικόνες 11 και 12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων - Χ του δείγματος Πυθαγόρα Άγιου Φανούριου του νομού Χανίων σε θερμοκρασίες έψησης από 850°C έως και 950°C για 9 και 12 ώρες χρονικής διάρκειας έψησης αντίστοιχα.

Από τον πίνακα 9 φαίνεται ότι οι κύριες φάσεις που δημιουργήθηκαν κατά την έψηση της πρώτης ύλης του δείγματος Π.Α.Φ. είναι πορτλανδίτης (Ca(OH)<sub>2</sub>) και βελίτης (C<sub>2</sub>S). Επίσης, παρατηρείται ποσότητα χαλαζία, η ποσότητα του οποίου κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά σε όλες τις θερμοκρασίες, καθώς και ποσότητες MgO, Vaterite και Brownmillerite. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου.

Σε θερμοκρασία 850°C για 9 ώρες έψησης, παρατηρείται το χαμηλότερο ποσοστό C<sub>2</sub>S (11,4%) και Ca(OH)<sub>2</sub> (69,2%). Στις υψηλότερες θερμοκρασίες των 900 και 950°C τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης καθώς και στους 850°C για 12 ώρες έψησης, η ποσότητα του C<sub>2</sub>S κυμαίνεται στα ίδια ποσοστά (~16,5%). Η ποσότητα του Ca(OH)<sub>2</sub> παρουσιάζει μια αύξηση μέχρι και τους 900°C για 12 ώρες έψησης, ενώ από κει και πέρα φαίνεται μια πτώση του ποσοστού αυτού.

Η παρουσία brownmillerite σε όλες τις συνθήκες έψησης αλλά και τα χαρακτηριστικά ποσοστά συμμετοχής του στα προϊόντα της έψησης, δικαιολογούνται λόγω υψηλών ποσοστών ιλλίτη αλλά και ποσότητας καολινίτη που περιέχονται στην πρώτη ύλη. Υψηλότερα είναι τα ποσοστά φεριτικής φάσης σε 12 ώρες έψησης συγκριτικά με αυτά των 9 ωρών έψησης.

Χαρακτηριστικό είναι το υψηλό ποσοστό του CaCO<sub>3</sub> στους 850°C για 9 ώρες έψησης, γεγονός που δείχνει τη μερική αποσύνθεσή του. Στις υπόλοιπες συνθήκες έψησης, το ποσοστό αυτό μειώνεται σημαντικά, περισσότερο κατά την 12ωρη έψηση. Πίνακας 3: Ημιποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που ανιχνεύθηκαν στα προϊόντα της έψησης, του δείγματος Π.Α.Φ.

	ΔΕΙΓΜΑ: Π.Α.Φ. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΨΗΣΗΣ						
ΟΡΥΚΤΗ ΦΑΣΗ							
	850 °C		900 °C		950 °C		
	9Н	12H	9Н	12H	9Н	12H	
Ca(OH) <sub>2</sub>	69,2	69,4	70,8	72,7	71,8	69,2	
CaCO <sub>3</sub>	9,5	1,0	3,5	1,8	3,6	0,8	
MgO	0,3	0,6	0,5	0,8	0,6	0,2	
C <sub>2</sub> S	11,4	17,9	14,7	17,9	15,0	17,2	
SiO <sub>2</sub>	0,9	2,5	0,5	1,1	0,4	2,4	
Vaterite	4,5	0,7	7,9	-	4,2	0,8	
Brownmillerite	4,2	7,9	2,0	5,7	4,3	8,3	



Εικόνα 11: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - Χ (XRD) δείγματος Π.Α.Φ., έψηση χρονικής διάρκειας 9 ωρών και σε διάφορες θερμοκρασίες.



Εικόνα 12: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων - Χ (XRD) δείγματος Π.Α.Φ., έψηση χρονικής διάρκειας 12 ωρών και σε διάφορες θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μελέτη δραστικότητας των προϊόντων της έψησης του δείγματος Π.Α.Φ., κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ανόδου της θερμοκρασίας μετά την ενυδάτωση της περιεχόμενης στα δείγματα ποσότητας CaO συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του πειράματος. Στα διαγράμματα 9 και 10 παρουσιάζονται οι καμπύλες αυτές για Το θερμοκρασιακό εύρος, από 850°C έως 950°C και για 9 και 12 ώρες έψησης της πρώτης ύλης αντίστοιχα.

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων αυτών προκύπτει ότι η μέγιστη θερμοκρασία μετά την ενυδάτωση των προϊόντων έψησης για όλες τις συνθήκες παραγωγής τους κυμαίνεται μεταξύ 42,0°C και 47,8°C. Όσον αφορά την 9ωρη έψηση του δείγματος είναι χαρακτηριστικό πως η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας ενυδάτωσης επιτυγχάνεται για όλες τις θερμοκρασίες έψησης μετά την πάροδο 5min πραγματοποίησης της δοκιμής. Στις συνθήκες αυτές δεν φαίνεται ουσιαστική διαφοροποίηση της δραστικότητας, με ελάχιστα υψηλότερα αποτελέσματα φαίνεται να δίνει το δείγμα των 900°C για 9 ώρες έψησης.

Ωστόσο, η θερμοκρασία έψησης αλλά και ο χρόνος έψησης των πρώτων υλών, φαίνεται να επηρεάζουν αισθητά τη δραστικότητα του τελικού προϊόντος στην 12ωρη έψηση. Το δείγμα το οποίο παρουσιάζει τη μικρότερη δραστικότητα είναι αυτό που πυρώθηκε στους 950°C και μάλιστα με τιμή ανόδου της θερμοκρασίας τους 42,91°C σε 11,0min πραγματοποίησης του πειράματος.



Διάγραμμα 9: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.Α.Φ. για 9 ώρες έψησης και διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης της πρώτης ύλης.



Διάγραμμα 10: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.Α.Φ. για 12 ώρες έψησης και διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης της πρώτης ύλης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Στα διαγράμματα 11 φαίνεται η επίδραση του χρόνου έψησης της πρώτης ύλης στη δραστικότητα της παραγόμενης ασβέστου για τις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης.

Όπως φαίνεται από τη μελέτη των διαγραμμάτων, η επίδραση του παράγοντα αυτού είναι εμφανής και στις 3 θερμοκρασίες έψησης, όπου πιο δραστική είναι η άσβεστος μετά από 9 ώρες έψησης.

Τέλος, στα διαγράμματα 12 παρουσιάζεται η διακύμανση της ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της μελέτης ενυδάτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης μετά από χρονικό διάστημα 2, 3 και 5 min πραγματοποίησης του test, τόσο για 9 όσο και για 12 ώρες έψησης. Είναι χαρακτηριστικό πως για το χρονικό διάστημα των 9 ωρών έψησης σε 900°C θερμοκρασία έψησης παρουσιάζεται υψηλότερη τιμή της ανόδου της θερμοκρασίας, σε σχέση με την έψηση σε 850 και 950°C. Για το χρονικό διάστημα των 12 ωρών έψησης, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο με αυτό των 9 ωρών έψησης, μόνο που οι τιμές της ανόδου της θερμοκρασίας είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των 9 ωρών έψησης.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της μελέτης ενυδάτωσης του δείγματος Π.Α.Φ., φαίνεται ότι το προϊόν με τη μέγιστη δραστικότητα προκύπτει μετά από έψηση σε συνθήκες 900°C - 9 ώρες. Σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων που προηγήθηκε, στις συνθήκες αυτές παρατηρούνται μικρότερα ποσοστά Ca(OH)<sub>2</sub> σε σχέση με το δείγμα 900 °C και 12 ώρες έψησης. Παρόλ' αυτά η παραγόμενη ποσότητα Ca(OH)<sub>2</sub> είναι πιο δραστική σε σχέση με εκείνες που προκύπτουν μετά από υπερέψηση των πρώτων υλών (900°C - 12 ώρες έψησης και 950°C - 9 και 12 ώρες έψησης), όπου και παρουσιάζεται το λιγότερο δραστικό προϊόν.



Διαγράμματα 11: Καμπύλες ενυδάτωσης δείγματος Π.Α.Φ. σε διαφορετικούς χρόνους έψησης (9 και 12 ώρες) σε 850 °C (α), 900 °C (β) και 950 °C (γ)



Διαγράμματα 12: Καμπύλες ενυδάτωσης του δείγματος Π.Α.Φ. σε διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (850, 900 και 950 °C) και σε 2 min (α), 3 min (β) και 5 min (γ) χρόνος διάρκειας πραγμοτοποίησης της δοκιμής.

### 4.3 Σύγκριση δειγμάτων

Η μελέτη ενυδάτωσης των προϊόντων της έψησης των πρώτων υλών των τριών δειγμάτων έγινε με τον τρόπο που ορίζει το πρότυπο ASTM C110-02a.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 13, 15 και 17, κατά την 9ωρη έψηση των δειγμάτων, στα δείγματα Π.ΠΡ. και Π.Α.Φ. φαίνεται ότι οι μέγιστες τιμές ανόδου της θερμοκρασίας δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους όπως επίσης συμβαίνει και με τους χρόνους πραγματοποίησης της μελέτης, γεγονός που σημαίνει ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερη διαφοροποίηση στην περιεχόμενη ποσότητα CaO στο κάθε δείγμα. Το δείγμα Π.Α.Φ. συγκριτικά με το δείγμα Π.ΑΓ.Β. φαίνεται πως δίνει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τις τιμές της ανόδου της θερμοκρασίας κατά την χρονική περίοδο διεξαγωγής του πειράματος, όπως επίσης είναι εμφανές ότι το δείγμα Π.Α.Φ. δίνει μέγιστη τιμή ανόδου της θερμοκρασίας σε μικρότερους χρόνους σε σύγκριση με το δείγμα Π.ΑΓ.Β.

Στα διαγράμματα 14, 16 και 18 φαίνεται επίσης η διαφοροποίηση των προϊόντων της 12ωρης έψησης των πρώτων υλών των τριών δειγμάτων. Το δείγμα Π.ΠΡ. φαίνεται ότι δίνει αισθητά μεγαλύτερες τιμές ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη μελέτη δραστικότητας σε σύγκριση με τα δείγματα Π.Α.Φ. και Π.ΑΓ.Β. Αυτή η διαφοροποίηση πιθανόν να οφείλεται στα ελαφρώς υψηλότερα ποσοστά CaO στο δείγμα Π.ΠΡ., παρόλο που τα ποσοστά του περιεχόμενου CaO και στα 3 δείγματα έχουν παραπλήσιες τιμές και στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης των πρώτων υλών. Παρόλο που τα δείγματα Π.ΑΓ.Β. και Π.ΠΡ. έχουν, όπως φαίνεται από τους πίνακες της προηγούμενης ενότητας, ίδια ποσοστά CaO το δείγμα Π.ΑΓ.Β., το οποίο περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό MgO, φαίνεται να είναι πιο δραστικό σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, δίνοντας ελαφρά μεγαλύτερες τιμές ανόδου της θερμοκρασίας αλλά και μικρότερους χρόνους πραγματοποίησης της μελέτης από το δείγμα Π.Α.Φ. Επίσης, κατά την 12ωρη έψηση φαίνεται η επίδραση που έχει η υπερέψηση των αρχικών υλών και των τριών δειγμάτων στους χρόνους πραγματοποίησης της δοκιμής ενυδάτωσης. Φαίνεται λοιπόν ότι ο χρόνος που παρέρχεται ώστε τα δείγματα να φτάσουν τη μέγιστη θερμοκρασία ενυδάτωσης έχει αυξητική τάση όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία έψησης των πρώτων υλών. Εντύπωση κάνει ότι πιο έντονο είναι το φαινόμενο στα λιγότερο δραστικά προϊόντα (Π.ΑΓ.Β. και Π.Α.Φ.).



Διάγραμμα 13: Καμπύλες ενυδάτωσης των 3 δειγμάτων για 9 ώρες έψησης σε θερμοκρασία 850 °C.



Διάγραμμα 14: Καμπύλες ενυδάτωσης των 3 δειγμάτων για 12 ώρες έψησης σε θερμοκρασία 850 °C.



Διάγραμμα 15: Καμπύλες ενυδάτωσης των 3 δειγμάτων για 9 ώρες έψησης σε θερμοκρασία 900 °C.



Διάγραμμα 16: Καμπύλες ενυδάτωσης των 3 δειγμάτων για 12 ώρες έψησης σε θερμοκρασία 900 °C



Διάγραμμα 17: Καμπύλες ενυδάτωσης των 3 δειγμάτων για 9 ώρες έψησης σε θερμοκρασία 950 °C.



Διάγραμμα 18: Καμπύλες ενυδάτωσης των 3 δειγμάτων για 12 ώρες έψησης σε θερμοκρασία 950 °C. Σύμφωνα με τα παραπάνω και με το πρότυπο μελέτης δραστικότητας ασβέστου ASTM C110-02a, οι κονίες που παράγονται χαρακτηρίζονται ως προς τη δραστικότητά τους και για τις συγκεκριμένες συνθήκες παραγωγής τους (όπως αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο), όπως φαίνεται στον πίνακα 10.

Τα ποσοστά του βελίτη στις συνθήκες παραγωγής που αναφέρονται στις προηγούμενες παραγράφους και φαίνονται στον πίνακα 10, για το κάθε δείγμα, δεν διαφοροποιούνται πολύ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης των πρώτων υλών.

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	% C <sub>2</sub> S	ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ
П.ПР.	850 °C – 12 h (2,00 min – 57,56 °C)	8,2	Υψηλή
	900 °C – 12 h (2,50 min – 56,25 °C)	9,3	Υψηλή
П.А.Ф.	850 °C – 12 h (4,00 min – 42,24 °C)	17,9	Μέτρια
	900 °C – 12 h (4,50 min – 42,91 °C)	17,9	Μέτρια
П.АГ.В.	850 °C – 12 h (2,00 min – 44,32 °C)	13,6	Υψηλή
	900 °C – 9 h (5,00 min – 44,29 °C)	16,1	Μέτρια

Πίνακας 10: Χαρακτηρισμός κονιών προτεινόμενων συνθηκών παραγωγής.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, εξάγονται συμπεράσματα για την τεχνολογία παρασκευής υδραυλικών κονιών και τις επιμέρους ιδιότητες τους, με βάση την ανάλυση τόσο των πρώτων υλών όσο και των προϊόντων της έψησης των αρχικών δειγμάτων. Οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής των υδραυλικών κονιών, εξασφαλίζουν την παραγωγή δραστικότερων προϊόντων σε σχέση με τη χρησιμοποίηση συμβατικών έψησης.

Οι πρώτες ύλες των υπό εξέταση δειγμάτων εξετάσθηκαν ως προς την καταλληλότητά τους για παραγωγή υδραυλικών κονιών με παρατήρηση των λεπτών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο, με ορυκτολογικές αναλύσεις με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD), με χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων – X (XRF) και με ασβεστιμετρία απώλεια πύρωσης των πρώτων υλών.

Τα προϊόντα της έψησης των πρώτων υλών εξετάσθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ για τη διερεύνηση των ορυκτών φάσεων που δημιουργούνται μετά την έψηση και με τη μελέτη δραστικότητας υδραυλικών κονιών με τη μέθοδο ενυδάτωσης με περιστροφή.

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

 Ο θρυμματισμός της πρώτης ύλης γίνεται σχετικά εύκολα με αποτέλεσμα να μη χρειάζεται να δαπανηθεί μεγάλη ενέργεια ώστε να παραχθούν διάφορες κοκκομετρίες. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί μειώνεται το κόστος παραγωγής ικανοποιητικής κοκκομετρίας της πρώτης ύλης για τη δημιουργία της υδραυλικής ασβέστου. Αυτό έχει συνέπεια τη μείωση του κόστους παραγωγής του τελικού προϊόντος.
- Η δραστικότητα των παραγόμενων υδραυλικών κονιών επηρεάζεται από το ποσοστό του παραγόμενου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στο δείγμα.
- Οι ασβεστιτικές πρώτες ύλες από διαφορετικές περιοχές της Κρήτης που εξετάσθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, κρίνονται κατάλληλες για παραγωγή υδραυλικών κονιών διαφορετικού βαθμού υδραυλικότητας.
- Με βάση τη χημική ανάλυση των πρώτων υλών του κάθε δείγματος, υπολογίζεται ο δείκτης υδραυλικότητας (C.I.) για το κάθε δείγμα. Έτσι, για το δείγμα Π.Α.Φ., που προέρχεται από την περιοχή Αποκόρωνα Χανίων και που πρόκειται για μαργαϊκό ασβεστόλιθο και για το δείγμα Π.ΑΓ.Β., η προέλευση του οποίου είναι από τη νεογενή λεκάνη της περιοχής Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου και πρόκειται για υφαλογενή, βιοκλαστικό ασβεστόλιθο, η υδραυλική άσβεστος που προκύπτει από το κάθε δείγμα, χαρακτηρίζεται ως ισχυρής υδραυλικότητας (CI=1,09 και CI=0,99 αντίστοιχα). Η υδραυλική άσβεστος που προκύπτει από το δείγμα Π.ΠΡ., το οποίο προέρχεται από τη νεογενή λεκάνη της περιοχής Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου και πρόκειται για μαργαϊκό ασβεστος που προκύπτει από το δείγμα Π.ΠΡ., το οποίο προέρχεται από τη νεογενή λεκάνη της περιοχής Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου και πρόκειται για μάργα, χαρακτηρίζεται ως μέτριας δραστικότητας (CI=0,66).
- Τα ποσοστά της φάσης του πυριτικού διασβεστίου (C<sub>2</sub>S), η οποία σχηματίζεται κατά την έψηση των πρώτων υλών του κάθε δείγματος, παραπέμπουν σε υδραυλική άσβεστο υψηλής δραστικότητας για το δείγμα Π.ΑΓ.Β. (C<sub>2</sub>S=16,5%) και για το δείγμα Π.Α.Φ. (C<sub>2</sub>S=17,9%) και σε υδραυλική άσβεστο μεσαίας δραστικότητας για το δείγμα Π.ΠΡ. (C<sub>2</sub>S=10,9%).
- Η διαδικασία της αέριας σβέσης των προϊόντων έψησης ήταν πλήρης καθώς σε όλα τα δείγματα οι παραγόμενες ποσότητες οξειδίου του ασβεστίου (CaO) είχαν μετατραπεί σε πορτλανδίτη (Ca(OH)<sub>2</sub>).

 Οι βέλτιστες συνθήκες παραγωγής υδραυλικής ασβέστου, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της μελέτης δραστικότητας των προϊόντων της έψησης, καθορίστηκαν για κάθε δείγμα και καθορίζονται οι ίδιες και για τα 3 δείγματα, η έψηση για 12 ώρες χρονικής διάρκειας και σε θερμοκρασία 850°C. Ωστόσο, σε βιομηχανική κλίμακα, η κοκκομετρία της πρώτης ύλης είναι σαφώς μεγαλύτερη με αποτέλεσμα πιθανόν την απαίτηση μεγαλύτερων θερμοκρασιών αλλά και χρόνων έψησης της πρώτης ύλης. Συνεπώς, η έψηση σε θερμοκρασία 900°C για 9 ώρες για το δείγματα Π.ΠΡ. και Π.Α.Φ., δεν είναι απαγορευτικές. Αντιθέτως, ίσως οι τελευταίες αυτές συνθήκες έψησης να δίνουν δραστικότερα προϊόντα από αυτά που θεωρούνται τα βέλτιστα, όπως αυτά προκύπτουν από την εργαστηριακή μελέτη.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βούκαλης Ι. (2004): «Αξιολόγηση διατομιτικών γαιών και μαργών περιοχών Ηρακλείου και Ρεθύμνης για Παρασκευή υδραυλικής ασβέστου», Χανιά.
- Κωστάκης, Γ. (1991): «Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών». Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- 3. Λεγάκις (1997).
- Μαρκόπουλος Θ., Ρεπούσκου Ε., Ροτόντο Π., Τριανταφύλλου Γ., Αποστολάκη Χ. (2004): «Σύνθεση και ποιοτικός έλεγχος δομικών κονιαμάτων από ασβεστολιθικές πρώτες ύλες της Κρήτης», Χανιά.
- Μαρκόπουλος Θ. & Περδικάτσης Β. (2003) «Ειδικά κονιάματα σκυροδέματα με «φυσικό τσιμέντο». 14° Συνέδριο Σκυροδέματος. Βιβλίο Εισηγήσεων Τόμος β', 67-77.
- Νικολάου Α. (1999): «Εκμετάλλευση μαρμαροφόρων κοιτασμάτων: Μέθοδος εκμετάλλευσης και τεχνοοικονομική ανάλυση δολομιτικού μαρμαροφόρου κοιτάσματος, του νομού Βοιωτίας». Διπλωματική εργασία, Χανιά.
- Τριανταφύλλου Γ. (2000): «Αξιολόγηση ασβεστολίθων της περιοχής Άρτας για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου», Διπλωματική εργασία, Χανιά.
- Τριανταφύλλου Γ. (2003): «Επίδραση του μεγέθους του κρυστάλλου και του πορώδους ανθρακικών πετρωμάτν στις ιδιότητες της παραγόμενης ασβέστου», Μεταπτυχιακή διατριβή, Χανιά
- Τριανταφύλλου Γ. (2003): «Υδραυλική άσβεστος και ποζολανικά παράγωγα». Μεταπτυχιακή εργασία, Χανιά.
- 10. Τριανταφύλλου Γ., Μανούτσογλου Ε. (2004): «Η συμβολή της ασβέστου στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών επιπτώσεων», Χανιά.
- 11. Τσίμας Σ. (2001): «Δομικά Υλικά», ΕΜΠ, Αθήνα.
- 12. Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ. (2004): «Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου»,ΕΜΠ, Αθήνα.
- 13. Χρηστίδης Γ. (1999): «Κοιτασματολογία ΙΙ (Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα)». Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

- 14. BONNEAU, M., JONKERS, H. A., MEULENKAMP, J. E., 1984. Geological Map of Greece, Timbakion Sheet. Scale 1:50.000, institute of Geology and Mineral Exploration, Athens.
- 15. Callebaut K., Elsen J., Balen K., Viaene W. 2001. Nineteenth century restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement? Cement and Concrete Research 31: pp. 397-403.
- 16. Jost K., Seydel R., vonLampe F., Stark J., Mielke I. (1984): «Silikattechnik», Verlag für Bauwesen, Berlin.
- 17.Lea F. (1976): «The Chemistry of Cement and Concrete» London: Edward Arnold.
- MANUTSOGLU E., JACOBSHAGEN V., SPYRIDONOS E. & SKALA W. (1999): Geologische 3D-Modellierung der Plattenkalk-Gruppe West-Kretas. – Mathem. Geol., vol. 4, 73-79.
- Oates J.A.H. 1998. Lime and Limestone Chemistry and Technology, production and Uses, Weinem, Germany, Wiley – VCH, 1- 10pp, 455pp.
- 20. Odler I. (2000): «Special Inorganic Cements», E & FN Spon, London.
- 21. Pettijohn F.J. (1957): «Sedimentary Rocks», Harper & Brothers, New York, p.410
- Phillips B. & Muan A.J. 1959. CaO SiO<sub>2</sub> System. J. Am. Ceramic Society, vol 42, [9], pp. 114.
- 23. Stark J., Müller A., Schrader R., Rumpler K. R. (1980) : «Contributions to active belite cement», Silikattechnik, Verlag für Bauwesen, Berlin.
- 24. Stark J., Müller A., Schrader R., Rumpler K. R. (1981) : «Existense Conditions of Hydraulically Active Belite», Bauverlag GmbH, Wiesebaden, Germany.
- 25. Wenderhorst, 1975: «Δομικά Υλικά»

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

#### ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ SLAKING TESTS

#### 1. <u>ΔΕΙΓΜΑ ΑΓ. ΒΑΡΒΑΡΑ</u>

#### Πίνακας 1

#### ΓΡΗΓΟΡΗ ΨΥΞΗ – 9Η ΕΨΗΣΗΣ

	<u>850 °C</u>	<u>900 °C</u>	<u>950 °C</u>
time (min)	temp (°C)		
0,00	28,47	30,65	30,52
0,16	31,95	33,82	33,16
0,33	35,04	35,29	33,96
0,50	38,79	36,99	34,77
1,00	42,18	42,76	38,29
1,50	42,66	43,76	41,27
2,00	42,81	44,04	42,30
2,50	42,87	44,14	42,75
3,00	42,88	44,19	43,03
3,50	42,89	44,23	43,24
4,00	42,89	44,28	43,41
4,50	42,88	44,27	43,56
5,00	42,91	44,29	43,65
5,50	42,89	44,27	43,72
6,00	42,89	44,24	43,75
6,50	42,88	44,24	43,78
7,00	42,87	44,24	43,78
7,50	42,87	44,22	43,78
8,00	42,85	44,21	43,77
8,50	42,85	44,21	43,77
9,00	42,82	44,20	43,77
9,50	42,81	44,19	43,77
10,00	42,83	44,19	43,77
10,50	42,82	44,18	43,76
11,00	42,81	44,19	43,75

	ΓΡΗΓΟΡΗ ΨΥΞΗ	– 12Η ΕΨΗΣΗΣ	
	<u>850 °C</u>	<u>900 °C</u>	<u>950 °C</u>
time (min)	temp (°C)		
0,00	30,00	29,93	30,27
0,16	38,73	33,34	33,59
0,33	41,19	34,79	34,41
0,50	42,74	36,82	35,41
1,00	44,00	42,25	39,26
1,50	44,26	43,24	42,19
2,00	44,32	43,56	43,00
2,50	44,32	43,73	43,24
3,00	44,32	43,80	43,33
3,50	44,31	43,86	43,40
4,00	44,29	43,89	43,43
4,50	44,27	43,89	43,43
5,00	44,26	43,88	43,43
5,50	44,24	43,89	43,43
6,00	44,26	43,87	43,44
6,50	44,23	43,84	43,43
7,00	44,22	43,84	43,42
7,50	44,20	43,83	43,41
8,00	44,19	43,83	43,41
8,50	44,19	43,81	43,40
9,00	44,19	43,80	43,39
9,50	44,18	43,79	43,40
10,00	44,18	43,79	43,39
10,50	44,19	43,78	43,38
11,00	44,18	43,77	43,37

#### 2. ΔΕΙΓΜΑ ΠΡΙΝΙΑΣ

	ΓΡΗΓΟΡΗ ΨΥΞΙ	ΨΥΞΗ – 9Η ΕΨΗΣΗΣ		
	<u>850 °C</u>	<u>900 °C</u>	<u>950 °C</u>	
time (min)	temp (°C)			
0,00	16,77	19,01	19,74	
0,16	29,63	30,70	31,54	
0,33	36,20	33,49	34,87	
0,50	41,69	37,56	37,52	
1,00	48,72	46,27	45,56	
1,50	49,67	49,70	49,61	
2,00	49,78	50,54	50,84	
2,50	49,78	50,82	51,30	
3,00	49,77	50,97	51,49	
3,50	49,73	51,04	51,58	
4,00	49,71	51,06	51,60	
4,50	49,69	51,09	51,62	
5,00	49,64	51,08	51,60	
5,50	49,61	51,07	51,57	
6,00	49,61	51,06	51,55	
6,50	49,59	51,05	51,53	
7,00	49,52	51,04	51,52	
7,50	49,51	51,03	51,51	
8,00	49,50	51,04	51,49	
8,50	49,49	51,02	51,48	
9,00	49,45	51,01	51,49	
9,50	49,45	51,00	51,45	
10,00	49,41	50,99	51,44	
10,50	49,40	50,98	51,42	

	ΓΡΗΓΟΡΗ ΨΥΞΗ	ΈΗ – 12Η ΕΨΗΣΗΣ	
	<u>850 °C</u>	<u>900 °C</u>	<u>950 °C</u>
time (min)	temp (°C)		
0,00	22,47	22,82	22,97
0,16	36,61	34,01	32,01
0,33	45,07	38,86	35,32
0,50	51,29	44,08	38,88
1,00	56,99	54,25	48,95
1,50	57,51	56,04	52,40
2,00	57,56	56,25	53,00
2,50	57,52	56,28	53,14
3,00	57,45	56,23	53,17
3,50	57,38	56,19	53,16
4,00	57,29	56,13	53,13
4,50	57,24	56,07	53,10
5,00	57,18	56,02	53,07
5,50	57,17	56,00	53,05
6,00	57,13	55,95	53,02
6,50	57,08	55,91	52,99
7,00	57,04	55,89	52,97
7,50	57,02	55,87	52,96
8,00	56,99	55,86	52,94
8,50	56,96	55,84	52,92
9,00	56,93	55,82	52,90
9,50	56,88	55,79	52,88
10,00	56,88	55,78	52,87
10,50	56,87	55,76	52,85
11,00	56,83	55,74	52,83

### 3. ΔΕΙΓΜΑ ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ- ΑΓ. ΦΑΝΟΥΡΙΟΣ

	ΓΡΗΓΟΡΗ ΨΥΞΙ	ΓΟΡΗ ΨΥΞΗ – 9Η ΕΨΗΣΗΣ		
	<u>850 °C</u>	<u>900 °C</u>	<u>950 °C</u>	
time (min)	temp (°C)			
0,00	17,54	17,50	17,9	
0,16	28,98	26,61	26,12	
0,33	33,41	29,65	29,16	
0,50	37,19	32,04	32,11	
1,00	43,60	39,05	40,54	
1,50	45,77	42,47	44,45	
2,00	46,60	43,88	45,88	
2,50	47,11	44,59	46,47	
3,00	47,26	44,92	46,71	
3,50	47,37	45,10	46,79	
4,00	47,42	45,21	46,83	
4,50	47,44	45,26	46,83	
5,00	47,46	45,27	46,82	
5,50	47,50	45,28	46,82	
6,00	47,47	45,28	46,77	
6,50	47,50	45,27	46,76	
7,00	47,50	45,27	46,74	
7,50	47,49	45,24	46,73	
8,00	47,48	45,23	46,69	
8,50	47,47	45,21	46,68	
9,00	47,46	45,20	46,67	
9,50	47,45	45,17	46,64	
10,00	47,45	45,16	46,63	
10,50	47,44	45,15	46,63	
11,00	47,43	45,15	46,61	

	ΓΡΗΓΟΡΗ ΨΥΞΗ	– 12Η ΕΨΗΣΗΣ	
	<u>850 °C</u>	<u>900 °C</u>	<u>950 °C</u>
time (min)	temp (°C)		
0,00	18,22	18,01	19,22
0,16	27,42	27,75	28,18
0,33	30,70	31,28	29,77
0,50	33,03	33,55	31,42
1,00	38,67	38,19	33,80
1,50	40,76	40,65	36,08
2,00	41,55	41,76	37,88
2,50	41,93	42,32	39,10
3,00	42,11	42,66	40,02
3,50	42,21	42,83	40,64
4,00	42,24	42,90	41,12
4,50	42,23	42,91	41,49
5,00	42,18	42,88	41,79
5,50	42,13	42,87	42,02
6,00	42,09	42,84	42,20
6,50	42,04	42,79	42,33
7,00	41,97	42,76	42,44
7,50	41,95	42,73	42,54
8,00	41,93	42,72	42,64
8,50	41,91	42,73	42,69
9,00	41,88	42,70	42,75
9,50	41,87	42,71	42,80
10,00	41,87	42,71	42,84
10,50	41,87	42,71	42,89
11,00	41,86	42,70	42,91

## **ПАРАРТНМА 2**

#### **SLAKING RATE TEST**

# Statutionum STP 209-1 Standard Test Procedures Manual Section: MISC CHEMICAL FOR CONSTRUCTION 1. Scope 1. Scope 1.1. Description of Test This method provides an indication of the performance of pulverized quicklime in terms of its slaking characteristics. 1.2. Application of Test

This test is used to determine temperature rise in three (3) minutes as well as total temperature rise to complete slaking reaction which provides a measure of the available lime content of the sample. This test is also used to determine total slaking period which provides a measure of the over-all degree of reactivity of the material.

#### 1.3. Additional Testing Required

Should the test results indicate that the temperature rise at the end of three (3) minutes is less than  $40^{\circ}$  C and that the total slaking period is longer than ten (10) minutes, then the sample should be sent to the Saskatchewan Research Council in Saskatoon for chemical analysis. The subsequent chemical analysis test result is used to determine whether or not the material meets the Specification for Manufactured Materials SMM 402-1 Pulverized Quicklime.

#### 2. <u>APPARATUS AND MATERIALS</u>

#### 2.1. Equipment

Mechanical stirrer capable of 400  $\pm$  50 rpm and fitted with a special stainless steel stirring rod as shown.

Modified Dewar Flask - 665 ml, fitted with special rubber gasket covers.

Thermometers - dial type, 0 to 100° C range in 1° increments.

Weight scale.

Sieve - 3.35 mm (No. 6).

Date: 1992 05 20

Page 1 of 5

		Standard Test Procee	lures Manual	STP 209-1
M	n: IISC CHE	MICALS FOR CONSTRUCTION	SLAKING RATE OF PUI	LVERIZED QUICKLIME
		Ring stand apparatus as shown.		
		Stopwatch or suitable timing device	<u>).</u>	
3.	PROC	<u>EDURE</u>		
	3.1.	Sample Preparation		
		Thoroughly mix the sample to be te	sted.	
		Prepare 100 g sample of quicklim prevent sample deterioration.	e to pass the 3.35 mm sieve a	s rapidly as possible to
		Place the prepared sample in an air before testing.	tight container and allow to co	me to room temperature
	3.2.	Test Procedure		
		Adjust the temperature of about 500	) ml of distilled water to 25° C.	
		Add 400 ml of this water to the Dev	var Flask.	
		Set the mechanical stirrer with the s	tirring rod in the flask revolvin	g at $400\pm50$ rpm.
		The temperature of the water in the	flask must remain at $25^{\circ} C \pm 0$ .	5° C.
		Weigh out 100 g of the prepared sa	mple of quicklime.	
		Add the quicklime to the water in the	ne flask without delay.	
		Start timer. This marks the start of	the lime slaking period.	
		Place the rubber gasket covers in pl	ace immediately.	
		Record temperature readings at 30 s	second intervals.	
		Continue readings until less than consecutive readings.	0.5° C temperature change is	noted in each of three
		The time at which the first of three lime slaking period.	e consecutive readings was tak	en marks the end of the
Pa	ver 2 of	5		Date: 1992.05.20
1 a	50. 2 01	~		1940, 1992 09 20

		Standard Test Procee	dures Manual	STP 209-1
2	MISC CHI	EMICAL FOR CONSTRUCTION	SLAKING RATE OF PULVERIZED	QUICKLIME
4	4. <u>RESU</u>	LTS AND CALCULATIONS		
	4.1.	Calculations		
		The total slaking period is the di consecutive readings were taken (i of the slaking test (ie stopwatch tim	fference between the time at which the first e stopwatch time = x seconds) and the time of $ne = 0$ seconds).	st of three of the start
		The final temperature is that wh consecutive readings were taken.	at was noted at the time at which the firs	t of three
		The total temperature rise is the presumeably $25 \pm 0.5^{\circ}$ C).	final temperature minus the initial temperature	erature (ie
		The temperature rise in three (3) m initial temperature (ie presumeably	inutes is the temperature at three (3) minutes $25 \pm 0.5^{\circ}$ C).	minus the
	4.2.	Reporting Results		
		Total slaking period is reported in 1	ninutes.	
		Total temperature rise is reported in	n degrees celsius.	
		Temperature rise in three (3) minut	es is reported in degrees celsius.	
5	5. <u>ADDI</u>	TIONAL INFORMATION		
	5.1.	Equipment Setup		
		The apparatus consists of a covere- thermometer. The quicklime chang stainless steel rod, the end of whi reaction container. The vacuum re two circular pieces of gasket rubb- provided with a single radial slot second piece has a similar slot plue two cover pieces are in place, the si- upper piece with the thermometer s	d reaction container fitted with a mechanical ge shall be stirred with a mechanical stirrer fit ch is formed into a loop to follow the cont action flask shall be provided with a cover co er sheet, approximately 3 mm thick. The fir that slides over the stirring rod and thermom s a hole to provide for the dial thermometer. lot on the lower piece is at right angles to the tem extending through the lower slot.	stirrer and ted with a our of the nsisting of st piece is leter. The When the slot on the
	5.2.	<u>Reference</u>		
		ASTM C-110		
]	Date: 1992 05	5 20	Page: 3 of	5



	Test Procedure	es Manual	STP 209-1
MISC CHEMICAL FOR CON	STRUCTION	eer: SLAKING RATE OF PUI	VERIZED QUICKLIM
LIM	IE SLAKING RA	TE TEST	
Time / min Temperat	ure	Time / min	Temperature
0	-	5.5	
0.5	_	6.0	
1.0	-	6.5	
1.5	-	7.0	
2.0	_	7.5	
* 2.0	-	8.0	
3.0		8.5 0.0	
4.0		9.5	
4.5	_	10.0	
5.0	_	10.5	
LIME REACTIVITY	CRI	TERIA	ACTION
	TEMP INCREASE	OF 40°C IN 3 MINUTES	NONE REQUIRED
HIGH	TOTAL SLAKING	PERIOD IS LESS THAN	MATERIAL DEEMED
	TEN MINUTES		ACCEPTABLE
	TEMPINCREASE	OF 40%C IN 3 TO 6	SEND SAMPLE TO
MEDIUM	MINUTES		SRC FOR CHEMICAL
	TOTAL SLAKING	PERIOD IS BETWEEN	ANALYSIS
	10 - 20 MINUTES		
	TEMP INCREASE	OF 40°C IN 6 MINUTES	SEND SAMPLE TO
LOW	OR MORE		SRC FOR CHEMICAL
	TOTAL SLAKING	PERIOD IS MORE	ANALYSIS
	THAN 20 MINUTE	S	
	I		1
		TOTAL CO.	
TEMPERATU	JRE RISE IN 3 MINU	JTES	
TEMPERATU TC	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD	
TEMPERATU TC Marks	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TC Marks	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TC	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TO MARKS	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TO MARKS	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TO	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TO	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TO	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES	
TEMPERATU TO	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU TO	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU T(	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES RIOD TURE	
TEMPERATU T( MARKS	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES RIOD TURE	Page: 5 of 5
TEMPERATU T( :MARKS	JRE RISE IN 3 MINU DTAL SLAKING PEI TOTAL TEMPERAT FIGURE 209 -	JTES RIOD TURE	Page: 5 of 5