



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
**Εθνικών και Καποδιστριακών**  
**Πανεπιστήμιον Αθηνών**  
—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

### **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Προσθήκη βαρύτη, κρυολίθου ή φθορίτη στην φαρίνα κλίνκερ με σκοπό την μείωση της θερμοκρασίας έψησης και του αποτυπώματος άνθρακα.



**ΤΕΤΣΙΚΑ ΣΤΥΛΙΑΝΗ ΑΘΗΝΑ**

**ΑΘΗΝΑ 2022**

Επιβλέπων Καθηγητής  
**Μιχαήλ Σταματάκης**

Εταιρεία - Υπεύθυνος  
**ΤΙΤΑΝ Α.Ε.**

**Γιαννακόπουλος**  
**Ιωάννης**

Copyright © Στυλιανή Αθηνά Τέτσικα, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το πρόγραμμα δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σημαντικός αρωγός της προσπάθειας αυτής αποτέλεσε ο Υπεύθυνος Καθηγητής μου, **Σταματάκης Μιχαήλ**, όπου οι συμβουλές και οι καθοδηγήσεις του φάνηκαν ιδιαίτερα πολύτιμες για την συγγραφή ετούτης της εργασίας, Πρόκειται για έναν εξαιρετικό δάσκαλο, τον οποίο σέβομαι και εκτιμώ βαθύτατα και μια μοναδική προσωπικότητα που χάρηκα πολύ που γνώρισα κατά την διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας, στο Τμήμα Γεωλογίας. Χωρίς εκείνον δεν θα μπορούσα να τα είχα καταφέρει. Για όλα αυτά ένα τεράστιο **Ευχαριστώ**.

Ακολούθως ένα μεγάλο **Ευχαριστώ** για τον Όμιλο TITAN A.E, για την ευχάριστη και διδακτική συνεργασία μας. Ο Όμιλος TITAN A.E. διέθεσε τα υπό μελέτη γεωλογικά δείγματα και έπειτα από συζήτηση με τον Υπεύθυνο Καθηγητή αποφασίστηκε η από κοινού μελέτη αυτής της εργασίας. Ακόμα ένα **Ευχαριστώ** στη Δ.Ε.Π. (Διεύθυνση Έρευνας & Ποιότητας) του Ομίλου, όπου στεγάζεται στο Εργοστάσιο TITAN Καμαρίου, Βοιωτίας, στο Αναλυτικό Εργαστήριο της οποίας, διεξήχθησαν όλες οι αναλύσεις και τεχνικές δοκιμές που χρειάστηκαν να διεκπεραιωθούν .

Ξεχωριστά θα ήθελα να **Ευχαριστήσω** την κα **Ίσσαρη Κατερίνα**, μέλος της Δ.Ε.Π. και προϊσταμένη των χημικών αναλυτριών για την εξαιρετική συνεργασία και την συμβολή της, καθώς και τον κύριο **Γιαννακόπουλο Γιάννη**, Manager of Commercial Decarbonization, που κατηύθυνε την θεματολογία και δέχθηκε με χαρά να αναλάβω συνεργατικά με την εταιρεία την μελέτη της εργασίας αυτής.

Ένα ξεχωριστό Ευχαριστώ στις χημικές αναλύτριες Δ.Ε.Π. κυρία Κιζιρίδη Αθηνά και κυρία Ιωάννα Ζάννα για τις καθοδηγήσεις τους και το ευχάριστο, φιλικό περιβάλλον που μου έχουν χαρίσει όλο αυτόν τον καιρό.

Σημαντική η βοήθεια της κυρίας **Ναούμη Χριστίνας**, επίσης μέλος της Δ.Ε.Π., που χωρίς την βοήθεια αυτής δεν θα είχαν πραγματοποιηθεί οι ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων.

Την βοήθειά του πρόσφερε επίσης ο κύριος Κουτσοδόντης Κώστας, μέλος της Δ.Ε.Π. και πολύ καλός φίλος.

Για τις εύστοχες παρατηρήσεις του και τη διάθεσή του να καλύψει προβληματισμούς και απορίες μου, ένα ευχαριστώ στον Προϊστάμενο Ποιοτικού Ελέγχου Καμαρίου, κύριο Αντίοχο Στέλιο.

*Μέχρι εδώ δεν θα τα είχα καταφέρει χωρίς την κυρία Κατερίνα Ξυνού, Γεωλόγο και Προϊσταμένη Αναλυτικού Εργαστηρίου Ποιοτικού Ελέγχου Καμαρίου, πολύτιμη φίλη και δασκάλα. Ένα μεγάλο ευχαριστώ που με συνόδευσε σε αυτό το ταξίδι.*

*Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Μελέτη Μακρή, μέλος του Ποιοτικού Ελέγχου Καμαρίου. Ένας πολύτιμος συνεργάτης που χρειάζεται ο καθένας μας στα δύσκολα.*

*Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ματθαίου Βασιλική, μέλος του Ποιοτικού Ελέγχου για την στήριξή της, την φιλία της και τα boost αυτοπεποίθησης που μου χάρισε. Ένας καταπληκτικός άνθρωπος και μια επαγγελματίας.*

*Ένα τεράστιο ευχαριστώ στον κύριο Τσουμελέα Χρήστο, Προϊστάμενο Κλιβάνων και τον κύριο Χατζηλέρη Κώστα, μέλος του Πάνελ, για τα safety walks στο χώρο του Εργοστασίου. Οι γνώσεις τους και οι απαντήσεις τους στα ερωτήματά μου, με έκαναν να αγαπήσω τον χώρο.*

*Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την στήριξή τους και την οικογένεια μου για όλα τα εφόδια και την ώθηση που μου έδωσαν.*

*Σας Ευχαριστώ από Καρδιάς,*

# Π Ε Ρ Ι Ο Χ Ο Μ Ε Ν Α

## Ευχαριστίες

## Περίληψη

### Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

#### 1.1 Σκοπιμότητα & Στόχοι

### Κεφάλαιο 2: Ανάλυση της παραγωγικής διαδικασίας του κλίνκερ

#### 2.1 Δείκτης Κορεσμού Ασβεστίου - Lime Saturation Factor (*LSF*)

#### 2.2 Δείκτης Πυριτίου - Silica Modulus (*SM-SR*)

#### 2.3 Δείκτης Αργιλίου - Alumina Modulus (*AM-AR*)

#### 2.4 Από την εξόρυξη στην παραγωγή

##### 2.4.1 Εξόρυξη Α' Υλών

##### 2.4.2 Θραύση Α' Υλών - Επιλογή Θραυστήρα

##### 2.4.3 Προ - Ομοιογένεια & Σιλό Α' Υλών

##### 2.4.4 Μύλοι Άλεσης Χώματος (MX)

##### 2.4.5 Σύστημα Διαχωριστή

##### 2.4.6 Προθερμαντής

##### 2.4.7 Ασβεστοποιητής

##### 2.4.8 Περιστροφικός Κλίβανος - Έψηση

##### 2.4.9 Ψύκτης Κλίνκερ

#### 2.5 Φάσεις Κλίνκερ

##### 2.5.1 C<sub>3</sub>S - Alite Phase

##### 2.5.2 C<sub>2</sub>S - Bellite Phase

##### 2.5.3 C<sub>3</sub>A - Calcium Aluminate Phase

##### 2.5.4 C<sub>4</sub>AF - Brownmillerite / Calcium Aluminoferrite Phase



## **Κεφάλαιο 3: Βιομηχανία Τσιμέντου – Απότυπωμα Άνθρακα & Εκπομπές**

3.1 Ο ρόλος της βιομηχανίας τσιμέντου στην παραγωγή εκπομπών

3.2 Είδη Εκπομπών

3.2.1 Εκπομπές CO<sub>2</sub>

3.2.2 Εκπομπές CO

3.2.3 Εκπομπές NO<sub>x</sub>

3.2.4 Εκπομπές SO<sub>x</sub>

3.3 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

3.3.1 Τρύπα της Στιβάδας του Οζοντος

3.3.2 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

3.3.3 Αιθαλομίχλη & Φωτοχημικό Νέφος

3.3.4 Όξινη Βροχή

3.4 Νομοθετικά Πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την Προστασία του Περιβάλλοντος

3.4.1 Συνθήκη της Βιέννης – Συνθήκη Πλαίσιο (Vienna Convention on the Law of Treaties)

3.4.2 Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (Montreal Protocol)

3.4.3 Συμφωνία του Παρισιού (L'accord de Paris)

3.4.4 Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία (European Green Deal)

3.5 Περιβαλλοντική και Κοινωνική Ευθύνη Τσιμεντοβιομηχανίας

3.6 Φυσικά (Συμβατικά) & Εναλλακτικά Καύσιμα

3.6.1. RDF (Refuse Derived Fuel)

3.6.2 ASF (Alternative Solid Fuel)

3.6.3 PET COKE (Petroleum Coke)

3.6.4 FLEXICOKE (Bed coke, Coke fines, Wet coke)

3.6.5 Μαζούτ

3.6.6 Coal



## **Κεφάλαιο 4: Βαρύτης - BaSO<sub>4</sub>**

- 4.1 Περιοχή Προέλευσης Δείγματος - Γεωλογική Ιστορία Νήσου Μήλου
- 4.2 Αργυρούχο μετάλλευμα βαρυτίνης και βαρύτου
- 4.3 Ιδιότητες Βαρύτη
- 4.4 Χρήση Βαρύτη στην Παγκόσμια Βιομηχανία
  - 4.4.1 Χρήση Βαρύτη ως Συσταστικό στο Ρευστό Διάτρησης των Πετρελαϊκών Γεωτρήσεων
  - 4.4.2 Χρήση Βαρύτη ως Συσταστικό στη Βιομηχανία Χρωμάτων, Πλαστικών και Χάρτου
  - 4.4.3 Χρήση Βαρύτη στην Βιομηχανία Καουτσούκ & Ελαστικών
  - 4.4.4 Χρήση Βαρύτη στην Βιομηχανία Φαρμάκων & Καλλυντικών
  - 4.4.5 Χρήση Βαρύτη στα Κεραμικά και στην Βιομηχανία Γυαλιού
- 4.5 Παγκόσμια Παραγωγή Βαρύτη & Οικονομία
- 4.6 Χρήση Βαρύτη στην παραγωγή Κλίνκερ - Σχέση με την έψηση

## **Κεφάλαιο 5: Φθορίτης - CaF<sub>2</sub>**

- 5.1 SO.RI.CO.M LTD
- 5.2 Γεωλογική Ιστορία Περιοχής Lazio
- 5.3 Ιδιότητες Φθορίτη
- 5.4 Χρήση Φθορίτη στην Παγκόσμια Βιομηχανία
  - 5.4.1 Χρήση του Φθορίτη στην Βιομηχανία Φαρμάκων και Χημικών Προϊόντων
  - 5.4.2 Οδοντιατρική Φροντίδα
  - 5.4.3 Φαρμακευτικά Σκευάσματα
  - 5.4.4 Προωθητικά Αέρια & Ψυκτικά
  - 5.4.5 Αγροχημικά Προϊόντα
  - 5.4.6 Φθόριο (Αέριο)
  - 5.4.7 Χρήση HF ως καταλύτη στην Παραγωγή Καυσίμων Υψηλών Οκτανίων
  - 5.4.8 Χρήση F στην Μεταλλουργία
- 5.5 Παγκόσμια Παραγωγή Φθορίτη & Οικονομία
- 5.6 Χρήση Φθορίτη στην Παραγωγή Κλίνκερ - Σχέση με την έψηση



## **Κεφάλαιο 6: Κρυόλιθος- $\text{Na}_3\text{AlF}_6$**

### 6.1 Γεωλογία της Περιοχής Ivittut

#### 6.1.1 Ιστορία της Περιοχής Ivittut

### 6.2 Ιδιότητες Κρυόλιθος

### 6.3 Χρήση Κρυόλιθου για την Ανάκτηση Αλουμινίου - Διαδικασία Hall - Héroult

### 6.4 Χρήση Κρυολίθου στην Πσραγωγή Κλίνκερ

## **Κεφάλαιο 7: Μεθοδολογία - Πειραματική Διαδικασία**

### 7.1 Απώλεια Πύρωσης -Loss of Ignition

### 7.2 Φασματοσκοπία με Φθορισμό Ακτίνων X (XRF)

### 7.3 Περιθλασιμετρία Ακτινών X (XRD)

### 7.4 E5 Panalytical (Epsilon 5)

### 7.5 Μέθοδος προσδιορισμού ελευθέρως ασβέστου και εψησιμότητας

### 7.6 TGA

## **Κεφάλαιο 8: Αποτελέσματα Αναλύσεων - Σχολιασμός**

### 8.1 Απώλεια Πύρωσης -Loss of Ignition

### 8.2 Φασματοσκοπία με Φθορισμό Ακτίνων X (XRF)

### 8.3 Περιθλασιμετρία Ακτινών X (XRD)

### 8.4 E5 (Epsilon 5)

### 8.5 Μέθοδος προσδιορισμού ελευθέρως ασβέστου και εψησιμότητας

### 8.6 TGA

## **Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα και Προτάσεις**

### 9.1 Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων

### 9.2 Χρήση Εναλλακτικών Υλών (Supplementary Cementitious Materials) για παραγωγή Τσιμέντων Χαμηλής Ενέργειας και Εκπομπών σε $\text{CO}_2$

### 9.3 Τεχνητές Ποζολάνες

#### 9.3.1 Ιπτάμενη Τέφρα – Fly Ash

#### 9.3.2 Κοκκοποιημένη Σκωρία Υψικαμίνου ή Τσιμένο Σκωρίας – Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) or Slag Cement

#### 9.3.3 Πυριτική Παιπάλη / Silica Fume





## 9.4 Φυσικές Ποζολάνες

### 9.4.1 Calcined Clays

#### 9.4.1.1 Μετακαολίνη

## 9.5 Χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Έξυπνων Μεθόδων

### 9.5.1 Concentrated Solar Power

### 9.5.2 CEMBUREAU - European Cement Association

### 9.5.3 Carbon Capture & Storage

#### 9.5.3.1 Calcium Looping

#### 9.5.3.2 MEA Absorption

## 9.6 Επίλογος

## **Βιβλιογραφία**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία περιγράφονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα μίας σειράς αναλύσεων και πειραμάτων με στόχο την μείωση της εησιμότητας και κατ'επέκταση της χορήγησης καυσίμων στον περιστροφικό κλίβανο, για την παραγωγή κλίνκερ. Προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος αυτός κρίθηκε θεμιτή η ξεχωριστή προσθήκη 3 ορυκτών, βαρύτη, φθορίτη ή κρυσθίθου, υπό συγκεκριμένα ποσοστά στη φαρίνα, με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας έψησης (burnability, BI). Η εργασία κάνει αναφορά επίσης, στους ατμοσφαιρικούς ρύπους που παράγονται κατά την διαδικασία καύσης, τα φαινόμενα ρύπανσης που αυτοί σχετίζονται καθώς και τα Νομοθετικά Πλαίσια που ισχύουν για τον περιορισμό τους. Αναλύονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά κάθε ορυκτού καθώς και οι χρήσεις τους εντός και εκτός της Τσιμεντοβιομηχανίας. Για τον έλεγχο της καταλληλότητας τους ως ευτηκτικά μέσα (fluxes), χρειάστηκε να πραγματοποιηθούν υγροχημικές αναλύσεις BI (Burnability Index) καθώς και ενόργανες μετρήσεις μέσω των XRD (X-Ray Diffraction Power), XRF (X-Ray Fluorescence), E5 (Epsilon 5), TGA (Thermogravimetric Analysis). Στην συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων και η αξιολόγησή τους. Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται συμπεράσματα και προτάσεις, καινοτόμες ιδέες και πρωτότυπες τεχνολογίες, που αποσκοπούν στη μείωση των εκπομπών και κατ' επέκταση του αποτυπώματος άνθρακα (carbon footprint) που επηρεάζει δυσμενώς το περιβάλλον και αποτελεί κύριο παράγοντα προβληματισμού για τις βιομηχανίες τσιμέντου.

## ABSTRACT

In the present work, the results of a series of analyzes and experiments are described and evaluated with the aim of reducing the burnability and consequently the supply of fuel to the rotary kiln, for the production of clinker. In order to achieve this goal, the separate addition of 3 minerals, barite, fluorite, or cryolite, in specific percentages to the raw meal, was considered legitimate, in order to reduce the burning temperature (burnability, BI). The work also refers to the air pollutants produced during the combustion process, the pollution phenomena that are related to them as well as the Legislative Frameworks that apply to their reduction. The properties and characteristics of each mineral are analyzed as well as their uses inside and outside the Cement Industry. In order to check their suitability as fluxes, it was necessary to perform BI (Burnability Index) hydrochemical analyzes as well as instrumental measurements through XRD (X-Ray Diffraction Power), XRF (X-Ray Fluorescence), E5 (Epsilon 5), TGA (Thermogravimetric Analysis).

Then follow the results of the analyzes and their evaluation. The last chapter presents conclusions and proposals, innovative ideas, and innovative technologies, which aim to reduce emissions and consequently the carbon footprint (carbon footprint) that adversely affects the environment and is a major factor of concern for the cement industry.

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

### 1.1 Σκοπιμότητα & Στόχοι

Η εργασία αυτή μελετά και ασχολείται με την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ (σύνθετου – τεχνητού υλικού), από την εξόρυξη των πρώτων υλών στα λατομεία μέχρι και το στάδιο της έψησης και της παραγωγής του κλίνκερ. Μελετά το πώς επηρεάζεται η έψηση, και οι μεταβολές της θερμογόνου ενέργειας από την προσθήκη ορυκτών (βαρύτη, κρυόλιθου ή φθορίτη) που λειτουργούν ευνοητικά σε θέματα ενεργειακού, οικονομικού και περιβαλλοντικού χαρακτήρα. Περιγράφονται: οι διαδικασίες ελέγχου ποιότητας μέσα από μια σειρά χημικών και ορυκτολογικών αναλύσεων των υλικών, τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτές καθώς και ο τρόπος λειτουργίας τους. Από τις αναλύσεις και τα πειράματα που διεξήχθησαν έγινε η συλλογή δεδομένων σχετικά με το πόσο η προσθήκη των συγκεκριμένων ορυκτών, σε καθορισμένα ποσοστά, επηρέασαν θετικά ή αρνητικά την πορεία της θερμοκρασίας έψησης. Στην συνέχεια πραγματοποιείται αξιολόγηση των δεδομένων και κατάληξη σε συμπεράσματα για το αν τελικά οι εκάστοτε προσθήκες στα επιθυμητά ποσοστά επέφεραν και το ανάλογο αποτέλεσμα. Μέσα στους σκοπούς αυτής της εργασίας προστίθεται και η ενασχόληση της με το αποτύπωμα άνθρακα, το πώς δηλαδή μεταβάλλονται τα ποσοστά των εκπομπών CO<sub>2</sub> από την διαδικασία παραγωγής κλίνκερ και κατανάλωσης καυσίμων.

Η παραγωγή κλίνκερ για την σύνθεση του τσιμέντου είναι μια αρκετά << επίπονη >> διαδικασία τόσο οικονομικά όσο και ενεργειακά. Για την παραγωγή του κλίνκερ απαιτείται η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας – καθώς και ηλεκτρικής ενέργειας – που επιτυγχάνεται από την χορήγηση καυσίμων τόσο συμβατικών όσο και εναλλακτικών κατά το στάδιο της προθέρμανσης (προθερμαντής) και της έψησης (περιστροφικοί κλίβανοι). Σίγουρα η χρήση συμβατικών και μη καυσίμων είναι αναγκαία, ώστε η θερμογόνος δράση αυτών, να είναι ικανή για να διοχευτεί την απαιτούμενη ενέργεια στα στάδια προθέρμανσης και έψησης. Στόχος των βιομηχανιών τσιμέντου είναι ο περιορισμός της ποσότητας των εκπομπών.

Στόχος της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η μείωση της θερμοκρασίας έψησης μέσα από την προσθήκη υλικών που θα επιτρέψουν την άριστη παραγωγικά και ποιοτικά, δημιουργία κλίνκερ, με την ταυτόχρονη μείωση καυσίμων καθώς και τον περιορισμό του αποτυπώματος του άνθρακα. Αν αυτό το εγχείρημα επιτευχθεί οι απολαβές θα είναι μεγάλες καθώς οικονομικά, ενεργειακά και περιβαλλοντικά τα οφέλη θα είναι τεράστια. Οικονομικά και ενεργειακά καθώς θα έχει επιτευχθεί μείωση καυσίμων (αυτό συνεπάγεται με ταυτόχρονη μείωση οικονομικών εξόδων). Περιβαλλοντικά καθώς το αποτύπωμα του άνθρακα, εξαιτίας αυτής της μείωσης θα έχει περιοριστεί αρκετά. Η διοχέτευση CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από τις εκπομπές των εργοστασίων τσιμέντων είναι ένα μείζον ζήτημα. Δεν είναι τυχαίο πως πολλά άρθρα παρομοιάζουν την τσιμεντοβιομηχανία με χώρα – πίσω από τις Η.Π.Α. και Κίνα – που θα καταλάμβανε την 3<sup>η</sup> θέση σε εκπομπές CO<sub>2</sub>, γεγονός άκρας σοβαρότητας και προβληματισμού.

Σαν κράτη – μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Ελλάδα και κατ'επέκταση όλος ο βιομηχανικός της κόσμος (συμπεριλαμβανομένου και της βιομηχανίας τσιμέντου) συντάσσεται υπέρ των θεσμών – κανονισμών με γνώμονα το περιβάλλον. Η Ευρωπαϊκή Ένωση την 1<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2019 αποφάσισε να εφαρμόσει ένα σχέδιο δράσης για την προστασία του περιβάλλοντος με στόχο την μείωση του αποτυπώματος άνθρακα, ένα σχέδιο δράσης το ποίο υποχρεούνται να εφαρμόσουν όλες οι χώρες – μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αυτό το σχέδιο δράσης ονομάζεται GREEN DEAL – ΠΡΑΣΙΝΗ ΣΥΜΦΩΝΙΑ και στόχος της είναι η κλιματική ουδετερότητα μέχρι το 2050. Αυτό βέβαια επηρεάζει ιδιαίτερα τις τσιμεντοβιομηχανίες καθώς σύμφωνα με έρευνες ευθύνονται για ένα αξιосέβαστο ποσό εκπομπών ρύπων.

Εν κατακλείδι αυτή η πτυχιακή άσκηση αναλύει την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ, αναφέρεται στους ρύπους του τσιμέντου και στα φαινόμενα που σχετίζονται με αυτούς όπως και στα Νομοθετικά Πλαίσιμα της Ε.Ε, αναλύει τα οφέλη, τις ικανότητες και τα χαρακτηριστικά τριών ορυκτών που λειτουργούν ευτηκτικά ως προς αυτό, παραθέτει αποτελέσματα και αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο την μείωση της εψησιμότητας και τελικώς παρουσιάζει πιθανές λύσεις, συμπεράσματα και προτάσεις για μια βιομηχανία τσιμέντου, περιβαλλοντικά φιλική.

## Κεφάλαιο 2: Ανάλυση της παραγωγικής διαδικασίας του κλίνκερ

Το τσιμέντο αποτελεί ένα ανόργανο συνδετικό υλικό με υδραυλικές ιδιότητες. Σαν υδραυλικές ιδιότητες του τσιμέντου ορίζονται η πήξη και η σκλήρυνση μέσα στο νερό, όπου είναι υπεύθυνες, η πήξη για την συμπαγοποίηση ενός πλέον μη πλαστικού σώματος και η σκλήρυνση για την ανάπτυξη αντοχών σε αυτό το σώμα. Κύρια υλικά του τσιμέντου αποτελούν το κλίνκερ και η γύψος αλλά και ως επιπρόσθετα συστατικά μπορούν να αποτελέσουν οι σκωρίες υψικαμίμου, οι φυσικές ποζολάνες, η ιπτάμενη τέφρα, ο ασβεστόλιθος.

Ανάλογα με τα πρότυπα και τους κανονισμούς παρασκευάζονται διαφορετικοί τύποι τσιμέντων. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, που εικόνα αυτού ακολουθεί παρακάτω, υπάρχουν 27 συνολικά διαφορετικοί τύποι τσιμέντων, όπου ο κάθε τύπος απαιτεί διαφορετική σύνθεση και υλικά. Παρόλα αυτά υπάρχουν 5 βασικοί τύποι τσιμέντου και αυτοί είναι:

- CEM I → Τσιμέντο Πόρτλαντ
- CEM II → Σύνθετα Τσιμέντα Πόρτλαντ
- CEM III → Σκωριοτσιμέντο
- CEM IV → Ποζολανικό Τσιμέντο
- CEM V → Σύνθετο Τσιμέντο

Την ονομασία Portland Cement πήρε λόγω της ομοιότητάς του με την φυσική πέτρα στην περιοχή Bill της Νότιας Αγγλίας. Στον πίνακα του EN 197-1, στην στήλη με την ονομασία των 27 προϊόντων αναγράφονται μαζί με τον τύπο και άλλες πληροφορίες. Παραδείγματος χάριν:

### **CEM II / A – D 42.5 N**

CEM II → Τύπος Τσιμέντου

A → Περιεκτικότητα Προσθέτων

D → Τύπος Προσθέτων (πυριτική παιπάλη )

42,5 → Κατηγορία Αντοχών

N → Κανονική Ανάπτυξη Αντοχών

**Πίνακας 1: Τα 27 προϊόντα στην οικογένεια των κοινών τσιμεντών**

Κύριοι τύποι	Ονομασία των 27 προϊόντων (τύποι κοινών τσιμεντών)		Σύνθεση (επι της % κατά μάζα) <sup>α)</sup>										Δευτερεύοντα στατιστικά	
			Κόρια συστατικά											
			Κλίνκερ K	Σκορία υψηκα- μίνου S	Πορτιτική παυάλη D <sup>β)</sup>	Ποζολάνη		Πιτάμενες τέφρες		Ψημένος σχιστόλιθος T	Ασβεστό- λιθος			
Φυσική P	Φυσική ψημένη Q	Πορτιτι V				Ασβε- στούχος W	L	LL						
CEM I	Τσιμέντο Πόρτλαντ	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Τσιμέντο Πόρτλαντ με Σκορία Υψικαμίνων	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ποζολάνη	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ιπτάμενη τέφρα	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ψημένο σχιστόλιθο	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ασβεστόλιθο	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ-σύνθετο <sup>γ)</sup>	CEM II/A-M	80-94	←-----6-20----->									0-5	
CEM II/B-M		65-79	←-----21-35----->									0-5		
CEM III	Σκωριοτσιμέντο	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ποζολανικό τσιμέντο <sup>γ)</sup>	CEM IV/A	65-89	-	←-----11-35----->					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	←-----36-55----->					—	—	—	0-5	
CEM V	Σύνθετο τσιμέντο <sup>γ)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	—	←-----18-30----->		—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	←-----31-50----->		—	—	—	—	—	0-5	

Εικόνα 1: Πίνακας σύνθεσης τσιμεντών με βάση το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197 – 1

Η ανάπτυξη αντοχών είναι από τα βασικότερα τμήματα της διαδικασίας και της δημιουργίας ενός αξιόπιστου και ποιοτικού τελικού προϊόντος. Για κάθε τύπο τσιμέντου αντιστοιχούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις και κριτήρια, κάποιες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Στην παρακάτω εικόνα γίνεται παραλληλισμός της κάθε κατηγορίας αντοχών με την αντοχή στην θλίψη που επιβάλλεται να έχουν στις πρώτες 2 και 7 ημέρες, καθώς και ο χρόνος μετά την αρχή της πήξης και την διαστολή που μπορεί να υφίσταται.

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή σε θλίψη MPa				Χρόνος αρχής πήξης min	Σταθερότητα όγκου (Διαστολή) mm
	Πρώιμη αντοχή		Τυπική αντοχή			
	2 ημέρες	7 ημέρες				
						≤ 10
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	
32,5 R	≥ 10,0	-				
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0	-				
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0	-				

**Εικόνα 2: Κατηγορίες Αντοχών (N: Κανονική - Normal - πρώιμη αντοχή, R: Υψηλή - Rapid - πρώιμη αντοχή) (Πίνακας από έραφο παρουσίας της εταιρίας TITAN A.E.)**

Το κλίνκερ αποτελεί ένα τεχνητό υλικό που προκύπτει από την έψηση ενός λεπτοαλεσμένου υλικού, γνωστό και ως φαρίνα, στους 1450°C. Το μείγμα (φαρίνα) οφείλει να είναι ομοιογενές με καθορισμένη χημική σύσταση πρώτων υλών. Τέτοιου είδους πρώτες ύλες είναι ο ασβεστόλιθος, οι άργιλοι, ο πυρίτης – πυριτική άμμος, το σιδηρομετάλλευμα, ο βωξίτης από όπου το κλίνκερ εμπλουτίζεται με CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>. Τα οξείδια CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σχηματίζουν το 95% της μάζας του κλίνκερ με τα υπόλοιπα οξείδια - MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> – να καταλαμβάνουν το 5% αυτής. Η ποσότητα και η ποιότητα των ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ εξαρτάται από (Phillip A. Alsop, January, 2014):

- α). την χημική σύνθεση της φαρίνας και του δείκτες ελέγχου (ανάλυση προσεχώς)
- β). την ομοιογένεια της φαρίνας
- γ). της λεπτότητα της φαρίνας
- δ). τις συνθήκες έψησης
- ε). τις συνθήκες ψύξης



α). Για την χημική σύνθεση του κλίνκερ ακολουθεί πίνακας που περιγράφει τα αναγκαία ποσοστά των οξειδίων που χρειάζεται να έχει το κλίνκερ προκειμένου να είναι κατάλληλο σαν προϊόν και καλής ποιότητας για τον τύπο τσιμέντου που θα χρησιμοποιηθεί.

β).γ). Για την ομοιογένεια και λεπτότητα της φαρίνας υπάρχει οι θραυστήρες και μύλοι άλεσης των πρώτων υλών, όπου αναλαμβάνουν τον τεμαχισμό, την ανάμειξη και την άλεση των υλικών για ένα ομοιόμορφο αποτέλεσμα.

δ). ε). Όσον αφορά για τις συνθήκες έψησης και ψύξης, υπεύθυνοι για αυτό το κομμάτι εργασίας, είναι οι χειριστές του πάνελ, όπου παρακολουθούν με μόνιτορ, οθόνες και μηχανήματα την πορεία της έψησης, ρυθμίζοντας και μεταβάλλοντας όπου πρέπει τις συνθήκες για την καλύτερη λειτουργία των διαδικασιών. Οι χειριστές του πάνελ έρχονται σε επικοινωνία με την παραγωγή για οποιαδήποτε αλλαγή, ενώ ταυτοχρόνα τα αποτελέσματα των αναλύσεων του Ποιοτικού Ελέγχου τους βοηθούν να κρίνουν την πορεία της παραγωγικής διαδικασίας. Η εργασία τους είναι 24ώρη, όλο το χρόνο καθώς είναι απαραίτητος ο έλεγχος των διαδικασιών αυτών κάθε ώρα της ημέρας.

Η σωστή πορεία των διαδικασιών από την επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών - από άποψη χημείας και ορυκτολογικής σύνθεσης - μέχρι και την δημιουργία ενός ποιοτικού κλίνκερ, συμβάλλει στα επιθυμητά αποτελέσματα. Όλοι οι παραπάνω έλεγχοι γίνονται με στόχο τον προσδιορισμό και τον υπολογισμό των δεικτών *LSF*, *SM-SR*, *AM-AR*. Οι επιθυμητές τιμές δείχνουν την άριστη ποιότητα των προϊόντων, την πιστή ακολουθία των διαδικασιών και φυσικά την αποδίδουσα εργασία όλων των υπαλλήλων που συνέβαλαν στον καθορισμό τους.

<b>Μέση Χημική Ανάλυση Κλίνκερ</b>	
CaO	65%
SiO <sub>2</sub>	21%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3%
MgO	2%
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	1%
SO <sub>3</sub>	1%

## 2.1 Δείκτης Κορεσμού Ασβεστίου – Lime Saturation Factor (*LSF*)

Ο δείκτης κορεσμού ασβεστίου ή *LSF* εκφράζει την ποσότητα του CaO που μπορεί να αντιδράσει με τα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Κατά την παραγωγή του κλίνκερ, κάποια ποσότητα CaO παραμένει ελεύθερη (ελευθέρα άσβεστος, fCaO (free CaO)). Ο δείκτης κυμαίνεται από 85–120, παρόλα αυτά είναι γνωστό πως όταν ξεπερνάει τα 100 είναι αναπόφευκτο να υπάρχει ελεύθερο CaO στο κλίνκερ το οποίο δεν έχει αντιδράσει κατά την κλινκεροποίηση, δηλαδή κατά την διαδικασία της έψησης στους 1450°C. Για τον υπολογισμό του δείκτη χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$LSF = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

## 2.2 Δείκτης Πυριτίου - Silica Modulus (*SM*)

Ο δείκτης πυριτίου ή *SM* είναι ένα μέτρο για την ποσότητα της υγρής φάσης στο κλίνκερ κατά την έψηση. Κυμαίνεται από 1,8 – 3,6. Η μείωση του αντιστοιχεί σε αύξηση της υγρής φάσης και κατά συνέπεια διευκόλυνση των αντιδράσεων, ενώ η αύξηση του απαιτεί την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης. Εδώ είναι εύκολο να συσχετιστεί το πώς η παρουσία SiO<sub>2</sub>, επηρεάζει την έψηση ή καλύτερα την δυσχεράνει. Ο δείκτης υπολογίζεται από τον τύπο:

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Το ποσοστό της υγρής φάσης στους 1450°C ισούται περίπου με 27% και δύναται να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$Υγρή \ Φάση = 3,0Al_2O_3 + 2,5Fe_2O_3 + MgO + K_2O + Na_2O + SO_3$$

## 2.3 Δείκτης Αργιλίου – Alumina Modulus (*AM-AR*)

Ο αργιλικός δείκτης αποτελεί ένα μέτρο για το ιξώδες της υγρής φάσης. Η αύξηση του ποσοστού του  $Fe_2O_3$  συνεπάγεται με την μείωση του ιξώδους, συνεπώς το μείγμα είναι πιο ρευστό, και με διευκόλυνση των αντιδράσεων. Μια αντίστοιχη αύξηση του ποσοστού του  $Al_2O_3$  συνεπάγεται με το αντίθετο. Ο δείκτης κυμαίνεται από 1,0 – 3,0 και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Ο δείκτης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αναλογίας  $C_3S/C_4AF$  και συνδράμει σημαντικά στις διαδικασίες της έψησης και της ανάπτυξης αντοχών.

## 2.4 Από την Εξόρυξη στην Παραγωγή

### 2.4.1 Εξόρυξη Α' Υλών

Η παραγωγική διαδικασία ξεκινάει ήδη από την εξόρυξη των πρώτων υλών στα λατομεία έπειτα ακολουθεί η μεταφορά τους από φορτωτές στα ειδικά φορτηγά dumper, εν συνεχεία γίνεται η θραύση αυτών και η μεταφορά τους μέσω της ταινίας σε σωρούς όπου γίνεται μια πρώτη ομογενοποίηση του σωρού. Πριν το λατομείο τεθεί σε λειτουργία γίνεται λεπτομερής γεωλογική χαρτογράφηση και μεταλλευτική μελέτη για την αξιοποίηση του χώρου κατά το βέλτιστο. Στο στάδιο της εξόρυξης, στόχος είναι αρχικά ο μικρότερος όγκος αποκάλυψης της πρώτης ύλης ώστε η τμηματική αποκατάσταση του χώρου εκμετάλλευσης να μην είναι μεγάλη. Συμφέρον είναι η αξιοποίηση όλων των αποθεμάτων από τον συνδυασμό των εμπλουτισμένων αποθέσεων με τις όχι τόσο. Σκοπός της εξορυκτικής διαδικασίας είναι το μικρότερο κόστος εκμετάλλευσης και η τήρηση περιβαλλοντικών όρων.



Εικόνα 3: Λατομείο Ασβεστολίθου μέσα στο χώρο του Εργοστασίου, Καμαρίου Βοιωτίας



Εικόνα 4: Εργοστάσιο Καμαρίου - Βαρέως τύπου οχήματα (dump trucks) μεταφέρουν το εξορύξιμο υλικό από το λατομείο στις χοάνες που οδηγούν στους θραυστήρες. Τα υλικά οδηγούνται σε θραύση και έπειτα μέσω ταινίας στους σωρούς προ - ομοιογένειας.



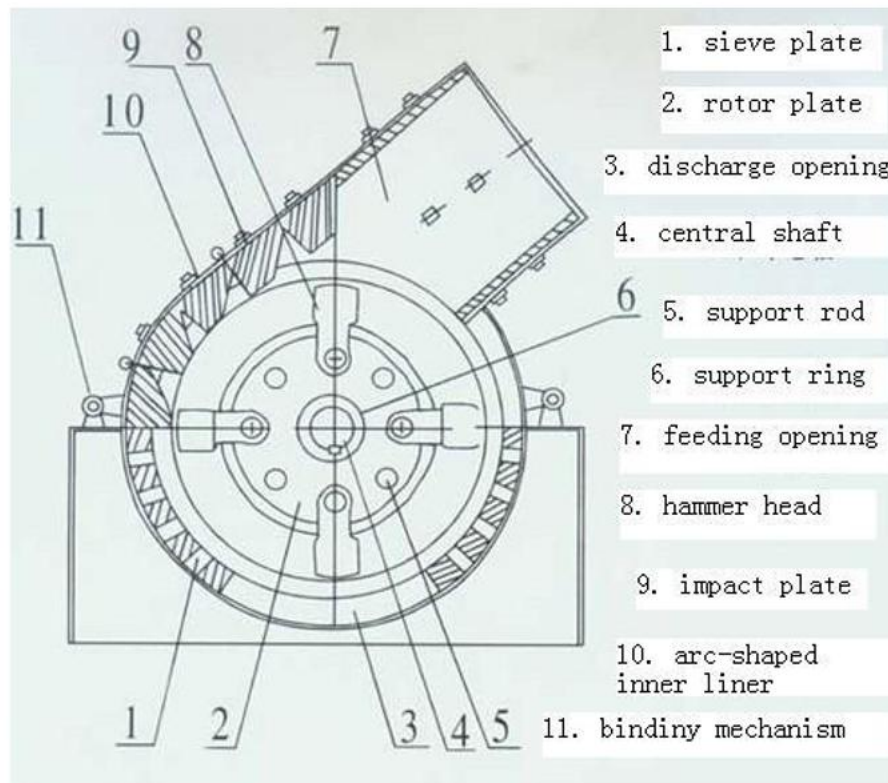
## 2.4.2 Θραύση Α' Υλών – Επιλογή Θραυστήρα

Ακολουθεί η έκρηξη στο λατομείο όπου επί το πλείστον πραγματοποιείται με εκρηκτικά με την άδεια του γεωλόγου ή μεταλλειολόγου κάθε λατομείου. Μέσω της θραύσης μειώνεται το μέγεθος των πετρωμάτων ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της άλεσης. Το βασικό κριτήριο επιλογής του είδους θραυστήρα είναι το ύψος παραγωγής και τα χαρακτηριστικά θραύσης κάθε πρώτης ύλης. Υπάρχουν διάφορα είδη θραυστήρων όπως οι σφυροθραυστήρες (hammer crusher – κρούση και μερική διάτμηση), οι σιαγονικοί, γυροσκοπικοί ή κωνικοί θραυστήρες (jaw, gyratory, conical crusher – θλίψη), οι τυμπανοθραυστήρες ( - κυρίως θλίψη και μερικώς διάτμηση), ο κάθε ένας από τους οποίους διαθέτει τις δικές του ιδιαιτερότητες και χαρακτηριστικά. Για την σωστή επιλογή θραυστήρα πρέπει να είναι γνωστά η χημική και η ορυκτολογική σύνθεση των πρώτων υλών, η υγρασία και η τάση των υλών για την δημιουργία κολλησιών, οι διαστάσεις και η κοκκομετρία των προϊόντων, το πόσο αποδοτική είναι η ομοιογένεια και τέλος οι φυσικές ιδιότητες όπως η αντοχή και η σκληρότητα που αναπτύσσουν τα υλικά. Με γνώμονα τους παραπάνω παράγοντες η επιλογή θραυστήρα θα είναι εύκολη υπόθεση.

Για τον ασβεστόλιθο, το εργοστάσιο Καμαρίου, διαθέτει σφυροθραυστήρες οι οποίοι ελέγχονται προληπτικά κάθε μια εβδομάδα, ενώ η συντήρησή τους γίνεται κάθε μήνα.. Μπορεί να υποστηρίξει 1000 tn/ώρα. Πριν την εισαγωγή των ασβεστολίθων στους σφυροθραυστήρες, τα μεγαλύτερα block περνούν πρώτα από σιαγονικούς θραυστήρες οι οποίοι δέχονται 200 tn/ώρα. Για τον σωρό του τόφφου (εργοστασιακή ονομασία για το μίγμα των αργιλικών) χρησιμοποιείται περιστροφικός θραυστήρας (roller crush) όπου ειδικεύεται σε πιο μαλακά υλικά. Πιο συγκεκριμένα ο σφαιρόμυλος του ασβεστολίθου δέχεται 340 tn/ώρα και ο σφαιρόμυλος του τόφφου γύρω στους 240 tn/ώρα.



Εικόνα 5: Εργοστάσιο Καμαρίου - Αριστερά: Σφυροθραυστήρας Ασβεστολίθου υπό συντήρηση. Δεξιά: Διπλός σφυροθραυστήρας τόφφου. Ο πάνω σφυροθραυστήρας είναι κατασκευασμένος να δέχεται μεγαλύτερα σε όγκο τμήματα του τόφφου. Τα θραυσμένα τμήματα παίρνουν στον δεύτερο θραυστήρα για περαιτέρω επεξεργασία.



Εικόνα 6: Εσωτερικό Σφυροθραυστήρα

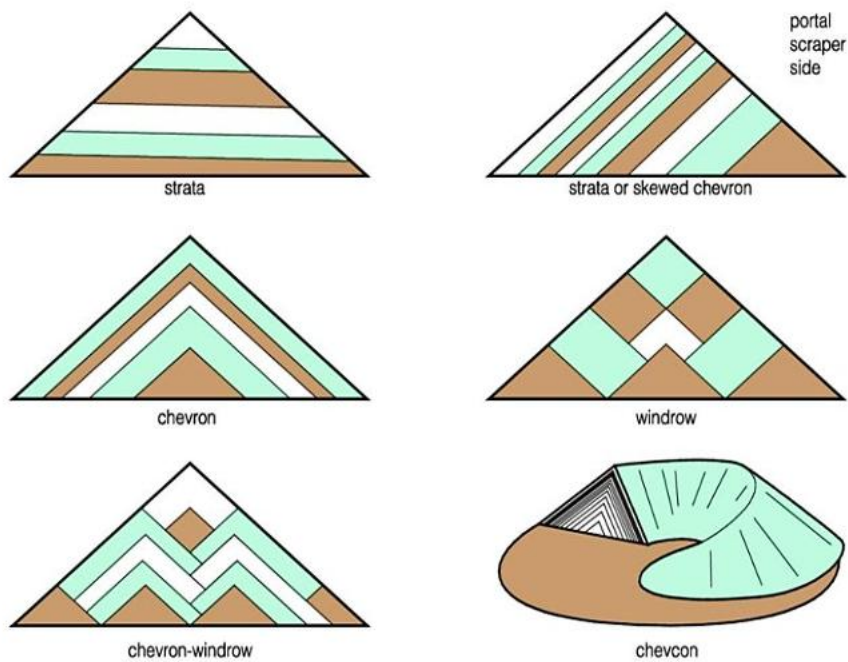


Εικόνα 7: Εργοστάσιο Καμαρίου - Μεταφορά θρυμματισμένων υλικών μέσω ταινίας. Στην εικόνα εντοπίζονται 3 ταινίες. Αριστερά γίνεται η μεταφορά του τόφφου, στο κέντρο γίνεται μεταφορά σιδηρούχου υλικού και στην δεξιά ταινία μεταφέρεται στους σωρούς, ο ασβεστόλιθος.

### 2.4.3 Προ-Ομοιογένεια & Σιλό Α' Υψη

Η ομογενοποίηση του σωρού είναι από τα βασικότερα τμήματα της παραγωγικής διαδικασίας του κλίνκερ. Το μείγμα υλικών αν πρόκειται για τόφφο παραδείγματος χάριν, ανακατεύεται και το τελικό δείγμα αποτελεί ένα προ-θιόν μέσης σύστασης. Αυτό βοηθάει πολύ στην ομαλή λειτουργία του κλιβάνου, μιας και έτσι επιτυγχάνεται σταθερή ποιότητα κλίνκες, αύξηση της παραγωγής και καλή οικονομία. Ο σωρός είναι έτοιμος να μεταφερθεί στα ειδικά σιλό Α' υλών. Για την προ-ομοιογένεια του ασβεστολίθου (60.000tn, δηλαδή 30.000tn ο κάθε σωρός) χρησιμοποιείται η μέθοδος Chevron, όπου θεωρείται καλύτερη της Windrow, όπου η τελευταία προτιμάται για τον σωρό του τόφφου (30.000tn, δηλαδή 15.000tn ο κάθε σωρός). Η μέθοδος Chevron δημιουργεί στρώματα κατά μήκος ενός άξονα, με τον τροφοδότη να σαρώνει προς τα πίσω και εμπρός κατά μήκος του σωρού.

Στο κέντρο στοιβάζονται τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια του σωρού, ενώ στην επιφάνεια και στο κάτω μέρος του σωρού τοποθετούνται τα πιο χονδρόκοκα σώματα του σωρού. Η μέθοδος Windrow επιλέγεται για τον σωρό του τόφφου, το υλικό εναποτίθεται από διάφορες θέσεις σε όλο το πλάτος του σωρού. Αυτή η μέθοδος αποτρέπει τον διαχωρισμό και εξασφαλίζει μια πιο ομοιόμορφη κατανομή λεπτών και χονδροειδών σωματιδίων του σωρού.



Εικόνα 8: Μέθοδος Προ-Ομοιογένειας Chevron & Windrow.



Εικόνα 9: Εργοστάσιο Καμαρίου - Σωρός Τόφφου - Μέθοδος Windrow



Από τους σωρούς τα υλικά τροφοδοτούνται στους μύλους χώματος για άλεση αφού πρώτα ζυγιστούν, αφού η ταινία μεταφοράς λειτουργεί και ως ζυγός (τροφοδότες). Οι τροφοδοτές προγραμματίζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε το τελικό προϊόν – η φαρίνα – να ανταποκρίνεται ποιοτικά στις προσδοκίες που έχουν θέσει οι χειριστές του πάνελ.



Εικόνα 10: Εργοστάσιο Καμαρίου - Τροφοδότης ασβεστολίθου στο βάθος και αριστερά, τροφοδότης Iron Silicate

#### 2.4.4 Μύλοι Άλεσης Χώματος (MX)

Κατά την διαδικασία της άλεσης δαπανάται το μεγαλύτερο ποσοστό 75% της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή του κλίνκερ και του τσιμέντου. Η ενέργεια που απαιτείται για την σωστή λειτουργία του μύλου και κατά πόσο εύκολο ή δύσκολο είναι να αλεστεί ένα υλικό, εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια του προϊόντος, την σκληρότητα και την αντοχή των υλικών, την ελαστικότητα και πλαστικότητα τους, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, την θερμοκρασία και υγρασία του υλικού καθώς και από το σύστημα άλεσης.

Στο εργοστάσιο Καμαρίου χρησιμοποιούνται 2 μύλοι άλεσης – πιο συγκεκριμένα Σφαιρόμυλοι – για την διαδικασία παραγωγής κλίνκερ και 4 μύλοι για την διαδικασία παραγωγής τσιμέντου, 3 Σφαιρόμυλοι και ένας Κάθετος Μύλος (1<sup>ος</sup> στην Ευρώπη). Ο Σφαιρόμυλος (ball mill) είναι ένας οριζόντιος κύλινδρος, πολλές φορές περιστροφικός, γύρω από τον άξονά του και περιέχει ειδικές ατσάλινες μπάλες. Μέσα από την περιστροφή του και την συνεχή κίνηση των σφαιρών, το υλικό που εκ πρώτης τροφοδοτήθηκε, συνθλίβεται και αλέθεται. Η ταχύτητα που κινείται ο σφαιρόμυλος είναι συγκεκριμένη, γνωστή και ως κρίσιμη και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά αυτού.

Δίνεται από τον τύπο:

$$nC = \frac{42,29}{\sqrt{d}}$$

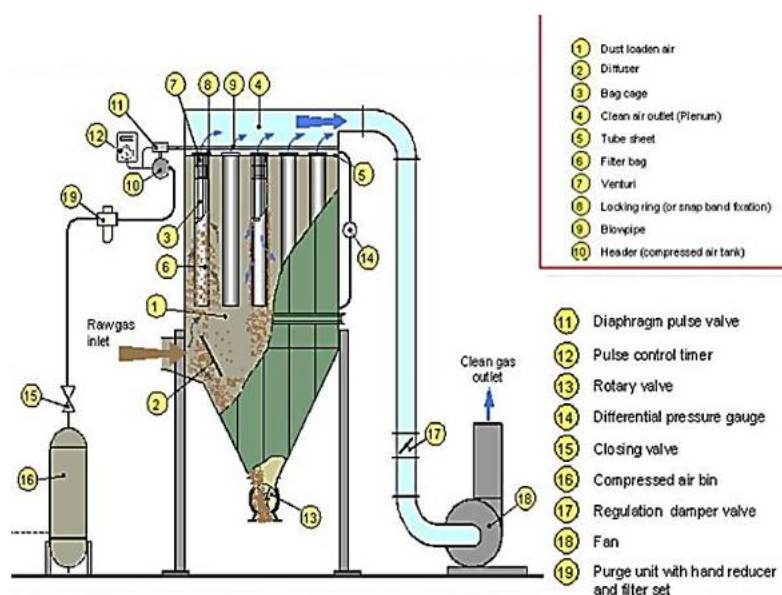
όπου d είναι η εσωτερική διάμετρος σε μέτρα.



Εικόνα 11: Σφαιρόμυλος, Εργοστάσιο Καμαρίου

Ο μύλος χωρίζεται σε δύο θαλάμους, όπου κάθε θάλαμος περιέχει διαφορετικά μεγέθη σφαιρών. Οι μεγάλες μπάλες τοποθετούνται στην αρχή και έχουν μέγεθος από 100-60mm, ενώ στο δεύτερο θάλαμο τοποθετούνται μπάλες μικρότερης διαμέτρου, γύρω στα 50-18mm.

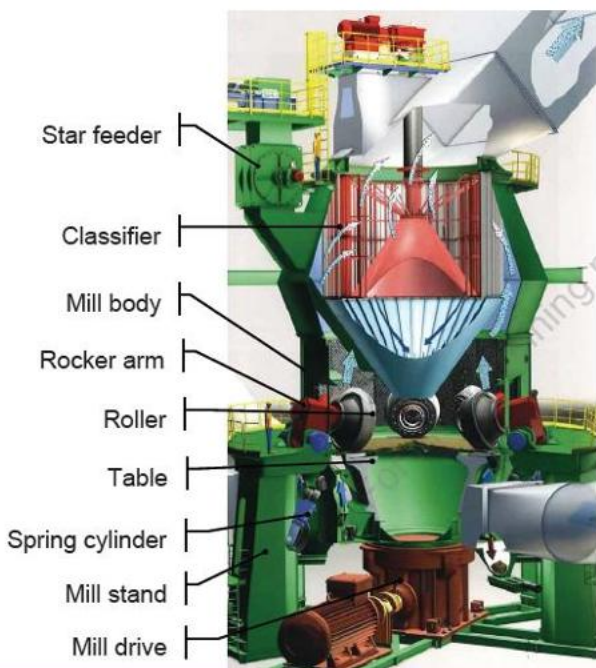
Από την περιστροφική κίνηση και λόγω την ασταμάτητης εργασίας στο εσωτερικό του σφαιρόμυλου κυκλοφορεί πάντα αέρας που βοηθάει στην ψύξη του. Αυτό αποτρέπει την δημιουργία υγρασίας που θα προκαλούσε μια πιθανή και ανεπιθύμητη ενυδάτωση στη φαρίνα. Ο σκονισμένος αέρας εξάτμισης καθαρίζεται συνήθως με τα σακκόφιλτρα.



Εικόνα 12: Εργοστάσιο Καμαρίου - Πάνω: Σακκόφιλτρο Κάτω: Απεικόνιση εσωτερικού και παραρτημάτων σακκόφιλτρου

Ο σφαιρόμυλος αποτελεί ένα απλό και αξιόπιστο σύστημα με χαμηλό κόστος επένδυσης και συντήρησης, παρόλα αυτά καταναλώνει μεγάλο ποσό ενέργειας και αντιστοιχεί για συγκεκριμένο ύψος παραγωγής.

Ο Κάθετος μύλος (vertical mill) (Κάθετος μύλος χρησιμοποιείται στο εργοστάσιο μόνο στην παραγωγή τσιμέντου και όχι κλίνκερ) προτιμάται από οποιονδήποτε άλλον μύλο αφού είναι μικρότερος σε μέγεθος και η εγκατάσταση του δεν προϋποθέτει σταθερό κτίριο, είναι οικονομικότερος αφού η ενέργεια που δαπανάται είναι μειωμένη σε σχέση με τους άλλους μύλους και έχει μεγάλη ικανότητα ξήρανσης. Η χρήση του ανταποκρίνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι οι συντηρήσεις του πρέπει να είναι αστηρές και να γίνεται χωρίς καθυστερήσεις, διότι η αναβολή μπορεί να επιφέρει μεγαλύτερα προβλήματα.



Οι μύλοι βοηθούν στην ομοιογένεια της φαρίνας και κατ' επέκταση στα ποσά κατανάλωσης καυσίμου (μια ανομοιογενής φαρίνα θα χρειαστεί μεγαλύτερα ποσά καυσίμου για να ψηθεί καταλλήλως και να μετατραπεί σε κλίνκερ), στην παραγωγή και στην τελική ποιότητα του προϊόντος.

**Εικόνα 13:** Πάνω: Κάθετος μύλος Καμαρίου. Κάτω: Γραφική απεικόνιση εσωτερικού κάθετου μύλου, Εργοστάσιο Καμαρίου

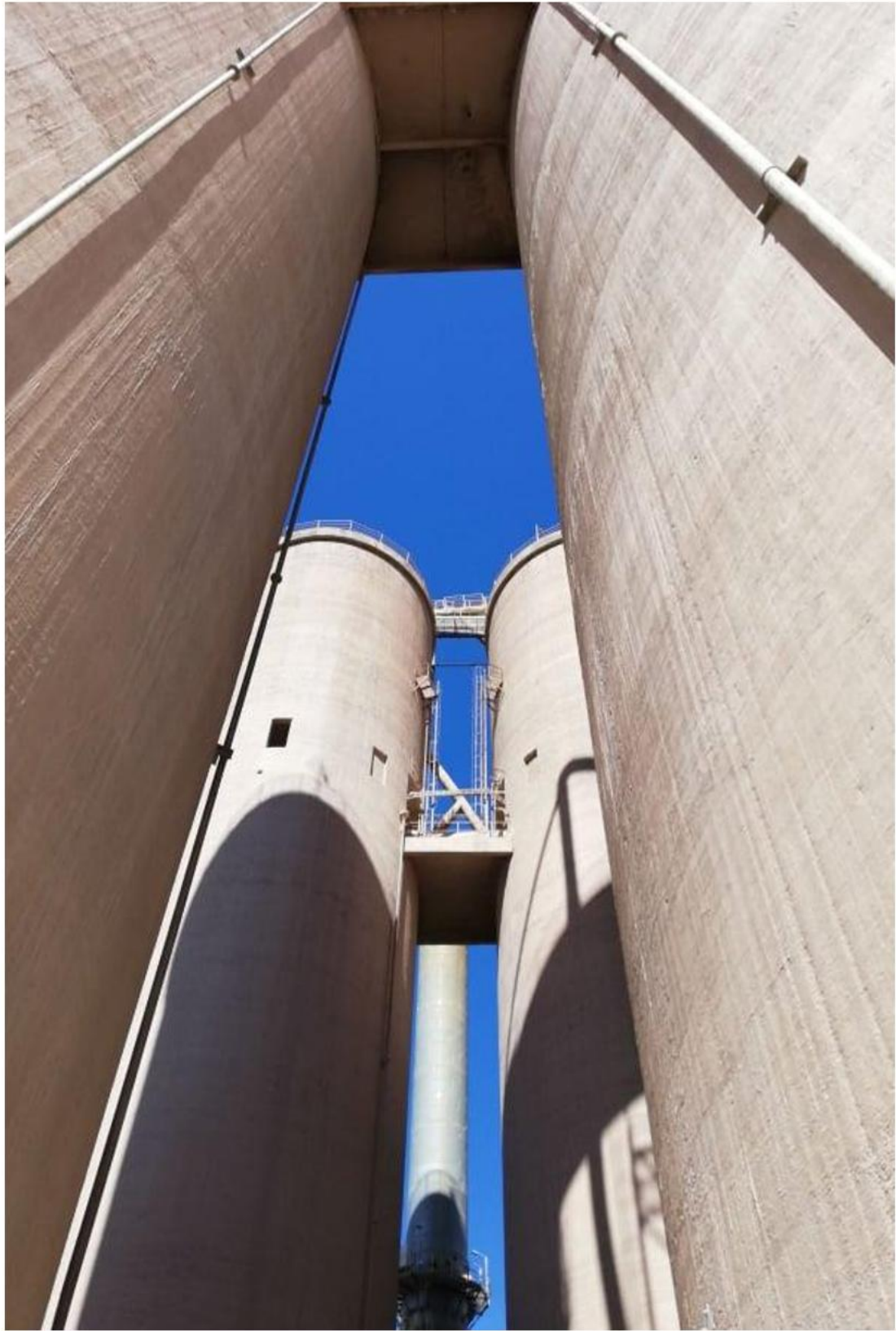
### 2.4.5 Σύστημα Διαχωριστή

Ο διαχωριστής μπορεί να παρομοιαστεί σαν ένα μεγάλο περιστροφόμενο κόσκινο. Αφαιρεί από το ρεύμα του υλικού, μετά τον μύλο, το έτοιμο προϊόν και επιστρέφει το υπόλοιπο στο μύλο για παρά πέρα άλεση. Υπάρχει αναλογία μεταξύ της ταχύτητας περιστροφής και της κοκκομετρίας του υλικού (όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα τόσο πιο λεπτόκοκκο το υλικό), γι' αυτό υπάρχει μια ιδανική σχέση ανάμεσα στην ταχύτητα και την κοκκομετρία για κάθε σύστημα μύλου – διαχωριστή.



Εικόνα 14: Σύστημα Διαχωριστή, Εργοστάσιο Καμαρίου

Η λεπτοαλεσμένη φαρίνα μεταφέρεται από τους ΜΧ στα Σιλό Ομοιογένειας, μέσω των αναβοτοριών. Το εργοστάσιο Καμαρίου διαθέτει 4 σιλό όπου στο καθένα αποθηκεύονται διαφορετικές πρώτες ύλες. Οι πρώτες ύλες αυτές είναι: ασβεστόλιος, καλαμίνα ή iron silicate (συνήθως προτιμάται η καλαμίνα εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού Fe – 92 με 93% - που διαθέτει εν αντιθέσει με το iron silicate που η περιεκτικότητα σε Fe που φτάνει μόλις το 70%, βωξίτης και μίγμα αργιλικών με υψηλό Ca. Τα σιλό τροφοδοτούν τους ΜΧ με Α' ύλες σε διαφορετικά ποσοστά. Στο σιλό ομοιογένειας χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα, τα σακκόφίλτρα υψηλής απόδοσης που βοηθούν στην αποκονίωση του κυκλώματος άλεσης και αποθήκευσης της φαρίνας.



Εικόνα 15: Σιλό Μύλων Χώματος , Εργοστάσιο Καμαρίου, ΤΙΤΑΝ Α.Ε



## 2.4.6 Προθερμαντής

Η διαδικασία πλησιάζει στο κρίσιμο σημείο, αυτό της έψησης. Πριν την έψηση η φαρίνα εισάγεται στον προθερμαντή, όπου γίνεται μια πρώτη θέρμανση του υλικού προτού οδηγηθεί στον ΠΚ. Ο προθερμαντής αποτελεί ένα σύστημα κυκλώνων σε κάθετη διάταξη. Οι κυκλώνες είναι υπεύθυνοι για τον διαχωρισμό των αερίων από την φαρίνα. Η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ θερμών αερίων και φαρίνας, βοηθάει την φαρίνα στα διάφορα σημεία να 'πιάσει' τις κατάλληλες θερμοκρασίες. Στο ανώτερο σημείο η θερμοκρασία των αερίων φτάνει του 300°C και η φαρίνα τους 80°C ενώ στο κατώτατο σημείο τα αέρια έχουν θερμοκρασία 1000°C, ενώ η φαρίνα έχει ήδη 900°C, θερμοκρασία που την καθιστά έτοιμη για την είσοδό της στον προασβεστοποιητή.

Στην αρχή του προθερμαντή και στους πρώτους 100°C, η φαρίνα χάνει το ελεύθερο νερό, στους επόμενους 200°C αποδεσμεύεται το φυσικό νερό. Μεταξύ των 400 - 900°C χάνεται το χημικά δεσμευμένο νερό των αργίλων. Στους 600 – 900°C πραγματοποιείται διάσπαση ανθρακικών. Έπειτα από τον προθερμαντή, η φαρίνα εισάγεται στον περιστροφικό κλίβανο και μεταξύ 800 - 1450°C πραγματοποιείται σχηματισμός ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ.

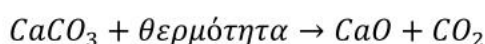


Εικόνα 16: Εγκαταστάσεις προθερμαντών 1 & 2, και περιστροφικοί κλίβανοι 1 & 2 (ΠΚ1, ΠΚ2) Εργοστάσιο Καμαρίου )

### 2.4.7 Ασβεστοποιητής (Calcliner)

Ο ασβεστοποιητής είναι ένας χώρος μεταξύ του προθερμαντή και του ΠΚ. Ο προασβεστοποιητής βοηθάει στην ομαλή και στην σταθερή λειτουργία του κλιβάνου αφού ελέγχει την τροφοδοσία αυτού με φαρίνα κατά την είσοδο της στον ΠΚ (μέσος βαθμός ασβεστοποίησης της φαρίνας ισούται με 100%). Ο ασβεστοποιητής συντελεί σε μια πιο σταθερή λειτουργία του κλιβάνου, συμβάλει στην μείωση του θερμικού φορτίου που δέχεται ο κλίβανος, φροντίζοντας την καλή εικόνα της πυρίμαχης επένδυσης, ωθεί στην αύξηση της παραγωγής, στην δυνατότητα χρήσης καυσίμων χαμηλής θερμογόνου δράσης. Όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα έχουν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό εκπομπών και τέλος το χαμηλότερο κόστος κατασκευής.

Η βασική λειτουργία του ασβεστοποιητή δηλαδή είναι πως χρησιμοποιεί την θερμότητα ως μέσο διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου για να δημιουργήσει ελευθέρως άσβεστο και διοξείδιο του άνθρακα.



Από όλες τις χημικές αντιδράσεις, η ασβεστοποίηση απαιτεί τη μεγαλύτερη θερμότητα, γι' αυτό και εκεί χορηγείται το 60 – 70 % των καυσίμων. Το εργοστάσιο Καμαρίου δεν διαθέτει μέχρι στιγμής ασβεστοποιητή παρόλα αυτά ο Όμιλος υπόγραψε για την εγκατάσταση μονάδας μέσα στο 2022.



## 2.4.8 Περιστροφικός Κλίβανος – Εψηση

Η φαρίνα είναι έτοιμη να θερμανθεί στον ΠΚ για να παραχθεί κλίνκερ. Η ειδική θερμοκρασία κλινκεροποίησης φτάνει τους 1450°C. Μέσα στον κλίβανο δημιουργούνται ειδικές ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ που προσδίδουν αντοχές στο κλίνκερ. Ο κλίβανος είναι ειδικά διαμορφωμένο έτσι ώστε να αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ εσωτερικά έχει επενδυθεί με πυρίμαχα τούβλα ειδικών διαστάσεων.

Κατά τις συντηρήσεις που γίνονται τα πυρίμαχα τούβλα ελέγχονται ως προς την επερχόμενη λεπτότητά τους και όσα κρίνονται διαβρωμένα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών αντικαθιστούνται. Η παροχή των καυσίμων στο εσωτερικό του κλιβάνου γίνεται με την βοήθεια του burner.



Εικόνα 17: Πάνω & Κάτω: Συντήρηση Περιστροφικού Κλιβάνου

Βασικό τμήμα του κλιβάνου είναι ο καυστήρας (burner/beck) όπου εκεί γίνεται όλη η επεξεργασία και τροφοδότηση των καυσίμων. Ένας καλός καυστήρας πρέπει να είναι σε θέση να κάνει χρήση διαφορετικών ειδών καυσίμων, συμβατικών και μη. Οφείλει να ρυθμίζει το σχήμα της φλόγας έτσι ώστε η θερμότητα να απελευθερώνεται στη σωστή θέση και ο σχηματισμός των ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ να εξελίσσεται με τον επιθυμητό τρόπο και να συμβάλλει στη χαμηλή δημιουργία αέριων ρύπων όπως  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ , κ.ά.

Στην εικόνα εντοπίζονται οπές με διαφορετικό μέγεθος, μέσε σε διαφορετικούς κυλίνδρους. Κάθε κύλινδρος λειτουργεί ως ξεχωριστή παροχή διαφορετικών καυσίμων. Η καύση γίνεται στην ουσία με ανάφλεξη, αφού μέσω του καυστήρα διοχετεύεται αέρας.



Εικόνα 18: Εργοστάσιο Καμαρίου - Αριστερά: Φωτογραφία burner, λίγο πριν την συντήρηση. Από τις διαφορετικές οπές τροφοδοτούνται διαφορετικών ειδών καύσιμα. Δεξιά: Παροχή στροβιλιζόμενου αέρα.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι αέρα: α). ο *πρωτογενής αέρας* είναι ο αέρας του περιβάλλοντος που εισέρχεται στον κλίβανο μέσω του καυστήρα, β). ο *δευτερογενής αέρας* που είναι θερμός αέρας από τον ψύκτη που εισέρχεται στον κλίβανο μέσω του <<kiln hood>> (Η υποπίεση στο «kiln hood» διατηρείται με τον ανεμιστήρα του ηλεκτροφίλτρου του ψύκτη) και τέλος υπάρχει και ο γ). αέρας καύσης που αποτελεί όλα τα παραπάνω.



Εικόνα 19: Εργοστάσιο Καμαρίου - Ο περιστροφικός κλίβανος εξωτερικά. Κατά μήκος αυτού υπάρχουν συστήματα αερισμού για να κρατούν ισορροπία μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος.

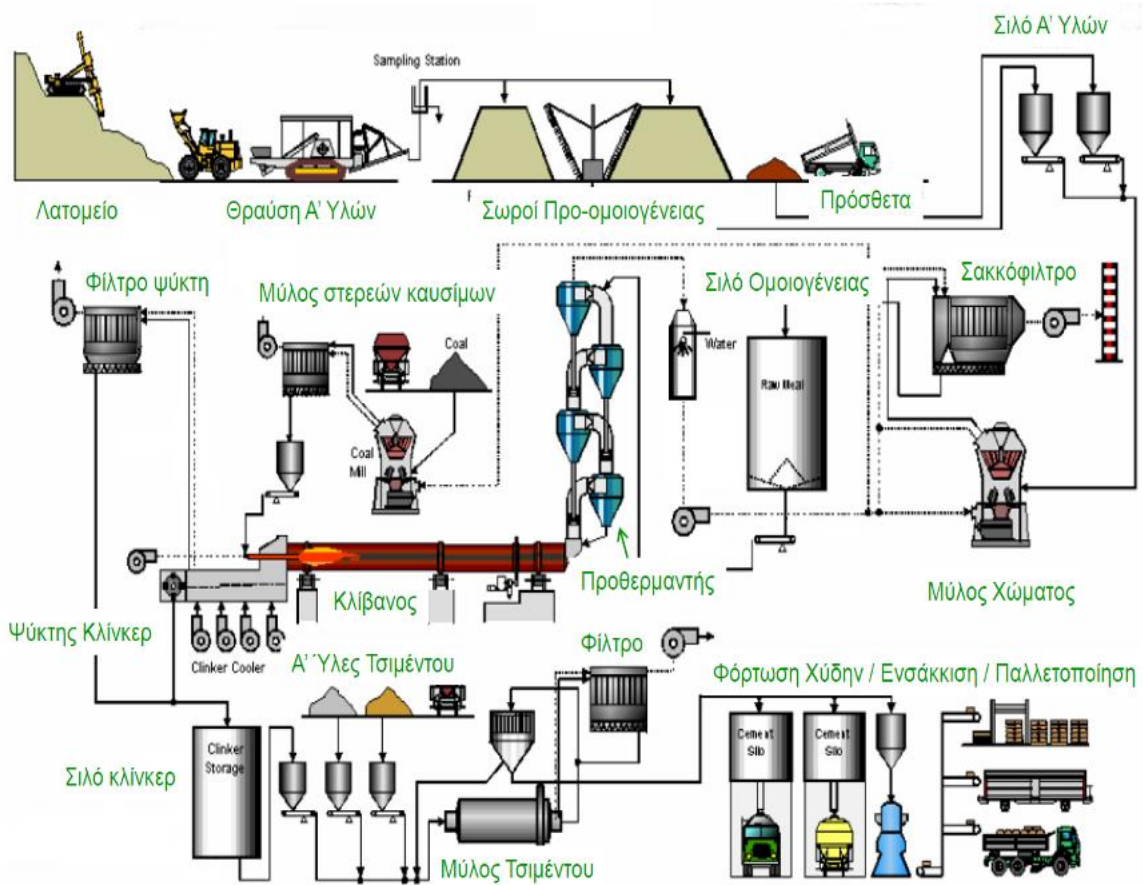
Τα καύσιμα τροφοδοσίας του ΠΚ μπορεί να είναι: μαζούτ, φυσικό αέριο, άνθρακας, πετρελαϊκό κώκ και εναλλακτικά καύσιμα.

#### 2.4.9 Ψύκτης Κλίνκερ

Επόμενο βήμα είναι η έξοδος του πλέον έτοιμου κλίνκερ, η ψύξη του και η τοποθέτησή του στα ειδικά σιλό. Ο ψύκτης συμβάλλει στην καλή ποιότητα του κλίνκερ μέσω της απότομης ψύξης του, ενώ βοηθάει και στην ανάκτηση της θερμότητας του διάπυρου κλίνκερ. Υπάρχουν διαφορές μεταξύ των ταχυτήτων της ψύξης.

Μια απότομη ψύξη θα βοηθήσει στην διατήρηση της κρυσταλλογραφικής δομή που είναι σταθερή μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, θα βοηθήσει στην δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων  $C_3A$  και  $C_4AF$ , τα οποία με την σειρά τους εξασφαλίζουν πιο αργό χρόνο πήξης του τσιμέντου. Ακόμα η απότομη ψύξη βελτιώνει την αλεσιμότητα του κλίνκερ, λόγω της δημιουργίας εσωτερικών τάσεων και μικρό – ρωγμών. Εν αντιθέση η αργή ψύξη του κλίνκερ έχει καταστρεπτικό χαρακτήρα για τις αντοχές του τσιμέντου καθώς βοηθάει στην διαμόρφωση μεγαλύτερων κρυστάλλων  $MgO$  (περίκλαστο), ενώ μετατρέπει και ένα μέρος του  $C_3S$  σε  $C_2S$  και ελευθέρα άσβεστο  $CaO$ .

Κατά τις διαδικασίες προθέρμανσης και έψησης απελευθερώνονται πτητικά αέρια από ενώσεις αλκαλίων ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ), θείου ( $SO_3$ ) και χλωρίου ( $Cl$ ) που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στις πρώτες υλες και τα καύσιμα. Η παρουσία πτητικών έχει καθοριστικό ρόλο στην δημιουργία κολλησιών κυρίως στον προθερμαντή και την είσοδο του κλιβάνου, ενώ ταυτόχρονα προκαλεί προβλήματα στην ασφαλή και μεθοδική λειτουργία του κλιβάνου. Η πτητικότητα τους καθορίζει σε ποιά ζώνη έψησης θα πραγματοποιηθεί η εξάτμισή τους και από εκεί ανάλογα θα μεταφερθούν σε πιο κρύες ζώνες, όπου θα ακολουθήσει και η συμπύκνωσή τους στους κόκκους της φαρίνας και στα τοιχώματα. Οι πτητικές ενώσεις επιστρέφουν στην φαρίνα στην ζώνη έψησης όπου υπόκεινται ξανά σε εξάτμιση και έτσι μειώνουν την ρευστότητα της φαρίνας, η οποία είναι εύκολο πια να κολλήσει στα τοιχώματα του κλιβάνου και να δημιουργήσει κολλησιές. Οι κολλησιές κατά την αποκόλλησή τους φράσσουν τους κυκλώνες.



Εικόνα 20: Εικονογραφική διαδικασία παραγωγής τσιμέντου



Εικόνα 21: Εργοστάσιο Καμαρίου, Περιφερειακοί Κλίβανοι 1 και 2

## 2.5 Ορυκτολογικές φάσεις κλίνκερ

Οι ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ σχηματίζονται έπειτα από την συνένωση των οξειδίων του ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου έπειτα από την έψηση της φαρίνας στον κλίβανο. Πρόκειται δηλαδή για τεχνητές ενώσεις που δεν μπορούν να υπάρξουν στην φύση. Αυτές οι ενώσεις είναι υπεύθυνες για τις ιδιότητες του κλίνκερ και κατ' επέκταση του τσιμέντου, αφού προσδίδουν πήξη, σκλήρυνση, αντοχές κ.τ.λ. Αυτές είναι :

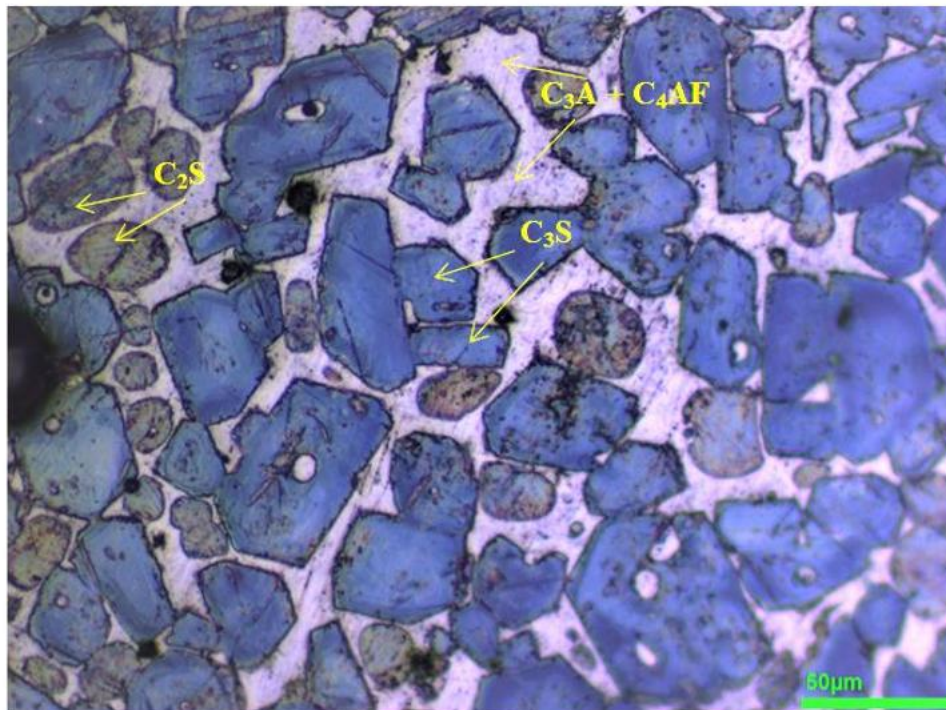
$3 \text{ CaO} * \text{ SiO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{S}$  Πυριτικό Τρι-Ασβέστιο ή **Αλίτης (Alite)**

$2 \text{ CaO} * \text{ SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}$  Πυριτικό Δι-ασβέστιο ή **Μπελίτης (Belite)**

$3 \text{ CaO} * \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$  Αργιλικό Τρι-Ασβέστιο ή **Αργιλική φάση (Brownmillerite)**

$4 \text{ CaO} * \text{ Al}_2\text{O}_3 * \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$  Σιδηραργιλικό Τετρασβέστιο ή **Σιδηραργιλική φάση**

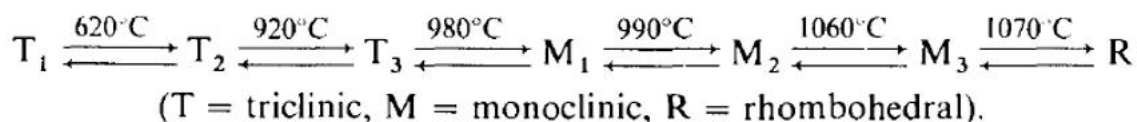
Το  $\text{C}_3\text{S}$  και το  $\text{C}_2\text{S}$  προσδίδουν αντοχές στο τσιμέντο. Το  $\text{C}_3\text{S}$  βοηθάει στις πρώιμες αντοχές, ενώ το  $\text{C}_2\text{S}$  συμμετέχει στις αντοχές μετά τις 28 ημέρες. Το  $\text{C}_3\text{A}$  και το  $\text{C}_4\text{AF}$  βοηθούν τα οξείδια του ασβεστίου και πυριτίου να αντιδράσουν για να σχηματίσουν το  $\text{C}_3\text{S}$  και το  $\text{C}_2\text{S}$ . Το  $\text{C}_3\text{A}$  αντιδρά απότομα με το νερό κατά την ενυδάτωση. Για τον έλεγχο αυτής της ενυδάτωσης προστίθεται γύψος στο τσιμέντο, προκειμένου αυτή η ενυδάτωση να είναι ελεγχόμενη.



Εικόνα 22 : Φωτογραφία Μικροσκοπίου - Κλίνκερ Καμαρίου

### 2.5.1 C<sub>3</sub>S – Alite Phase (Hatrurite)

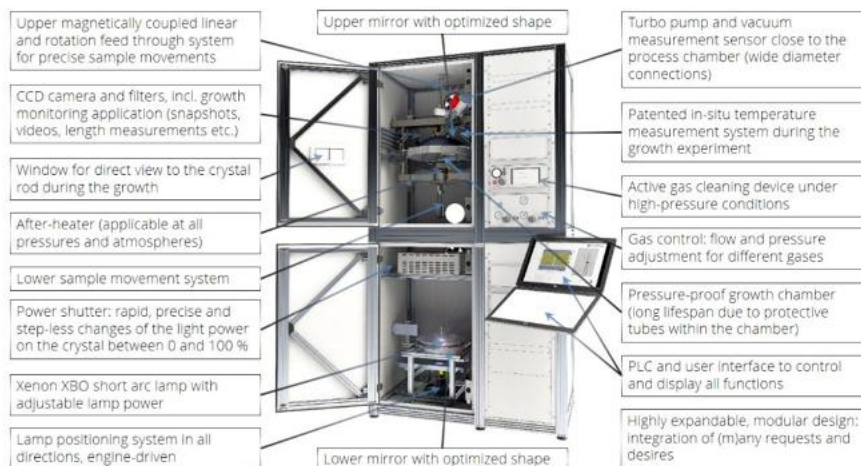
Κατά την θέρμανση του κλίνκερ παράγονται τέσσερις κύριες φάσεις, μια εξ αυτών αποτελεί η φάση του αλίτη ή διαφορετικά η φάση C<sub>3</sub>S. Η C<sub>3</sub>S φάση είναι ιδιαίτερος σημαντική για αυτό και τα τελευταία 80 χρόνια έχουν γίνει πολλές έρευνες σχετικά με τα πολύμορφα της. Είναι υπεύθυνη για την παρουσία πρώιμων αντοχών στο τσιμέντο. Με την άνοδο της θερμοκρασίας δημιουργούνται διαφορετικές μεταμορφικές φάσεις και διαφορετικά πολύμορφα του C<sub>3</sub>S που κρυσταλλώνονται σε διαφορετικά συστήματα κρυστάλλωσης. Υπάρχουν 7 πολύμορφα της φάσης αυτής. Τα γράμματα που έχουν δοθεί για τον χαρακτηρισμό τους έχουν προέλθει από το σύστημα κρυστάλλωσης που χαρακτηρίζει το καθένα, ενώ ο αριθμός που τα ακολουθεί βασίζεται στην σειρά δημιουργίας από το πρώτο.



Το παραπάνω γράφημα παρουσιάζει τις μεταβάσεις που γίνονται ανάλογα με την θερμοκρασία στον σχηματισμό διαφορετικών πολυμόρφων C<sub>3</sub>S (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, R). Κύριος παράγοντας του σχηματισμού τους όπως προαναφέρθηκε είναι η θερμοκρασία αλλά και ο εμπλουτισμός τους σε ξένα ιόντα – οξειδία. Για να επιτευχθεί ο στόχος και να χαρακτηριστεί ένα πολύμορφο με ακρίβεια έπρεπε να μελετηθεί αρχικά η δομή και το πλέγμα των κρυστάλλων αλίτη. Η θεμελίωση των κρυστάλλων αλίτη προκύπτει από την συνένωση πυριτιών τετραεδρων [SiO<sub>4</sub>] και πολυέδρων Ca-O. Έτσι οι έρευνες που ακολουθήσαν για τα διάφορα C<sub>3</sub>S πολύμορφα διεκπαιρέωθηκαν μέσω οργάνων όπως XRD, DTA, οπτικό μικροσκόπιο. Μέσω ειδικού κλιβάνου υψηλών θερμοκρασιών (high temperature optical floating zone furnace) συντέθηκαν ειδικά διαμορφωμένοι κρυστάλλοι C<sub>3</sub>S μεγέθους 4 mm όπου με την μέθοδο CCD – Single Diffraction Crystal (ανάλυση μέσω περίθλασης για μονοκρυστάλλους).

Πρόκειται για μια τεχνολογία που μετατρέπει τα φωτόνια των ακτίνων X σε ηλεκτρικό σήμα, όπου αυτό αποστέλλεται στον υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία) προσδιορίστηκαν 736 παράμετροι του πλέγματος με μεγάλη ακρίβεια.

Την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων επιβεβαίωσε και ο παράγοντας R που σημείωσε 3,58%, ποσοστό έκκληξη αφού σύμφωνα με τον Golovastikov ένα ποσοστό της τάξης 9,7% είναι ήδη αρκετά αξιόπιστο.

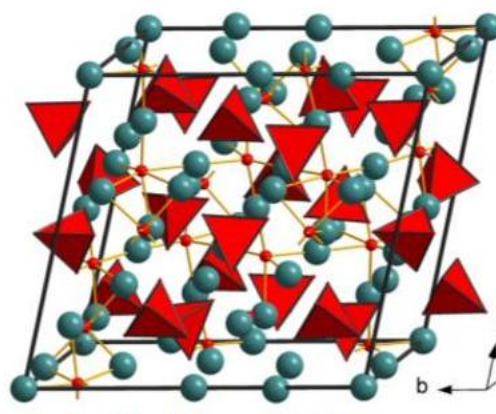


**Εικόνα 23: High Temperature Optical Floating Zone Furnace HKZ by SCIDRE (Scientific Instruments Dresden GMBH)**

Όσον αφορά τους παράγοντες τα αποτελέσματα έδειξαν:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a} &= 13.719 \text{ \AA} & \alpha &= 90.235^\circ \\
 \mathbf{b} &= 14.291 \text{ \AA} & \beta &= 94.395^\circ \\
 \mathbf{c} &= 11.745 \text{ \AA} & \gamma &= 104.306^\circ \\
 \mathbf{V} &= 2224.1 \text{ \AA}^3 & \mathbf{Z} &= 18
 \end{aligned}$$

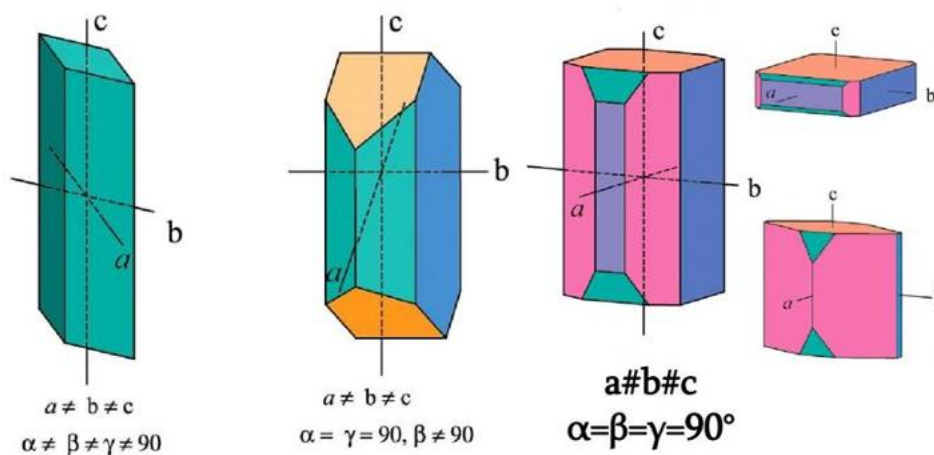
Με βάση τη γνωστή δομή τα διάφορα πολυμερή ξεχωρίζονται με βάση τον προσανατολισμό των πυριτικών τετραέδρων. Όσο αυξάνει η συμμετρία του αλίτη τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η συμμετρία που θα παρουσιάζουν τα πυριτικά τετράεδρα. Παρόλα αυτά η επιστημονική κοινότητα δεν είναι ακόμα σε πλήρη θέση να κατανοήσει την ακριβής δομή – και ατομική δομή – των διαφορετικών πολυμόρφων.



**Εικόνα 24: Πλέγμα C<sub>3</sub>S Αλίτη**



Τρία είναι τα κρυσταλλικά συστήματα που αντιστοιχούν για το  $C_3S$  και αυτά όπως αναφέρθηκαν είναι το τρικλινές, το μονοκλινές και το ρομβικό – ρομβοεδρικό. Το τρικλινές σύστημα δομείται από 3 κρυσταλλογραφικούς άξονες  $a, b$  και  $c$  οι οποίοι είναι άνισοι μεταξύ τους. Οι ακμές είναι άνισες και οι γωνίες του δεν είναι ορθές. Φαινομενικά μοιάζει με ένα σπирτόκουτο γυρμένο πλαγίως. Το μονοκλινές σύστημα δομείται από 3 κρυσταλλογραφικούς άξονες  $a, b$  και  $c$  με τον  $b$  να είναι κάθετος των  $a$  και  $c$ . Οι άξονες  $a$  και  $c$  τέμνονται υπό γωνία – όχι ορθή – και συνήθως μεγαλύτερη των  $90^\circ$ . Μοιάζει με ένα παραλληλεπίπεδο πλάγια τοποθετημένο. Τέλος το ρομβικό σύστημα αποτελείται και αυτό από 3 κρυσταλλογραφικούς άξονες. Οι ακμές του είναι ίδιες και παρουσιάζει ορθές γωνίες. Η δομή του παρομοιάζει με ρομβοειδές παρελληλεπίπεδο. Η διαφορετική κρυσταλλική δόμηση μεταξύ των πολυμόρφων επηρεάζει τον προσανατολισμό των ιόντων  $Ca^{+2}$  και των  $SiO_4^{-4}$  τετραέδρων. Το κάθε πολύμορφο παρουσιάζει τις δικές του συγκεκριμένες θέσεις ασβεστίου με διαφορετικό συντονισμό και δεδομένη θέση.



Εικόνα 25: Από αριστερά προς τα δεξιά: Απεικόνιση διάταξης κρυστάλλων στο χώρο ανάλογα με το σύστημά τους (Τρικλινές, Μονοκλινές, Ρομβικό).

Η σταθερότητα των πολυμόρφων έγκειται στην παρουσία άλλων ενώσεων και ιόντων στο κλίνκερ. Γνωρίζοντας ότι τα πολύμορφα  $T_2, T_3, M_1, M_2, M_3, R$  αδυνατούν να σταθεροποιηθούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έπειτα από την επερχόμενη ψύξη, όπως το πολύμορφο  $T_1$ , το κλίνκερ ενισχύεται με ξένα ιόντα κάτι που λειτουργεί ευνοητικά και για την υδραυλική ενεργότητα. Μάλιστα όσο πιο συμμετρική παρουσιάζεται η δομή του  $C_3S$  τόσο λιγότερη είναι η ανάγκη για σταθεροποίηση από την ενσωμάτωση ξένων ιόντων.

Η ανταλλαγή της θέσης των ιόντων με θέσεις ασβεστίου προσδιορίζεται από την σταθερά D (συντελεστής διαφοράς δομής – structure difference factor) και τον τύπο:

$$D = \frac{Z * \Delta_X * (R_C - R)}{R_C}$$

όπου Z, R είναι το φορτίο και η ακτίνα ενός ιόντος αντίστοιχα,  $\Delta_X$  είναι η διαφορά της ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ του εκάστοτε στοιχείου και του ασβεστίου και  $R_C$  είναι η ακτίνα του ασβεστίου. Για τιμές  $D \geq 0.676$  τα στοιχεία παύουν να μετατρέπονται σε Ca ή μετατρέπονται μερικώς σε Ca και Si. Ο πίνακας που ακολουθεί δείχνει ακριβώς αυτό.

Ions	Ionic radius (pm)	Coordination number	Electronegativity	Substitution pattern	D* value
O <sup>2-</sup>	140	-	3.44	-	-2.021
F <sup>-</sup>	136	-	3.98	F → O	-1.114
Li <sup>+</sup>	60	6*	0.98	Li → Ca/interstitial or Ca/Si [6]	-0.008
Na <sup>+</sup>	95	12	0.93	Na → Ca/interstitial	-0.003
Ca <sup>2+</sup>	99	6,8	1	-	0
Sr <sup>2+</sup>	113	8*	0.95	Sr → Ca	0.014
K <sup>+</sup>	133	12	0.82	K → Ca	0.062
Ba <sup>2+</sup>	138	12	0.89	Ba → Ca	0.087
Mn <sup>2+</sup>	80	6	1.55	Mn → Ca	0.211
Mg <sup>2+</sup>	65	6	1.31	Mg → Ca	0.213
Zn <sup>2+</sup>	74	4	1.65	Zn → Ca	0.328
Cu <sup>2+</sup>	72*	4	1.9	Cu → Ca	0.491
Ti <sup>4+</sup>	68	6	1.54	Ti → Si	0.676
Cr <sup>3+</sup>	64	6	1.66	Cr → Ca/Si	0.7
Al <sup>3+</sup>	50	4,6	1.61	Al → Ca/Si/ hole	0.906
Ga <sup>3+</sup>	62	6	1.81	-	0.908
Fe <sup>3+</sup>	60	6	1.83	2Fe → Ca + Si	0.981
Mn <sup>4+</sup>	52*	4*	1.55	Mn → Si	1.044
Si <sup>4+</sup>	41	4	1.9	-	2.109
P <sup>5+</sup>	34	4	2.19	P → Si	3.907
S <sup>6+</sup>	29	4	2.58	S → Si	6.703

### Πίνακας 1 : Προσδιορισμός factor D

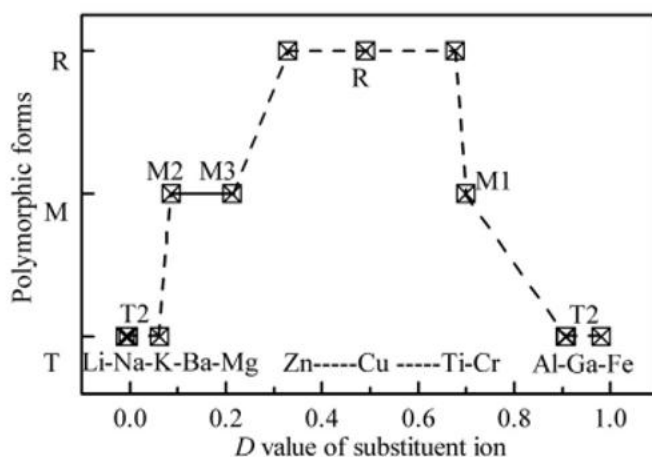
Η παρουσία MgO λειτουργεί ως σταθεροποιητής για τον σχηματισμό C<sub>3</sub>S βοηθώντας στην μείωση της θερμοκρασίας σχηματισμού, στην επιτάχυνση της διαδικασίας, στην δημιουργία μικρών κρυστάλλων. Το MgO μπορεί να ενισχύσει τον σχηματισμό του C<sub>3</sub>S επιταχύνοντας τις αντιδράσεις κλινκεροποίησης και μειώνοντας την περίοδο σχηματισμού κύριας ενυδάτωσης. Η πλειοψηφία του C<sub>3</sub>S αντιδρά στις φάσεις C-S-H και πορτλανδίτη. Σύμφωνα με τους Hahn et al η μέγιστη περιεκτικότητα σε MgO σημειώθηκε στους 1550°C σε ποσοστό 2,0% όπου και με την πτώση της θερμοκρασίας παρουσιάστηκε και αντίστοιχη πτώση του ποσοστού στο 1,5% στους 1420°C. Επίσης μελετήθηκε η δυνατότητα υποκατάστασης του Ca<sup>2+</sup> με Mg<sup>2+</sup> και η υποκατάσταση δύναται εν μέρει να καταστεί εφικτή. Η αντικατάσταση του CaO από MgO μειώνει την ελευθέρα άσβεστο, γεγονός άκρως σημαντικό για την ποιότητα του κλίνκερ.

Ο σχηματισμός  $M_3$  με συμβολή  $MgO$  ίση με 2,0% λειτουργεί ανατρεπτικά σε έναν πιθανό μετασχηματισμό σε πολύμορφο τρικλινικής δομής κατά την αναθέρμανση ( $600^\circ C$ ). Με την αύξηση του ποσοστού  $MgO$  διαμορφώνονται όλο και πιο θερμοκρασιακά υψηλότερα πολύμορφα (πχ. το πολύμορφο R έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση οξειδίου του μαγνησίου σε σχέση με το  $M_3$ ).

Το  $Al_2O_3$  δρα υπέρ του πολυμόρφου  $M_3$ . Το  $Fe_2O_3$  δρα αναδρομικά και ενισχύει τον μετασχηματισμό του τύπου  $M_3$  σε τύπο T ικανότητα αντίστροφη από το  $Al_2O_3$  και το  $MgO$ . Η μέγιστη περιεκτικότητα σε  $Al_2O_3$  και  $Fe_2O_3$  βρέθηκε να είναι 1,0% και 1,1% αντιστοίχως με τις δύο ενώσεις να ανταγωνίζονται μεταξύ τους για κοινές θέσεις. Η μείωση της μιας σηματοδοτούσε την ταυτόχρονη αύξηση της άλλης. Και εδώ παρατηρήθηκε δυνατή η αντικατάσταση  $Ca^{+2}$  και  $Si^{+4}$  από  $Al^{+3}$  και  $Fe^{+3}$ .

Η παρουσία  $SO_3$  εμποδίζει τον σχηματισμό του αλίτη κάτι που αντισταθμίζεται με την προσθήκη  $MgO$ . Το  $SO_3$  βοηθάει στην σταθεροποίηση του  $M_1$ , όπως έχει περιγραφεί σε βιβλιογραφία ενώ ο χαμηλός λόγος  $MgO/SO_3$  υποδεικνύει ταχεία και ασταθή ανάπτυξη με τον ακανόνιστο σχηματισμό μεγάλων κυστάλλων  $M_1$ . Παρόλα αυτά το υψηλό % $SO_3$  μειώνει την τάση προς σχηματισμό  $M_1$  καθώς σε μεγάλες ποσότητες σχηματίζει θειικά αλκάλια. Ο συνδυασμός  $MgO$ , αλκαλίων και  $SO_3$  έχει ευτηκτικές ιδιότητες και προωθεί τον σχηματισμό αλίτη με στόχο την βελτίωση της ικανότητας καύσης εναλλακτικών τύπων κλίνκερ.

Ποσοστό  $P_2O_5 \geq 0,5\%$  συντελεί στην σύνθεση R πολυμόρφου  $C_3S$ . Ο φώσφορος εντοπίζεται μόνο στο  $C_3S$  και  $C_2S$ .



Εικόνα 26: Η σύνδεση μεταξύ της σταθεράς D (structure difference factor) και των ιόντων που συνεισφέρουν στην σταθεροποίηση πολυμόρφων υψηλότερων θερμοκρασιών.

Στην θεμελίωση του αλίτη, ως συστατικά λογίζονται και ξένα ιόντα όπως  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$  και  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Σαν μεμονωμένα συστατικά παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες όμως είναι όλα μαζί όταν προσδίδουν την απαιτούμενη σταθερότητα στα πολύμορφα υψηλότερων θερμοκρασιών και ιδιαίτερα του πολυμόρφου  $M_3$ . Αυτό φυσικά μπορεί να λειτουργήσει και αντιστρόφως, δηλαδή να επιβεβαιωθεί η παρουσία πολυμόρφων υψηλότερων θερμοκρασιών από την παραμόρφωση που προκαλείται στο πλέγμα του αλίτη λόγω ιοντικής υποκατάστασης. Δεν είναι η συμβολή τους μόνο που επηρεάζει την ενεργότητα του αλίτη, σημαντικό είναι και το ποσοστό ενσωμάτωσής τους στην διαμόρφωση ενός ποιοτικού αλίτη με μεγάλη ενεργότητα. Τα ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{S}^{+6}$ ,  $\text{P}^{+5}$ , όταν συνδυαστούν διασφαλίζουν την σταθερότητα του πολυμόρφου  $M_3$  με σημαντικότερο ρόλο στο συνδυαστικό doping να κατέχουν τα  $\text{Mg}^{+2}$  και  $\text{Al}^{+3}$ . Η απουσία τους σηματοδοτεί την διαμόρφωση του  $T_2$  πολυμόρφου.

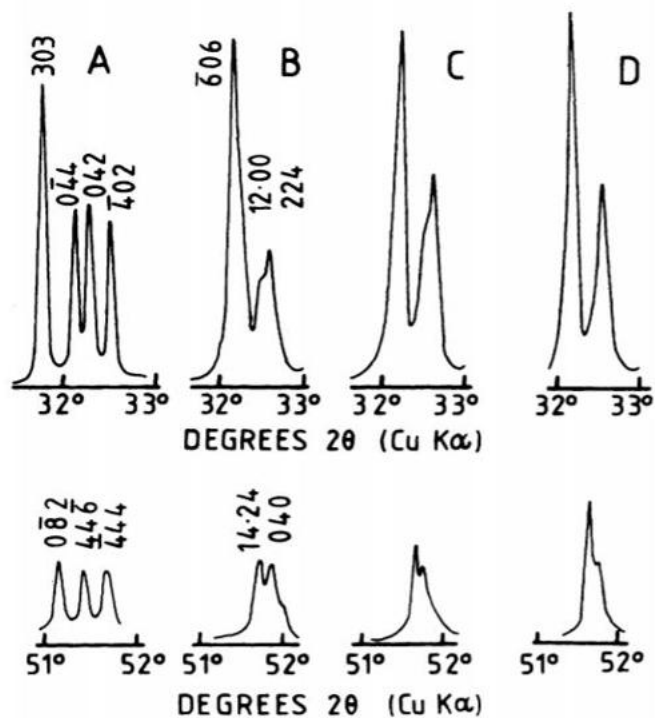
Οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτεροι και φτωχότεροι σε ιόντα και συνήθως σχηματίζουν πολύμορφα όπως  $M_1$  και  $T_2$ . Κρύσταλλοι που ταυτοχρόνως περιέχουν τα πολύμορφα  $M_1$  και  $M_3$  γίνονται ένα, με τον  $M_1$  να συνθέτει τον πυρήνα του κρυστάλλου και το  $M_3$  να καταλαμβάνει τις περιφερειακές περιοχές. Η αιτία κρύβεται πίσω από το κλίνκερ που στους  $1450^\circ\text{C}$  βρίσκεται σε υγρή φάση και γίνεται πλουσιότερο σε  $\text{MgO}$  καθώς κρυσταλλοποιείται, προκαλώντας το υλικό που αναποτίθεται αργότερα να παραμείνει ως  $M_3$ . Η μεταμόρφωση του  $M_3$  σε  $M_1$  γίνεται λόγω ψύξης. Ο ρυθμός ψύξης έχει ιδιαίτερο ρόλο στο πολύμορφο που θα σχηματιστεί. Μια αργή ψύξη ευνοεί την μετατροπή  $M_3 \rightarrow M_1$  και με περαιτέρω αργή ψύξη σε  $T_2$ . Η μετατροπή σε  $T_2$  είναι δυνατή μόνο αν το  $\text{C}_3\text{S}$  είναι φτωχό σε υποκαταστάστες ιόντων και μόνο τότε. Σύμφωνα με έρευνες πολλοί είναι εκείνοι που πιστεύουν ότι το πολύμορφο  $M_1$  παρεξηγήθηκε ως πολύμορφο R. Μέσα από αναλύσεις XRD όντως η θεωρία αυτή επιβεβαιώθηκε κατά κάποιον τρόπο καθώς η ζήτηση σε  $\text{MgO}$  για τον τύπο R είναι μεγαλύτερη από τους άλλους τύπους, κριτήριο που δεν καλύφθηκε. Ακόμη μέσω της περίθλασης ηλεκτρονίων αποδείχτηκε τελικώς ότι οι μέχρι πρότείνως ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι ήταν στην πραγματικότητα μονοκλινείς ή τρικλινείς. Παρόλα αυτά η παρουσία φθορίου δρα προς τιμήν του τύπου R.

Τα πολύμορφα μπορούν να αναγνωριστούν μέσω XRD ανάλυσης. Η δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι τα ακτινοδιαγράμματα των διαφόρων πολυμόρφων και πιο συγκεκριμένα οι κορυφές αυτών παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες και μερικές φορές οι κορυφές αυτές αλληλεπικαλύπτονται με άλλες φάσεις, καθιστώντας τελικώς δύσκολη την αναγνώριση.

Την διαδικασία διευκολύνει το % των ιόντων υποκαταστατών που εντοπίζεται σε κάθε τύπο αλίτη.

Η εικόνα περιγράφει αναλυτικά τα ακτινοδιαγράμματα και τις διαφορές μεταξύ των διαφορετικών τύπων αλίτη, τουλάχιστον όπου αυτές εντοπίζονται για τι μοίρες 32-33 ° και 51-52°. Για τις κορυφές του A αντιστοιχεί το πολύμορφο T<sub>1</sub>, για το B το M<sub>3</sub>, για το C το M<sub>3</sub>+M<sub>1</sub> και για το D αντιστοιχεί το M<sub>1</sub> πολύμορφο.

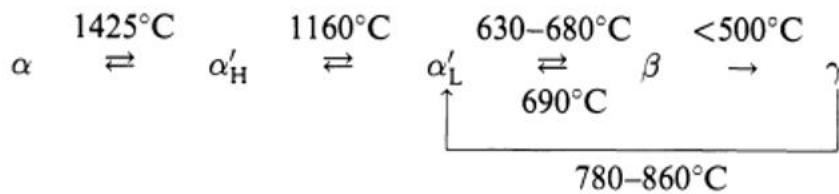
Μέσω DTA ανάλυσης οι δύο μορφές M<sub>1</sub> και M<sub>3</sub> οδηγούνται σε τύπο T<sub>2</sub> όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 700°C. Λόγω της επίδρασης των υποκαταστατών, ούτε το T<sub>3</sub> και το M<sub>2</sub> φαίνεται να σχηματίζονται κατά την θέρμανση. Αν τα ιόντα υποκατάστασης είναι περιορισμένα τότε σχηματίζονται ενδόθερμες αντιδράσεις στους 790 – 850 °C και τύπο M<sub>1</sub> και στους 950 °C M<sub>3</sub>. Αν όμως υπάρχει υψηλή περιεκτικότητα σε MgO τότε με βάση τα δεδομένα ολοκληρώνεται ο σχηματισμός M<sub>3</sub>.



Εικόνα 27 : Διαφορές και ομοιότητες διαφορετικών πολυμόρφων αλίτη μέσω XRD ανάλυσης

### 2.5.2 C<sub>2</sub>S – Belite Phase (Larnite)

Δεύτερη και πολύ σημαντική φάση είναι η φάση C<sub>2</sub>S και είναι υπεύθυνη για τις αντοχές των 28 ημερών στο τσιμέντο. Ο μπελίτης διαθέτει έξι διαφορετικά πολύμορφα. Το **α** πολύμορφο είναι αυτό που αναπτύσσεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1425°C) το οποίο είναι σταθερό μέχρι τους 1160°C όπου και μεταπίπτει σε άλλη μορφή, αυτή του **α<sub>H</sub>'** το οποίο και αυτό με την σειρά του είναι σταθερό στους 1160°C μέχρι τους 680-630°C (650°C) όπου και μετατρέπεται σε **α<sub>L</sub>'**. Επόμενο πολύμορφο εντοπίζεται στους 650°C και κάτω αλλά πάνω από τους 500°C. Γενικά τόσο τα πολύμορφα της οικογένειας **α** όσο και το πολύμορφο **β** δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην κρυσταλλική τους δομή. Με την περαιτέρω ψύξη του **β** σχηματίζεται το πολύμορφο **γ** το οποίο παραμένει σταθερό στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και παρουσιάζει εμφανώς διακριτή δομή. Τελευταίες έρευνες έδειξαν ότι στην πραγματικότητα υπάρχουν άλλα δύο πολύμορφα μπελίτη τα οποία υποστηρίζεται ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα από ότι ο αλίτης. Αυτά είναι ένα πολύμορφο υψηλής ενεργότητας όπου παρουσιάζεται ως μια άμορφη φάση του XRD και ένα άλλο πολύμορφο που συμβολίζεται ως x- C<sub>2</sub>S και παρουσιάζει δομή που μοιάζει με μικρές σήραγγες (οι μικρές αυτές σήραγγες πιστεύεται ότι ευθύνονται για την αύξηση της ενεργότητας). Αυτά τα πολύμορφα παρουσιάζουν την ίδια χημική σύνθεση με τα κρυσταλλικά απλά έχουν σημειώνουν αυτή την μικρή αύξηση της ενεργότητας από τα πολύμορφα που παρουσιάζονται στη κοινή παραγωγική διαδικασία τσιμέντου.



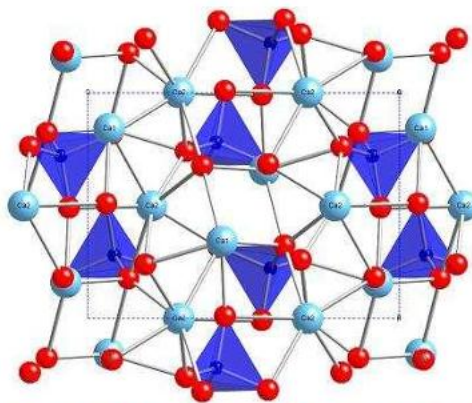
Τα

πολύμορφα του αλίτη και του μπελίτη παρουσιάζουν ομοιότητα ως προς την σταθερότητα πολυμόρφων μέγιστων θερμοκρασιών. Καταφέρνουν να διατηρήσουν την σταθερότητά τους με επίτευξη ταχείας ψύξης, με την ενσωμάτωση ξένων ιόντων και με την διαμόρφωση σωματιδίων κατάλληλου μεγέθους.

Το Βα προωθεί τον σχηματισμό του α πολυμόρφου, το Ρ το αΗ', ενώ το β πολύμορφο σταθεροποιείται από ένα ευρύ φάσμα στοιχείων. Η ενσωμάτωση ξένων ιόντων οδηγεί σε μια ελαφρά μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (η φάση με τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι η σταθερή). Η ενσωμάτωση ξένων ιόντων θα μπορούσε να επεκτείνει τη ζώνη θερμοδυναμικής σταθερότητας. Ο συνδυασμός ξένων ιόντων και γρήγορης ψύξης συντελεί στην δημιουργία μόνο α και β πολυμόρφων. Ωστόσο ο απαιτούμενος ρυθμός ψύξης δεν επιτυγχάνεται πάντα με την ίδια ευκολία.

Η προσθήκη αλουμινίου αντικαθιστά τα πυριτικά τετράεδρα και σταθεροποιεί το β- C<sub>2</sub>S. Επίσης η προσθήκη θείου κατά την παραγωγή κλίνκερ μπορεί επίσης να προκαλέσει αύξηση του αλουμινίου στις πυριτικές φάσεις. Υπάρχουν όμως και έρευνες που καταδεικνύουν ότι η προσθήκη SO<sub>3</sub> προάγει τον σχηματισμό C<sub>2</sub>S εις βάρος του C<sub>3</sub>S. Για ποσοστό 4,4% κ.β – αντί του SiO<sub>2</sub> – το SO<sub>3</sub> σταθεροποιεί το β-C<sub>2</sub>S. Ο φώσφορος μπορεί να εισέλθει στην δομή του μπελίτη και να δημιουργήσει και αυτός β-C<sub>2</sub>S. Με την συμβολή του φωσφόρου και των φωσφορικών αλάτων διαπιστώθηκε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες κλίνκερ, ο φωσφόρος οδηγεί στο σχηματισμό υδροξυλαπατίτη που σχετίζεται με την κατανάλωση ασβεστίου. Σε αυξημένες θερμοκρασίες, λαμβάνει χώρα αποσύνθεση του υδροξυλαπατίτη. Ποσότητα φωσφόρου που δύναται να ξεπεράσει τα φυσιολογικά όρια του φωσφόρου στο μίγμα αποσταθεροποιεί το C<sub>3</sub>A επειδή το αλουμίνιο ενσωματώνεται όλο και περισσότερο στο C<sub>2</sub>S.

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σχετικά με την προσθήκη βορίου και το πώς αυτό επιδρά στην δημιουργία μπελίτη, έδειξαν ότι το βόριο και μεν οδηγεί σε μια παραλλαγή στην χημική δομή των C<sub>2</sub>S πολυμόρφων – και αυτό έχει σαν συνέπεια την αντικατάσταση των πυριτικών τετραέδρων από βορικά τετράεδρα και την αντικατάσταση του ασβεστίου – αλλά ταυτόχρονα προσδίδει στον μπελίτη την επιθυμητή σταθερότητα.

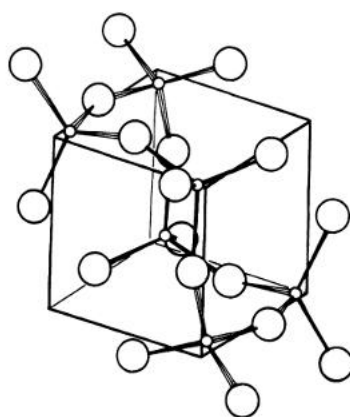


Εικόνα 28: Δομή μπελίτη (Larnite), β-C<sub>2</sub>S πολύμορφο. Οι γαλάζιες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τα άτομα ασβεστίου όπου ενώνονται με πυριτικά τετράεδρα (μπλέ) και άτομα οξυγόνου (κόκκινο).

### 2.5.3. C<sub>3</sub>A – Tricalcium Aluminate Phase

Το C<sub>3</sub>A και C<sub>4</sub>AF βοηθούν τα οξείδια του ασβεστίου και πυριτίου να αντιδράσουν για να σχηματίσουν C<sub>3</sub>S και C<sub>2</sub>S. Το C<sub>3</sub>A αντιδρά απότομα με το νερό κατά την ενυδάτωση για αυτό η γύψος προστίθεται στο τσιμέντρο με σκοπό να επιβραδύνει την αντίδραση αυτή.

Το C<sub>3</sub>A δεν παρουσιάζει πολυμορφισμό, ανήκει στο κυβικό σύστημα και η δομή του αποτελείται από ιόντα Ca<sup>+2</sup> και από δακτύλιους έξι τετραέδρων AlO<sub>4</sub>. Οι δακτύλιοι είναι πολύ συσσωματωμένοι και έτσι τα Al τοποθετούνται κοντά στις έξι από τις γωνίες του κύβου ενώ τα ασβεστούχα ιόντα εμφανίζονται στα κέντρα.



Εικόνα 29: Δομή C<sub>3</sub>A. Ιόντα Ca<sup>+2</sup> και δακτύλιοι έξι τετραέδρων AlO<sub>4</sub>

Το C<sub>3</sub>A μπορεί να ενσωματώσει Na<sup>+</sup> με υποκατάσταση Ca<sup>+2</sup> με συμπερίληψη ενός δευτέρου ιόντος Na<sup>+</sup>, δημιουργώντας στερεό διάλυμα με τύπο Na<sub>2x</sub>Ca<sub>3-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (F5, R1, R5, T4). Η υποκατάσταση αυτή μπορεί να γίνει μέχρι ποσοστού 1% Na<sub>2</sub>O χωρίς αλλαγές στην δομή (δομή C<sub>I</sub> - κυβικό σύστημα). Υπάρχουν διάφορες αλλαγές στην δομή της αργιλικής φάσης, μερικές από αυτές είναι οι C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, C<sub>II</sub>+O, O, M.

Το Al μπορεί να αντικατασταθεί από ιόντα εκ των οποίων οι πιο σημαντικοί υποκαταστάτες είναι τα Fe<sup>+3</sup>, Si<sup>+4</sup>. Τα όρια υποκατάστασης υπό συνθήκες ισορροπίας είναι ~2% για το SiO<sub>2</sub> και 3-4% για το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Υψηλότερα ποσοστά υποκατάστασης μπορούν να επιτευχθούν σε συνθήκες μη ισορροπίας. Βιβλιογραφικές αναφορές κάνουν λόγο για μια υποτιθέμενη ένωση NC<sub>8</sub>A<sub>3</sub> όπου αντιστοιχεί σε ποσοστά 6-7% οξειδίου του νατρίου.

Μια καθαρή αργιλική φάση περιέχει 62.3% CaO και 37.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τα οξείδια των υποκαταστατών να πλησιάζουν το 13% για το κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης και το 20% για το ορθορομβικό.

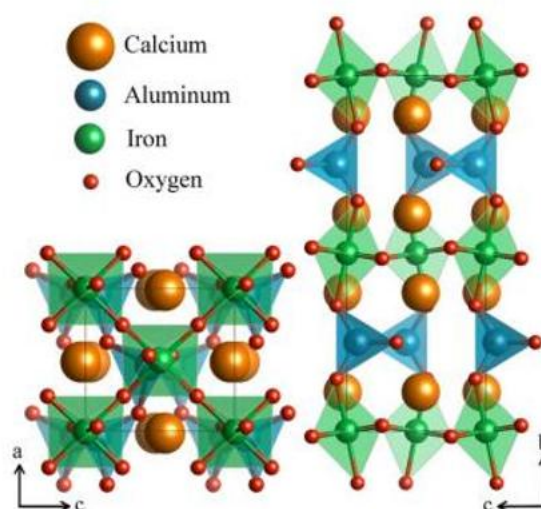


## 2.5.4 C<sub>3</sub>AF – Brownmillerite / Calcium Aluminoferrite Phase

Η σιδηρο-αργιλική φάση συνθέτεται από 46.1% CaO, 21.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 32.9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Περιέχει περίπου 10% οξείδια υποκαταστατών. Η πιο αντιπροσωπευτική χημική του φόρμουλα είναι η ακόλουθη: Ca<sub>2</sub>AlFe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.2</sub>Si<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>5</sub> αντικαθιστώντας μέρος του Fe<sup>+3</sup> με Mg<sup>+2</sup> και ίσης ποσότητας με Si<sup>+4</sup> και Ti<sup>+4</sup>.

Τα ανθεκτικά σε θειικά, κλίνκερ και τσιμέντο τύπου Portland συμπεριλαμβανομένων και εκείνων των τύπων κλίνκερ που κατασκευάζονται για oil wells, παρουσιάζουν υψηλές αναλογίες σε Fe προς Al. Από αναλύσεις XRD έχει προκύψει ότι σε αντίθεση με τα κανονικά κλίνκερ – τσιμέντα τύπου Portland, στα ανθεκτικά σε θειικά κλίνκερ – τσιμέντα υπάρχει σημαντική αντικατάσταση του Al<sup>+3</sup> αντί του Fe<sup>+3</sup> στην σύνθεση C<sub>4</sub>AF. Διαπιστώνεται επομένως ότι υπάρχει μεγάλη ποικιλία στην σύνθεση. Οι μέσες περιεκτικότητες σε MgO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σχετίζονται με αυτές του κλίνκερ και η περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> τείνει να αυξάνεται με αυτή του MgO. Επίσης έχουν αναφερθεί περιεκτικότητες SO<sub>3</sub> έως 0,9%. Στοιχεία όπως το Mn<sup>+3</sup> μπορεί επίσης να αντικαταστήσει Fe<sup>+3</sup> και μέχρι και 60% του Al<sup>+3</sup> του C<sub>4</sub>AF. Οι Marinho & Glasser διαπίστωσαν ότι η αντικατάσταση Ti<sup>+4</sup> δύναται να προκαλέσει αλλαγές στην στοιβαξη του C<sub>4</sub>AF αλλά αυτό αποτελεί ένα σχετικό συμπέρασμα αφού το τιτάνιο αποτελεί δευτερεύων υποκαταστάτης.

Το C<sub>4</sub>AF κατά την ψύξη του αποκτά ένα μαύρο χρώμα το οποίο εξηγείται λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Εάν το C<sub>4</sub>AF ψυχθεί με N<sub>2</sub> ή σβήσει με νερό χάνει το σκούρο του χρώμα. Το C<sub>4</sub>AF προσδίδει στο τσιμέντο το γκρι του χρώμα (λόγω παρουσίας σιδήρου).



Εικόνα 30: Δομή Brownmillerite

## Κεφάλαιο 3: Βιομηχανία Τσιμέντου - Απότυπωμα Άνθρακα & Εκπομπές

### 3.1 Ο ρόλος της βιομηχανίας τσιμέντου στην παραγωγή εκπομπών

Τα τελευταία χρόνια σημειώθηκε αύξηση της παραγωγικότητας και ζήτησης φυσικών πόρων, με σκοπό την κάλυψη των αναγκών του κοινωνικού συνόλου. Οι αυξημένες απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου, οδήγησαν σε μια περίοδο τεχνολογικής, επιστημονικής και βιομηχανικής ανάπτυξης. Αυτή η ταχεία μεταμόρφωση επέφερε πολλές ανεπιθύμητες αλλαγές στο φυσικό περιβάλλον, προκαλώντας μερικές φορές ανυπολόγιστες ζημιές και βλάβες. Ο ρόλος της βιομηχανίας ήταν χαρακτηριστικός και κύριος για την τροπή της κατάσταση του περιβάλλοντος. Τα πρώτα χρόνια της βιομηχανικής εξέλιξης δεν υπήρχε η κατάλληλη μέριμνα για την προφύλαξη του περιβάλλοντος και του οικοσυστήματος με αποτέλεσμα το περιβάλλον να εκτεθεί, θα έλεγε κανείς, ανεπανόρθωτα μέσω ρυπογόνων εκπομπών και άλλων επιμολυντικών ουσιών. Το πρόβλημα φαίνεται να απόκτησε ακόμα μεγαλύτερες διαστάσεις κατά την δεκαετία του 1980 όπου λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και της βιομηχανικής ανάπτυξης, σημειώθηκαν μεγάλες ετήσιες μειώσεις στις μέσες συγκεντρώσεις του όζοντος. Μετρήσεις από δορυφόρους, αεροσκάφη και επίγειους αισθητήρες που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι μεταξύ των δεκαετιών 1970 και 1990, τα επίπεδα της στήλης του όζοντος μειώθηκαν κατά 5%. Η μείωση αυτή, της στιβάδας του όζοντος επέφερε την αύξηση της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας που έφτασε στην επιφάνεια της Γης.

Η βιομηχανία τσιμέντου αποτελεί μια βαριά βιομηχανία που εξαρτάται από τις μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες, ενώ παράλληλα για την ομαλή λειτουργία της καταναλώνει τεράστιες ποσότητες ενέργειας. Για να επισημανθεί η επίδραση που έχει η τσιμεντοβιομηχανία στις εκπομπές και ιδιαίτερα στο αποτύπωμα του άνθρακα που αφήνει, τα επίπεδα παραγωγής της παρομοιάστηκαν ισάξια με μιας χώρας που αν μάλιστα γινόταν σύγκριση θα έβγαινε 3<sup>η</sup> – πίσω από Κίνα και Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής – στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.



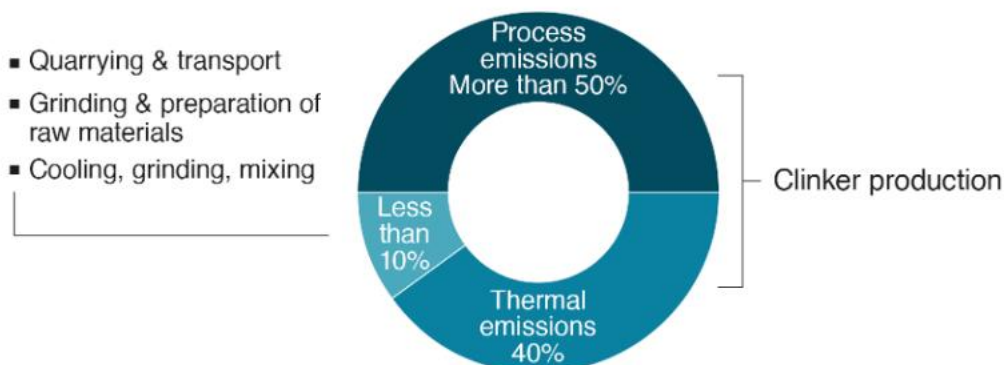
## 3.2 Είδη Εκπομπών

Από την καύση εναλλακτικών ή μη καυσίμων παραγονται ρύποι. Τα εργοστάσια τσιμέντου έρχονται αντιμέτωποι με τους εξής κύριους ρύπους:

- Διοξείδιο του άνθρακα (  $\text{CO}_2$  – φαινόμενο του θερμοκηπίου, τρύπα του όζοντος)
- Μονοξείδιο του άνθρακα (  $\text{CO}$  – φωτοχημικό νέφος)
- Οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$  – φωτοχημικό νέφος)
- Οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$  – Όξινη βροχή)

### 3.2.1 Εκπομπές $\text{CO}_2$

Η βιομηχανία τσιμέντου είναι υπεύθυνη για το 8% της παγκόσμιας παραγωγής σε εκπομπές  $\text{CO}_2$ , σύμφωνα με το Royal Institute of International Affairs του Λονδίνου (Βασιλικό Ινστιτούτο Διεθνών Υποθέσεων). Κύριος ρυπαντής και υπαίτιος για τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στα εργοστάσια τσιμέντου αποτελεί το κλίνκερ, δηλαδή οι πρώτες ύλες που δομούν την φαρίνα και η διαδικασία της έψησης που διαμορφώνει το κλίνκερ (~530  $\text{CO}_2$  kg / tn κλίνκερ). Εκπομπές προκαλούνται και από την καύση των καυσίμων (~320  $\text{CO}_2$  kg / tn κλίνκερ). Ο περιορισμός επιτυγχάνεται μέσω της ελάττωσης της θερμικής κατανάλωσης, με την παραγωγή τσιμέντων από την προσθήκη υλικών ευνοϊκών για τα δεδομένα και τις συνθήκες του κλιβάνου (με πιθανό μέτρο την αντικατάσταση των υλικών όπως οι ασβεστόλιθοι) και με την χρήση φυσικά εναλλακτικών καυσίμων έναντι των συμβατικών. Αυτή η ομάδα εκπομπών θεωρείται κυρίως υπεύθυνη για το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και την Τρύπα του Όζοντος.



Source: Chatham House

BBC

Εικόνα 31: Τα ποσοστά παραγωγής  $\text{CO}_2$  σε σχέση με τα στάδια παραγωγής του κλίνκερ

### 3.2.2 Εκπομπές CO

Είναι άοσμο, άχρωμο, άγευστο αέριο, λιγότερο πυκνό από τον αέρα. Αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο οξυγόνου και ανήκει στην οικογένεια οξοανθράκων. Δημιουργείται όταν μια καύση είναι ατελής, δηλαδή όταν καύσιμα όπως το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, ο άνθρακας, το ξύλο δεν καίγονται πλήρως, με αυτό να έχει ως συνέπεια αυξημένη θερμική κατανάλωση. Μονοξειδίο του άνθρακα μπορεί να παράξουν οι μηχανές καύσης άνθρακα, τα αυτοκίνητα αλλά και τα τσιγάρα.. Καύσιμα που διοχετεύονται με σκοπό την χρήση οικιακών συσκευών όπως οι λέβητες, οι θερμοσίφωνες, οι κουζίνες, τα συστήματα κεντρικής θέρμανσης συμβάλλουν και αυτές σε ένα μερίδιο των εκπομπών, ειδικά όταν έχει γίνει λάθος συντήρηση ή λάθος εγκατάσταση. Άλλες πιθανές εστίες μονοξειδίου το άνθρακα μπορεί να είναι οι καπνοδόχοι και οι καμινάδες όταν αυτές έχουν φράξει. Αυτό αποτρέπει την διαφυγή του μονοξειδίου με αποτέλεσμα να η συγκέντρωση να φτάνει επικίνδυνα επίπεδα. Στην τσιμεντοβιομηχανία το μονοξειδίο του άνθρακα παράγεται κατά την καύση στον κλίβανο και απελευθερώνεται από τις καπνοδόχους. Με την παρουσία όμως οξυγόνου το μονοξείδο του άνθρακα μειώνεται κατά τα στάδια της έψησης και του προασβεστοποιητή.

Η έκθεση του ανθρώπου με εκπομπές CO δυσχαιρένει την μεταφορά του οξυγόνου στους ιστούς, ενδέχεται να προκαλέσει αδιαθεσία ενώ αν ο ανθρώπινος οργανισμός εκτεθεί ανεπανόρθωτα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, οδηγεί σε θάνατο από δηλητηρίαση. Πιο συγκεκριμένα όταν το μονοξείδιο εισέρχεται με την εισπνοή στο εσωτερικό του οργανισμού, με την κυκλοφορία του αίματος ενώνεται και αναμινύεται με την αιμοσφαιρίνη και τότε παράγεται καρβοξυαιμοσφαιρίνη. Το αίμα μετά από αυτό αδυνατεί να μεταφέρει οξυγόνο στα κύτταρα και τους ιστούς με αποτέλεσμα ο οργανισμός να πεθαίνει. Συμπτώματα δηλητηρίασης από μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να είναι ο πονοκέφαλος, η ζάλη, η κούραση, ο πόνος στο στομάχι, η δύσπνοια και η δυσκολία στην αναπνοή, η λιποθυμία, ενώ όταν ο ανθρώπινος οργανισμός εκτεθεί για μικρό χρονικό διάστημα ή για χαμηλες συγκεντρώσεις τότε τα συμπτώματά του μοιάζουν με εκείνα της γρίπης ή της τροφικής δηλητηρίασης. Φυσικό επομένως είναι πως όσο περισσότερο ο άνθρωπος βρίσκεται εκτεθειμένος στο αέριο τόσο χειρότερο είναι για την υγεία του.

### 3.2.3 Εκπομπές NOx

Ο χημικός τύπος αφορά κυρίως το αέριο μίγμα μονοξειδίου του αζώτου και το διοξείδιο του αζώτου που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Στην ομάδα ανήκει και το υποξείδιο του αζώτου  $N_2O$  που συντελεί στο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου.

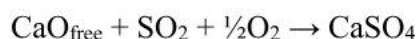
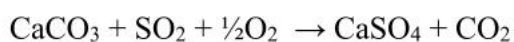
Είναι κατηγορία ρύπων που προέρχονται από το άζωτο των καυσίμων και του αέρα καύσης. Το θερμικό NOx προκύπτει σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $1200^{\circ}C$ , πληροφορία που μαρτυρά ότι οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου δημιουργούνται μόνον εντός κλιβάνου, καθώς δεν υπάρχει άλλο στάδιο της παραγωγής που να πλησιάζει σε τόσο μεγάλες θερμοκρασίες. Η παραγωγή θερμικού NOx εξαρτάται από την θερμοκρασία της φλόγας και το σχήμα της, δηλαδή στην ουσία την επιλογή του καυστήρα, το ποσοστό του  $O_2$  εσωτερικά του κλιβάνου, τα υψηλά ποσοστά LSF και SM και τέλος τον χρόνο παραμονής του υλικού φαρίνας/κλίνκερ' και των αερίων στην ζώνη έψησης. Τα οξείδια αζώτου των καυσίμων παράγονται από την οξειδωση αυτού και δημιουργούνται μεταξύ των  $850$  με  $1100^{\circ}C$ . Η δημιουργία τους εξαρτάται από την ποσότητα του αζώτου που διαθέτει κάθε καύσιμο και όπως προαναφέρθηκε, την συγκέντρωση οξυγόνου στην ζώνη έψησης.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές, είναι και αυτοί που τον θέτουν υπό περιορισμό. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να τεθεί υπό έλεγχο η παραγωγή των οξειδίων μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας της φλόγας, από τον διαρκή έλεγχο της πορείας της καύσης<sup>[19]</sup> κρατώντας σταθερή την λειτουργία του κλιβάνου και επιλέγοντας έναν τύπο καυστήρα χαμηλών NOx (μείωση πρωτογενούς αέρα). Ακόμη με τον περιορισμό των συμβατών καυσίμων και την χρήση εναλλακτικών επιτυγχάνονται χαμηλότερα ποσοστά εκπομπών. Επιπλέον τρόπος αντιμετώπισης και πολυ αποτελεσματικός είναι ο ψεκασμός με αμμωνία ( $NH_3$ ). Από την προσθήκη αμμωνίας με NO προκύπτει νερό και άζωτο  $N_2$  ενώ η χρήση προασβεστοποιητή (calciner) – μετά τον προθερμαντή και πριν την είσοδο της φαρίνας στο ΠΚ – συμβάλλει θετικά στην μείωση των εκπομπών ( $N + NO \rightarrow N_2 + O$ ) (staged combustion).

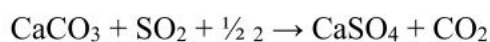
Η έκθεση του ανθρώπου με ρύπους αζώτου συμβάλλει στην εξασθένηση του οργανισμού και οδηγεί στην πνευμονία, βλάπτει ανεπανόρθωτα τους ιστούς των πνευμόνων και η συνεχής έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις προκαλεί εμφύσημα. Για το περιβάλλον η παρουσία τους σηματοδοτεί την επιβάρυνση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου και στον σχηματισμό φωτοχημικού νέφους και όξινης βροχής.

### 3.2.4 Εκπομπές SO<sub>x</sub>

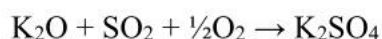
Προέρχεται σαν SO<sub>2</sub> είτε από τις πρώτες ύλες είτε από τα καύσιμα. Αρχίζει να παράγεται κατά το στάδιο της προθέρμανσης, στους 300°C, αλλά απορροφάται από τον προθερμαντή μέσω των αντιδράσεων:



Εφόσον εμπεριέχεται στις πρώτες ύλες, SO<sub>2</sub> απορροφάται απ'τον μύλο χώματος και το σακκόφιλτρο:



Εσωτερικά του κλιβάνου, επίσης μπορεί να διαμορφωθεί SO<sub>2</sub>, το οποίο απορροφάται από την ελευθέρα CaO και από τα οξειδία του νατρίου και καλίου:

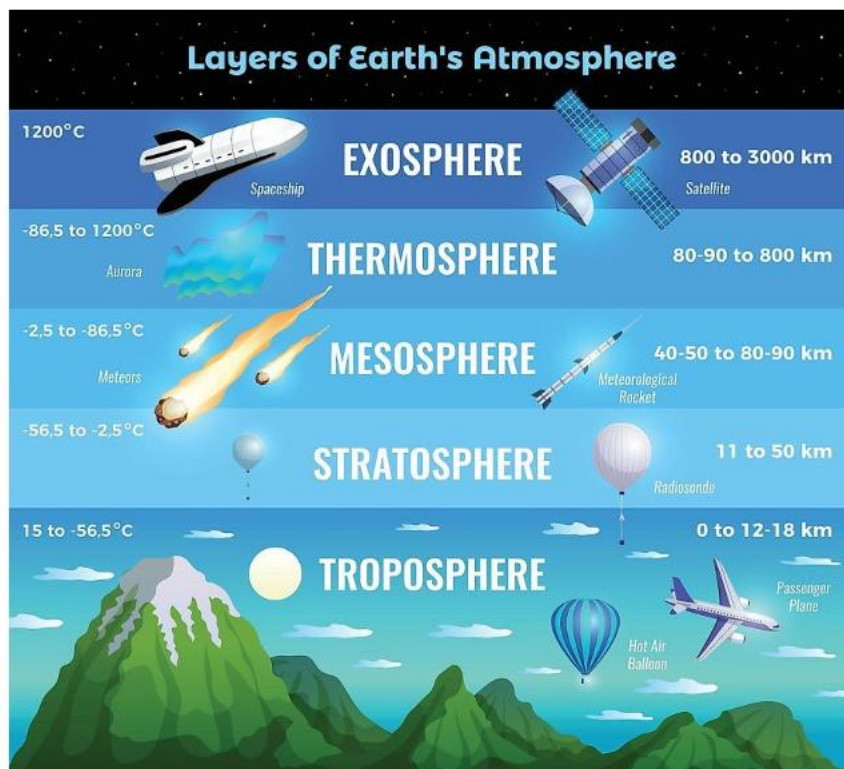


Οι εκπομπές SO<sub>2</sub> προκαλούν ερεθισμό στα μάτια (μείωση ορατότητας), τη μύτη και τον λαιμό. Επηρεάζουν πνεύμονες και προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα ενώ επιβαρύνουν ιδιαίτερα ανθρώπους που πάσχουν από άσθμα. Τα οξέα που προκύπτουν από το SO<sub>2</sub> αντιδρούν με το νερό και δημιουργούν την όξινη βροχή. Η όξινη κατακρήμνιση είναι καταστρεπτική για δάση, έδαφος, καλλιέργειες, μνημεία.

### 3.3 Ατμοσφαιρική Ρύπανση

#### 3.3.1 Τρύπα της Στιβάδας του Όζοντος

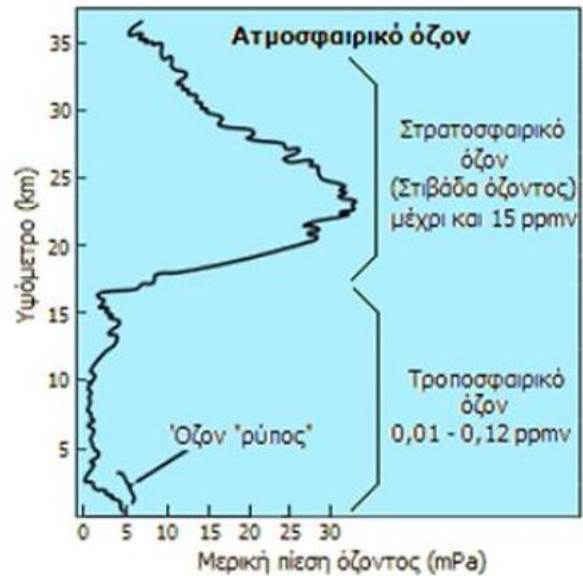
Το Όζον σαν αέριο αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου ( $O_3$ ). Δεν διαφέρει πολύ από το κοινό  $O_2$ , απλά απαρτίζεται από ακόμη ένα μόριο οξυγόνου. Το Όζον συνιστά τμήμα της Στρατόσφαιρας (12 – 50km), αν και εντοπίζεται και στην Τροπόσφαιρα (0 – 18km). Η μεταβολή του πάχους Τροπόσφαιρας και Στρατόσφαιρας έγκειται στην μεταβολή της στιβάδας του όζοντος στους πόλους και τις τροπικές περιοχές. Ακολουθούν τα στρώματα της Μεσόσφαιρας, Θερμόσφαιρας, Εξώσφαιρας, όπου ήδη από την Μεσόσφαιρα και μετά έχει πάνγει να υπάρχει όζον.



Εικόνα 32: Τα στρώματα της ατμόσφαιρας

Στην Στρατόσφαιρα, το Όζον, σχηματίζεται φυσικά από την επίδραση των μορίων οξυγόνου με την υπεριώδη ακτινοβολία και η παρουσία του είναι αναγκαία, χρήσιμη και προστατευτική. Ο όρος <<στρώμα>> αποφεύγεται καθώς δεν αποτελεί ξεκάθαρο, αμιγές κομμάτι της Στρατόσφαιρας.

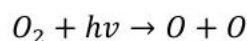
Στην ουσία είναι ένα λεπτό, διάχυτο στρώμα που συνυπάρχουν όλα τα συστατικά της ατμόσφαιρας, απλά το όζον βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των 0,1 -1,1 ppmv, παρόλα αυτά μεγαλύτερες της Τροπόσφαιρας. Η αραιή του εξάπλωση, διαμορφώνει την Στιβάδα του Όζοντος προφυλάσσοντας την Γη από την υπερϊώδη ακτινοβολία (UV – UltraViolet) του Ήλιου και εξασφαλίζοντας την προστασία της ζωής από οξειδωτικές



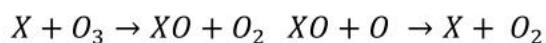
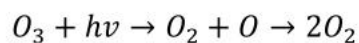
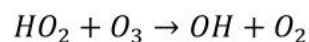
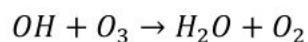
βλάβες στα βιομόρια και τον άνθρωπο (καρκίνος του δέρματος, ηλιακά εγκαύματα, βασικοκυτταρικός καρκίνος, μελάνωμα). Όπως δημιουργείται φυσικά έτσι και καταστρέφεται από την συνένωσή του με άλλα φυσικά αέρια της ατμόσφαιρας. Το ισοζύγιο δημιουργίας – καταστροφής του Όζοντος βρισκόταν σε κατάσταση ισορροπίας μέχρι την πρόσφατη υπερδραστηριοποίηση των ανθρώπων. Οι αντιδράσεις γέννησης και αποδόμησης του όζοντος ονομάστηκαν και αντιδράσεις Chapman (Chapman Reactions), από τον Σίντνεϊ Τσάπμαν, Βρετανό μαθηματικό και γεωφυσικό όπου το 1930 εξήγησε την σημασία της παρουσίας Όζοντος στην Στρατόσφαιρα. Παρακλατω παρατίθενται αυτές οι αντιδράσεις.

Εικόνα 33: Τροποσφαιρικό και Στρατοσφαιρικό Όζον με βάση το υψόμετρο και τη πίεση

### ~ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ CHAPMAN ~



(όπου M → μόρια της ατμόσφαιρας)

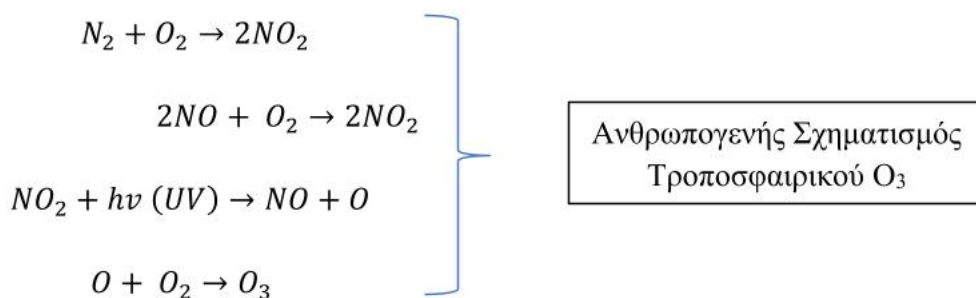


Φυσικός Σχηματισμός  
Στρατοσφαιρικού O<sub>3</sub>

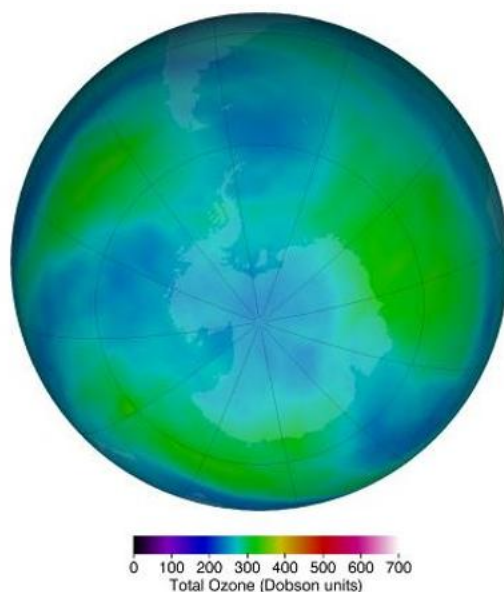
Φυσική Καταστροφή  
Στρατοσφαιρικού O<sub>3</sub>



Στην Τροπόσφαιρα, το Όζον κατά την δεκαετία του 1970 λογιζόταν ως αδρανές αέριο αργότερα, γνωστοποιήθηκε ότι διαμορφώνεται από τους ρύπους ανθρωπογενούς προελεύσεως και λογίζεται ως ένας από τους κυρίαρχους ατμοσφαιρικούς ρύπους των αστικών περιοχών με μεγάλη εξάπλωση και πέρα από αυτές. Στα κατώτερα επίπεδα της Τροπόσφαιρας λογίζεται τοξικό για την ζωή, ενώ πιο συγκεκριμένα στον άνθρωπο, η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει μόνιμη βλάβη στους πνεύμονες, περαιτέρω καρδιακά προβλήματα, να δημιουργήσει βήχα, ερεθισμό στον λαιμό, βρογχίτιδα, άσθμα, πόνο στο στήθος. Στην Τροπόσφαιρα σχηματίζεται έπειτα από την συνένωση χημικών αντιδράσεων που παράγονται από ατμοσφαιρικούς ρύπους, εξατμίσεις οχημάτων, από ατμούς βενζίνης και άλλων εκπομπών. Λογίζεται ως δευτερογενής ρύπος όταν προκύπτει από οξειδία του αζώτου και ευθύνεται για καταστρεπτικά καιρικά φαινόμενα λόγω των ανθρώπινων ενεργειών όπως το Φωτοχημικό Νέφος (Υδρογονάνθρακες + Οξειδία Αζώτους + Ηλιακό Φως), γνωστό και ως Νέφος Τύπου Λος Άντζελες.



Αυτή η μεταβολή του πάχους της Στιβάδας δεν είναι τυχαία και είναι αυτή που μαρτύρησε την ύπαρξη της Τρύπας υπό μια έννοια. Στους πόλους η Οζονόσφαιρα υφίσταται μια λέπτυνση, σε αντίθεση με τις περιοχές του Ισημερινού που η Οζονόσφαιρα σημειώνει μεγαλύτερο πάχος. Η γνωστή <<Τρύπα του Όζοντος>>, εντοπίστηκε πάνω από την Ανταρκτική κατά τους χειμερινούς μήνες. Όπως θα αναφερθεί και στην συνέχεια η ύπαρξη χαμηλών θερμοκρασιών είναι καταλυτικός παράγοντας στην μείωση του όζοντος. Συγκριτικά με τους πόλους, ο Νότιος πόλος παρουσιάζει μια περαιτέρω μείωση του όζοντος, τον χειμώνα, σε σχέση με τον Βόρειο Πόλο. Μονάδα μέτρησης του όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι οι μονάδες **Dobson Unit (DU)** που αποδίδουν το πάχος (σε 0,01mm) στρώματος καθαρού όζοντος το οποίο θα περιείχε όλο το όζον μιας στήλης επεκτεινόμενη από την επιφάνεια της Γης έως το κενό του διαστήματος ή θα είχε το ίδιο αποτέλεσμα ως προς την απορρόφηση της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Περίπου 1 μονάδα Dobson =  $2,69 \cdot 10^{16}$  μόρια  $O_3/cm^2$  ή με  $0,447 \text{ mmol } O_3/m^2$ . Κατά προσέγγιση ο μέρος όρος όζοντος πάνω στην Γη φτάνει τα 300 DU.



Εικόνα 34: Απεικόνιση της εξάπλωσης του όζοντος στην Γη, σύμφωνα με δορυφόρους της NASA κατά τον μήνα Απρίλιο του 2021

Αυτό φυσικά συνέβει λόγω των αλογονούχων ενώσεων που υπήρξαν στην ατμόσφαιρα και έδρασαν καταλυτικά στην καταστροφή της στιβάδας. Η συνένωση των αλογονούχων ενώσεων με τις χαμηλές θερμοκρασίες, λεπτομέρεια άκρως σημαντική, σχημάτισαν τα λεγόμενα **Στρατοσφαιρικά Νέφη** ( PSC – Polar Stratosphere Clouds). Ανακαλύφθηκαν ταυτόχρονα με την τρύπα του όζοντος, στην Ανταρκτική το 1985 και από εκεί και έπειτα έγινε γνωστή η συνεισφορά τους στην επιδείνωση της στιβάδας.



Εικόνα 35: Πολικά Στρατοσφαιρικά Νέφη πάνω από την Ανταρκτική

Η επιστημονική κοινότητα ανακάλυψε κάποιες ουσίες που λειτουργούν μη ευεργετικά για την Οαζονόσφαιρα` τις ονόμασε ODS (Ozone Depleting Substances) και σε αυτές ανήκουν ομάδες ενώσεων όπως οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), υδροχλωροφθοράνθρακες (HFCs), οι υδροβρωμοφθοράνθρακες (HBFCs), τα halons, το βρωμομεθάνιο ή μεθανοβρωμίδιο, οι ενώσεις τετραχλωράνθρακα και το χλωροφόρμιο.

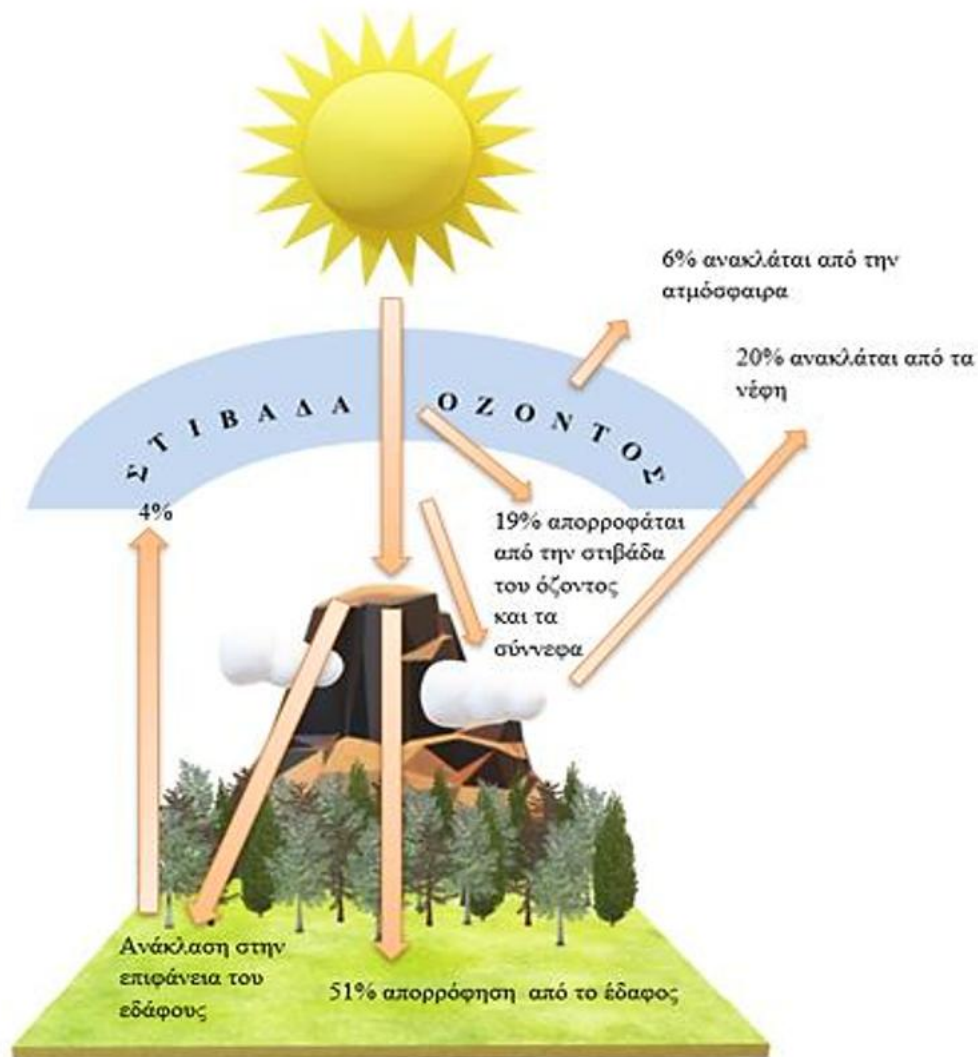
Αυτές οι ουσίες εντοπίζονται σε ανθρώπινα σκευάσματα και η χρήση τους ποικίλλει. Αφορούν ψυκτικά, spray aerosol, βιομηχανικούς διαλύτες, παράγοντες δημιουργίας αφρού, χρησιμοποιούνται σε οικιακές συσκευές όπως κλιματιστικά και ψυγεία. Η παρασκευή και η χρήση τους καθιστά δυνατή την απελευθέρωσή τους στην Τροπόσφαιρα και την είσοδό τους από τις τροπικές περιοχές της, στην Στρατόσφαιρα. Η παρουσία τους σε αυτό το στρώμα της ατμόσφαιρας, τα καθιστά επιβλαβή μέσω προσμίξεων που λαμβάνουν χώρα

Η εξασθένηση της Στιβάδας του Όζοντος σηματοδοτεί αυτόματα με την απορρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία συνδέεται με μεταλλάξεις στο DNA, δερματικές παθήσεις και καρκινοπάθειες, θανατηφόρο δράση σε μονοκύττρους οργανισμούς, προβλήματα στην όραση (καταρράκτη) κ.ά.

### 3.3.2 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Το *Φαινόμενο του Θερμοκηπίου* ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο μαθηματικό και αστρονόμο *Ζοζέφ Φουριέ* το 1824, ενώ στην μελέτη και την διερεύνηση του συνέβαλε και ο μεγάλος χημικός *Σβάντε Αρρένιους*. Το *Φαινόμενο του Θερμοκηπίου* περιγράφει την διαδικασία κατά την οποία μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας - θερμότητας συγκρατείται από την ατμόσφαιρα του πλανήτη με αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του. Στο άκουσμα << Φαινόμενο του Θερμοκηπίου >> ο μέσος άνθρωπος αποκτά αρνητικά συναισθήματα και εκδηλώνει ανησυχίες, συνέπεια που έχει προκύψει από την παρερμηνεία του Φαινομένου. Αυτό συμβαίνει γιατί μεγάλο μέρος του πληθυσμού πιστεύει – λόγω των τελευταίων χρόνων και εξελίξεων – ότι ο άνθρωπος είναι ο κύριος υπαίτιος που επηρεάζει αρνητικά το φαινόμενο και ότι η συνεχής καταπόνησή του από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, θα οδηγήσει σε μη αναστρέψιμες καταστάσεις, δηλαδή στην συνεχή αύξηση της μέσης θερμοκρασίας και τελικώς σε ένα περιβάλλον μη βιώσιμο από τον άνθρωπο, συμπέρασμα άκρως κατανοητό. Παρόλα αυτά το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου αποτελεί ένα **φυσικό φαινόμενο** που προηγείται της ανθρώπινης ύπαρξης και θα συνεχίσει να υπάρχει και μετά από αυτή. Χωρίς αυτό η ζωή στην Γη σήμερα θα ήταν ανέφικτη, μιας και μέσα από διεργασίες του, διαμόρφωσε την θερμοκρασία της (15°C ή 59°F) και την βοήθησε στην δημιουργία της ζωής, στην ανάπτυξη και την διατήρησή της. Χωρίς αυτό η Γη ‘θα πλησίαζε’ σε έναν κρύο πλανήτη, που σε τίποτα δεν θα έμοιαζε με το πως είναι σήμερα. Φυσικά η ατμόσφαιρα της έπαιξε και αυτή ένα ουσιαστικό ρόλο στην προστασία της ζωής.

Η γήινη ατμόσφαιρα συμπεριφέρεται σαν μια δεύτερη, θα έλεγε κανείς, πηγή θερμότητας, όπου συμβάλλει στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας. Ο Ήλιος τροφοδοτεί την Γη με ενέργεια υπό μορφή υπεριώδους – υπέρυθρης ακτινοβολίας (μεγάλων κυμάτων). Ένα μέρος της ακτινοβολίας καταφέρνει και διεισδύει μέχρι την επιφάνεια της Γης (51%), ενώ το υπόλοιπο μέρος ανακλάται στο διάστημα (υπέρυθρη ακτινοβολία) από την ατμόσφαιρα (6%), τα σύννεφα (20%), την ίδια την επιφάνεια της γης (4%) ενώ τέλος ένα μέρος αυτής κατακρατείται από την ίδια την ατμοσφαιρα (στιβάδα του όζοντος) και τα σύννεφα (19%).



Εικόνα 36: Εναλλαγές ποσοστών ηλιακής ενέργειας στην ατμόσφαιρα

Το ποσό ενέργειας που δεσμεύεται από την επιφάνεια της Γης, ένα μέρος αυτού απορροφάται και ένα μέρος αυτού ανακλάται προς το διάστημα. Οι ακτίνες που ταξιδεύουν πίσω μερικές από αυτές καταφέρνουν και διαφεύγουν προς το διάστημα, ενώ άλλες δεσμεύονται από τα αέρια του θερμοκηπίου – τα οποία είναι φυσικής προελεύσεως – και με την θέρμανσή τους επανεκπέμπουν την ακτινοβολία προς κάθε κατεύθυνση ως υπέρυθη πλέον. Το 90% αυτής της δεσμευμένης και επανανακλώμενης από τα αέρια του θερμοκηπίου, υπέρυθρης ακτινοβολίας οδηγείται στο έδαφος, όπου και παραμένει. Η θερμαινόμενη ατμόσφαιρα με την σειρά της εκπέμπει την υπέρυθη ακτινοβολία προς την επιφάνεια της γης. Η κατάληξη όλων αυτών των διαδικασιών είναι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας. Το Φαινόμενο επαναλαμβάνεται διαρκώς αφού οι διεργασίες αυτού είναι φυσικές και αναμενόμενες να εκτελούνται.

Αν και θεωρείται ένα φυσικό φαινόμενο, οι πιθανότητες να ενταθεί και να έχει ολέθριες επιπτώσεις για το περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι υψηλές. Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου δυσχαιρένουν την ήδη καταπονημένη στιβάδα του όζοντος φέρνοντας έτσι την ανθρωπότητα λίγο πιο κοντά στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Από την αρχή της Βιομηχανικής Επανάστασης μέχρι και τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, το ανθρώπινο είδος παράξε 30% περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα και ως και διπλάσιες ποσότητες μεθανίου. Σύμφωνα με την επιστημονική κοινότητα, απόρροια της ραγδαίας τεχνολογικής εξέλιξης είναι η πιθανή αύξηση της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας κατά 3 - 4°C (5,4 - 7,2°F). Συνεπακόλουθα, η ανθρωπότητα έρχεται αντιμέτωπη με την μεταβολή – μεταλλαγή των κλιμάτων, όπου κάτι τέτοιο θα θέσει καινούργια πρότυπα επιβίωσης και θα καταστήσει μεγάλες περιοχές του πλανήτη ξερές ή με ακραίες βροχοπτώσεις. Προβλήματα όπως η ανύψωση της στάθμης της θάλασσας και η τήξη των πάγων του βόρειου και νότιου πόλου με συνέπεια την καταπόντιση πολλών παράκτιων περιοχών, η ερημοποίηση των μέχρι πρότεινως εύκρατων ζωνών λόγω της εκτεταμένης ξηρασίας και λειψυδρίας, η δυσκολία στην παραγωγή τροφίμων και στην εύρεση ποιοτικού εδάφους για καλλιέργειες, η δυσκολία στην επαναπροσαρμογή του ζωικού και φυτικού βασιλείου θα αποτελούν μείζονα ζητήματα προς ταχεία επίλυση. Στόχος όμως είναι η αποφυγή τέτοιου είδους ακραίων καταστάσεων και βεβαίως η σωστή λήψη αποφάσεων για την πρόληψη τέτοιων τρομακτικών επιπτώσεων.

### 3.3.3 Αιθαλομίχλη & Φωτοχημικό Νέφος

**Αιθαλομίχλη** και **Φωτοχημικό Νέφος** συναποτελούν 2 διαφορετικούς τύπους ενός μεγαλύτερου φαινομένου **Ομίχλης** κατ'επέκτασην ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η διαφορά τους έγκειται στην χρονική – κλιματική τους εκδήλωση, στο τρόπο σχηματισμού τους και στην σύσταση τους από βλαβερά αέρια. Η **Αιθαλομίχλη** - χαρακτηριζόμενη και ως **Classical Smog** - εμφανίζεται κατά τους χειμερινούς μήνες όπου επικρατούν ψυχρές θερμοκρασίες και υγρασία. Σαν συστατικά της καταμετρούνται ο καπνός, η ομίχλη και το διοξείδιο του θείου. Το **Φωτοχημικό Νέφος** εμφανίζεται σε ξηρά κλίματα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Το σχηματίζουν ουσίες όπως το PAN (νιτρικό υπεροξυακετύλιο), η ακρολεϊνη, το όζον, η φορμαλδεΰδη, τα οξειδία του αζώτου. Οξειδώνεται στην φύση. Οι δύο τύποι εξετάζονται αναλυτικότερα.

Η **Αιθαλομίχλη** ή **Θειϊκή Αιθαλομίχλη** – όπως ονομάστηκε λόγω της χρήσης θειούχων ορυκτών καυσίμων και άνθρακα – πρωτοπαρατηρήθηκε το 1952 στο Λονδίνο, κράτησε για 5 μέρες (5 – Δεκεμβρίου) και έγινε γνωστή με το όνομα **Μεγάλη Ομίχλη του Λονδίνου ή Μεγαλη Ομίχλη (Great Smog of London / Great Smog of 1952)**. Οι κρύοι χειμώνες του Λονδίνου εξωθούσαν τους κατοίκους του να χρησιμοποιούν περισσότερο άνθρακα για να ζεσταθούν. Ο ανθρακίτης καλής ποιότητας εξαγόταν για να καλυφθούν τα χρέη από τον Β' παγκόσμιο Πόλεμο. Στην εγχώρια αγορά συνεπώς, έμενε ο φθηνός λιγνίτης σχετικά χαμηλής ποιότητας που είχε συγκεντρώσεις θείου μέσα και επομένως με την καύση του, διοχέτευε διοξείδιο του θείου στην ατμόσφαιρα. Οι πολυάριθμοι ηλεκτροπαραγωγικοί σταθμοί που βρίσκονταν εντός του Λονδίνου συνεισέφεραν επιπρόσθετα στην διόγκωση του προβλήματος (Fulham, Battersea, Bankside, Greenwich, Kingston). Σύμφωνα με το Met Office του Ηνωμένου Βασιλείου με βάση τους τότε



υπολογισμούς και λόγω του παχούς στρώματος αιθαλομίχλης στην ατμόσφαιρα διοχετεύονταν πάνω από 1.000 τόνους σωματιδίων καπνού, 140 τόνους υδροχλωρικού οξέος, 14 τόνους ενώσεων φθορίου και 370 τόνους διοξειδίου του θείου, **καθημερινά.**

Εικόνα 37: Nelson's Column, Trafalgar Square

Η Μεγάλη Αιθαλομίχλη του 1952 είχε μια χαρακτηριστική, πυκνή, κίτρινη μορφή που προκλήθηκε τόσο από την ρύπανση που δέσποζε το Λονδίνο όσο και από τις ιδιαίτερες καιρικές συνθήκες. Οι φυσικοί υδρατμοί της ατμόσφαιρας προσροφούσαν και ενώνονταν με τα σωματίδια που απελευθερώνονταν από τα εργοστάσια καύσης άνθρακα με αποτέλεσμα μια συννεφιά σκούρα και <<βαριά>> που μείωνε την καθαρότητα της εικόνας των ανθρώπων. Κατά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα τα εργοστάσια είχαν απομακρυνθεί από το κέντρο της πόλης και μετανάστευαν έξω από αυτήν ' αυτό είχε και σαν αποτέλεσμα οι ομίχλες στο Λονδίνο να είναι πιο σπάνιες. Στις 5 Δεκεμβρίου το 1952 όμως, ένας αντικυκλώνας (φαινόμενο υψηλής πίεσης όπου κρύος αέρας παγιδεύεται κάτω από θερμό αέρα) κάλυψε το Λονδίνο. Η συνέπεια αυτού του ιδιαίτερου φαινομένου ήταν να εξωθεί όλες τις εκπομπές των εργοστασίων και των οικογενειακών εστιών στα χαμηλότερα (κοντά στην επιφάνεια του εδάφους) όπου εκεί ο μολυσματικός αέρας εγκλωβιζόταν και δεν είχε τρόπο διαφυγής προς τα πάνω, αφού το θερμό στρώμα αέρα που κάλυπτε το ψυχρό λειτουργούσε σαν αεροστεγές κάλυμμα. Όλα αυτά οδήγησαν στο φαινόμενο της Μεγάλης Ομίχλης του Λονδίνου – η οποία μέχρι και σήμερα – θεωρείται από τα χειρότερα και πιο επιζήμια γεγονότα ρύπανσης της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 38: Αιθαλομίχλη στο Λονδίνο

Την ίδια στιγμή η επιστημονική κοινότητα προσπαθούσε να εξηγήσει το φαινόμενο και να βρει την πηγή του. Δύο μετεωρολόγοι απέδωσαν την ρύπανση της μεγάλης αιθαλομίχλης στην υπερβολική εξόρυξη άνθρακα από την διοίκηση του Συντηρητικού Κόμματος του Πρωθυπουργού του Ηνωμένου Βασιλείου, Ουίνστον Τσόρτσιλ (Sir Winston Leonard Spencer Churchill).



Ο Τσόρτσιλ δεν έδωσε έκταση στο θέμα, επιμένοντας ότι πρόκειται απλά για μια ομίχλη όπου με τις ημέρες θα υποχωρούσε, ενώ μάλιστα δεν έδωσε διαταγή για προσωρινή παύση της λειτουργίας των εργοστασίων άνθρακα μέχρι να βρεθεί λύση, παρα μόνο η λειτουργία συνεχίστηκε κανονικά. Την σοβαρότητα της έκθεσης των μετεωρολόγων έδειξε να εκτιμά ο πρώην Πρωθυπουργός Κλέμεντ Άττλη (Clement Richard Attlee), ηγέτης του Εργατικού Κόμματος. Η παντελής αδιαφορία του Ουίνστον Τσόρτσιλ προς το φαινόμενο της αιθαλομίχλης και η κακή διαχείριση της χώρας αποτέλεσε ένας καλός λόγος για σαμποτάζ από τον αντίπαλό του, Κλέμεντ Άττλη. Οι ημέρες που ακολούθησαν δεν διευκόλυναν τον Τσόρτσιλ ως προς την πολιτική που είχε διαλέξει να κρατήσει.

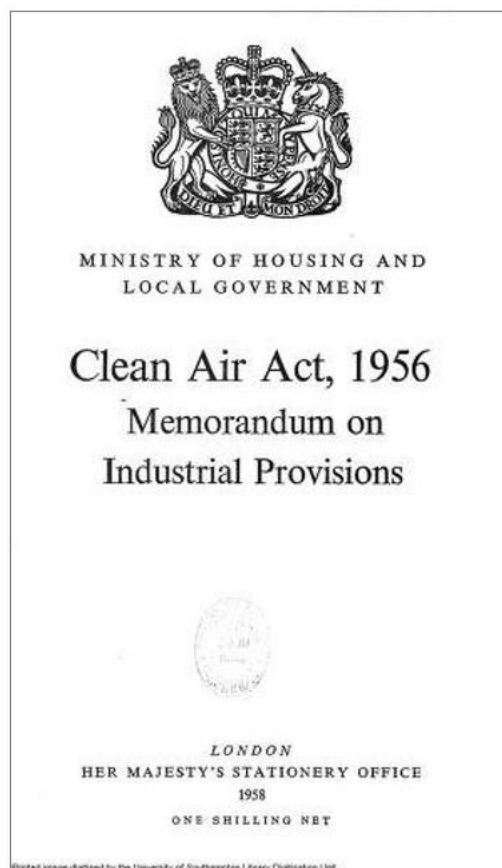
Το Λονδίνο πάγωσε για 5 μέρες. Η ορατότητα ήταν τόσο μειωμένη που υπάρχουν μαρτυρίες ότι οι πεζοί δεν μπορούσαν να δούν τα πόδια τους καθώς περπατούσαν. Η κίνηση στους δρόμους – όπως ήταν φυσικό – διακόπηκε. Πολίτες άφηναν τα αμάξια τους στο δρόμο, ενώ τα ασθενοφόρα ανάγκαζαν, κατά κάποιο τρόπο, τους πολίτες να έρχονται μόνοι τους στα νοσοκομεία, αφού δεν μπορούσαν να κάνουν τίποτα για την ασφαλή μεταφορά των ασθενών τους. Η εγκληματικότητα αυξήθηκε στους δρόμους, ενώ συναυλίες και παραστάσεις ακυρώνονταν η μία μετά την άλλη καθώς το κοινό δεν μπορούσε να δει μέχρι την σκηνή. Ταυτόχρονα σημειώθηκαν και πολλοί θάνατοι βοειδών με αιτία θανάτου τον πνιγμό. Τις ημέρες εκείνες τα νοσοκομεία ήταν γεμάτα με περιπτώσεις πνευμονίας και βρογχίτιδας. Από ιατρικές αναφορές έγινε γνωστό ότι την ζωή τους έχασαν έως και 4.000 άνθρωποι και 100.000 άλλοι ασθένησαν (προβλήματα αναπνευστικής οδού) ως άμεσο αποτέλεσμα της εκδήλωσης του φαινομένου. Οι μετ' έπειτα έρευνες έδειξαν ότι ο αριθμός των θανάτων ήταν πολύ μεγαλύτερος από ότι αρχικά προσδιορίστηκε, με την τελευταία εκτίμηση να φτάνει τους 10.000 – 12.000 θανάτους.



Εικόνα 39: Μάσκες ατομικής προστασίας στο Λονδίνο, 1959

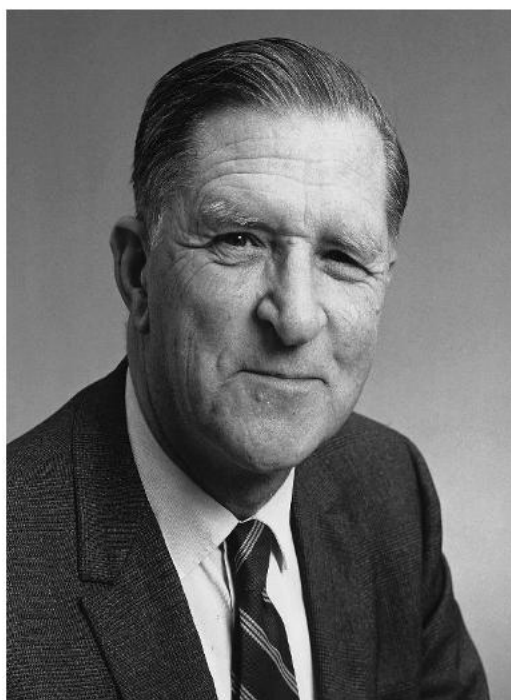
Η τρίτη ημέρα, μεγάλοι ηλεκτρικοί σταθμοί προσπάθησαν να μειώσουν τις εκπομπές τους δίχως επιτυχία. Όλα αυτά και μια σειρά από συμβάντα έκαναν τον μέχρι πρότινος απόλυτο Τσόρτσιλ να μετακινηθεί από την αρχική του άποψη και να αναθέσει έρευνα σχετικά με τα αίτια της αιθαλομίχλης, ενώ την ίδια στιγμή δεσμεύτηκε να παράσχει περισσότερα χρήματα για το προσωπικό και τον εξοπλισμό των νοσοκομείων. Η δημοτικότητα του επέστρεψε και οι Συντηρητικοί κέρδισαν τις επόμενες εκλογές.

Αυτή η δυσάρεστη έκβαση όμως, αποτέλεσε το έναυσμα ευαισθητοποίησης των Λονδρέζων για θέματα σχετικά με το περιβάλλον και ώθησε επιτυχώς στην θέσπιση κανονισμών γύρω από την προστασία και πρόληψη έναντι τέτοιων ακραίων φαινομένων (*Clean Air Act 1956*).



Εικόνα 40: Εξώφυλλο του Πλαισίου Clean Air Act, 1956

Το **Φωτοχημικό Νέφος** πρωτοπαρατηρήθηκε στο Λος Άντζελες την δεκαετία του 1940 και ονομάστηκε και ως **Νέφος τύπου Λος Άντζελες**. Οι πολίτες του Λος Άντζελες πέρασαν μια δεκαετία στο νέφος και την ομίχλη μέχρι να απαιτήσουν από την κυβέρνηση να λάβει μέτρα (1947) κατά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πράγματι οι Arnold Beckman (χημικός και επιχειρηματίας) και Arie Haagen-Smit (βιοχημικός) συνεργάστηκαν προκειμένου να ανακαλύψουν την πηγή του φαινομένου αυτού



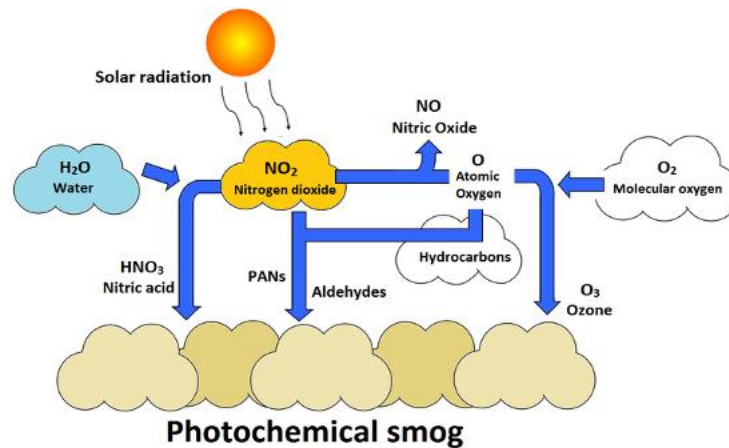
**Εικόνα 41: Arie Jan Haagen - Smit (1900-1977 ) (αριστερά), Arnold Orville Beckman (1900-2004) (δεξιά)**

Στην αρχή το φαινόμενο αποδόθηκε στην παρουσία διοξειδίου του θείου, το οποίο μάζιζε πολλές μεγαλουπόλεις εκείνης της εποχής, όπως το Λονδίνο και την Νέα Υόρκη. Ήταν αργότερα όταν και οι δύο προσπάθησαν να συμπυκνώσουν τον μολυσμένο αέρο προκειμένου να μελετήσουν διεξοδικότερα το φαινόμενο. Το δύσοσμο, καφέ υγρό έδωσε συγκεντρώσεις σε οργανικά υπεροξείδια και όχι διοξείδιο του θείου. Οι οργανικές ενώσεις σε συνδυασμό με τα οξείδια του αζώτου  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) που απελευθερώνονται από την καύση της βενζίνης διαμορφώνουν το γνωστό σε όλους, όζον, φυσικά με την συνεισφορά του υπεριώδους φωτός του ήλιου. Και ενώ όταν το όζον βρίσκεται υψηλότερα στην ατμόσφαιρα λειτουργεί προστατευτικά για την ζωή, όταν βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια λειτουργεί βλαπτικά για την υγεία και την ζωή.



Εικόνα 42: Ταχυδρόμοι στο Λος Άντζελες, 1955.

Συνεπώς ο μεγαλύτερος συνεισφέρων στην δημιουργία του κατέληξαν πως ήταν τα αυτοκίνητα, ενώ φυσικά τόσο οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής – μέσω της χρήσης άνθρακα – όσο και οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας, συνέβαλλαν επίσης στην μορφοποίηση του φωτοχημικού νέφους. Τα οξείδια του αζώτου παράγονται στον κινητήρα του αυτοκινήτου και από εκεί εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Η αντίδρασή τους με νερό οδηγεί στην σχηματισμό νιτρικού οξέος (όξινη βροχή) ενώ από την συνένωσή τους με το υπεριώδες φως του ήλιου προκύπτει νεοσύστατο όζον, αλδεΐδες, νιτρικό υπεροξυακετύλιο (PAN) και άλλοι δευτερογενείς ρύποι. Το είδος των συγκεκριμένων ρύπων, μπορεί να προέλθει και από φυσικούς παράγοντες όπως η έκρηξη των ηφαιστειών ή από την ύπαρξη δασικών πυρκαγιών, παρόλα αυτά είναι η προέλευσή τους, αυτή που προβληματίζει, καθώς όταν οι ρύποι αυτοί προέρχονται από φυσικά αίτια, η περιοχή εξάπλωσής τους είναι μεγαλύτερη, σε σχέση με μια πυκνοκατοικημένη περιοχή, όπου ο αέρας εγκλωβίζεται κατά κάποιον τρόπο και δεν μπορεί να ανακυκλωθεί εύκολα.



Εικόνα 43: Σχεδιάγραμμα εναλλαγών σε ρύπους του Φωτοχημικού Νέφους.

Το φωτοχημικό νέφος εντοπίζεται σαν ένα σύννεφο ομίχλης καφέ χρώματος και είναι πιο όρατο το πρωί σε σχέση με το απόγευμα, ειδικότερα όταν πρόκειται για περιοχές με αυξημένη οικοδόμηση όπου εκεί σημειώνονται και υψηλότερες θερμοκρασίες. Η γεωγραφική θέση του Λος Άντζελες δεν ωφέλησαν την ήδη δυσχερή κατάσταση, καθώς πληρούσε και τις δύο προϋποθέσεις, όπως η πυκνή ρυμοτόμηση και οι ζεστές ημέρες. Συνεπώς το πρόβλημα γιγαντώθηκε κατά τις πρωινές ώρες όπου οι αυτοκινητόδρομοι σημείωναν τεράστια κινητικότητα.

Τις δεκαετίες 1950-1970 οι δύο επιστήμονες συνέχισαν το έργο τους με στόχο να αποδείξουν την ορθότητα και την εγκυρότητα των ισχυρισμών τους, έπειτα από μεγάλες μάχες έναντι μεγάλων αυτοκινητοβιομηχανιών και πετρελαιοβιομηχανιών που εξέφραζαν σθεναρά τις αμφισβητήσεις τους. Οι Haagen – Smit και Beckman σύλλεξαν πληροφορίες και δεδομένα σχετιζόμενα με την ατμοσφαιρική ρύπανση και φρόντισαν για την ενημέρωση και την προώθηση των ιδεών τους σε όλη την επιστημονική, βιομηχανική και πολιτική κοινότητα.

Ο Beckman εκμεταλλευόμενος την συνδρομή του ως μέλος του Εμπορικού Επιμελητηρίου του Λος Άντζελες (L.A. Chamber of Commerce) υποστήριξε τον σκοπό αυτό, συγκεντρώνοντας τον επιχειρηματικό κόσμο όσο ο Haagen φρόντιζε μέσα από τις διαλέξεις να εξηγήσει στο κοινό το φαινόμενο του Φωτοχημικού Νέφους και της Αιθαλομίχλης. Ο Haagen ανάμειξε <<φαινομενικά>> αβλαβη αέρια τα οποία τα έκλεισε μέσα σε φιάλες, δημιουργώντας ένα σύννεφο αιθαλομίχλης, αργότερα το κοινό του άρχισε να κλαίει.




Εικόνα 44: Διάλεξη Haagen - Smit, 1960.

Το πείραμά του και οι διαλέξεις του απέδωσαν καρπούς καθώς έπειτα από εκείνη την ημέρα στις αίθουσε του Caltech (California Institute of Technology) όλοι πίστηκαν για την αυθεντικότητα των λεγόμενών τους. Για να προωθήσουν ακόμα περισσότερο την αυθεντικότητα των λεγόμενών τους, ο Beckman χρησιμοποίησε φορητούς σταθμούς παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα σε όλες τις γειτονιές του LA. Οι δύο επιστήμονες κατάφεραν να δημιουργήσουν μια σχέση δέσμευσης μεταξύ αυτών και της κοινότητας του LA, ενώ ταυτόχρονα άλλες περιοχές της Καλιφόρνια στηριζόμενες πάνω στις επιστημονικές έρευνες ωθούσαν ολοένα και πιο πολύ τις κυβερνήσεις για θέσπιση μέτρων κατά του φαινομένου.

Το έτος 1954 ήδη ένας άλλος επιστήμονας του κλάδου εφύηρε τον καταλυτικό μετατροπέα, ένα εξάρτημα – φίλτρο στην πραγματικότητα που θα συνδεόταν με τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και θα αφαιρούσε υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου από τις εκπομπές του σωλήνα εξάτμισης. Ο Arie Haagen Smit μέχρι τα τελευταία του χρόνια πάλεψε για τα πιστεύω του. Πολέμησε ενάντια των αυτοκινητοβιομηχανιών προκειμένου να εφαρμοστούν οι καταλυτικοί μετατροπείς (catalytic converters) στις εξατμίσεις των αμαξιών και το πέτυχε αφού σύναψε φιλίες με πολλούς επιστήμονες που προέρχοντας από τον συγκεκριμένο κλάδο.

Τελικά το 1970 ιδρύθηκε η υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency – EPA) – με τον Ariel να προοδεύει του συμβουλίου ελέγχου – μπαίνοντας σε μια καινούργια εποχή όπου κύριο μέλημα και στόχος θα ήταν η προστασία του περιβάλλοντος έναντι της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Πράγματι τα επίπεδα αιθαλομίχλης – φωτοχημικού νέφους μειώθηκαν σημαντικά, αλλά δεν εξαφανίστηκαν (Το διοξείδιο του αζώτου, το όζον και το νιτρικό υπεροξυακετύλιο είναι οξειδωτικές ενώσεις και μπορούν να αντιδράσουν και να οξειδώσουν ορισμένες άλλες ενώσεις της ατμόσφαιρας. Μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στους πνεύμονες καθώς και να επηρεάσουν δυσμενώς την αναπνευστική οδό τόσο των ανθρώπων όσο και των ζώων. Ο συνδυασμός τους με τους υδρογονάνθρακες διεγείρουν ερεθισμούς στα μάτια και ενδέχεται να προξενήσουν μειωμένη ορατότητα. Ακόμα λειτουργεί καταστρεπτικά για δέντρα και καλλιέργειες.). Η μείωσή τους όμως ήταν αρκετή έτσι ώστε υγιείς άνθρωποι να μην εκδηλώνουν προβλήματα υγείας και οι καλλιέργειες να μην πλήττονται από την τοξικότητα αυτών. Το φαινόμενο όμως εντοπίζεται ακόμα.



Πολλές πόλεις μέχρι και σήμερα πλήττονται από την παρουσία φωτοχημικού νέφους όπως το Λος Άντζελες, το Σίδνεϊ, το Μεξικό, το Πεκίνο. Η κατάσταση αναμένεται να δυσχαιράνει περαιτέρω με την εκτεταμένη αστυφιλία που σημειώνεται τα τελευταία χρόνια.

### 3.3.4 Όξινη Βροχή

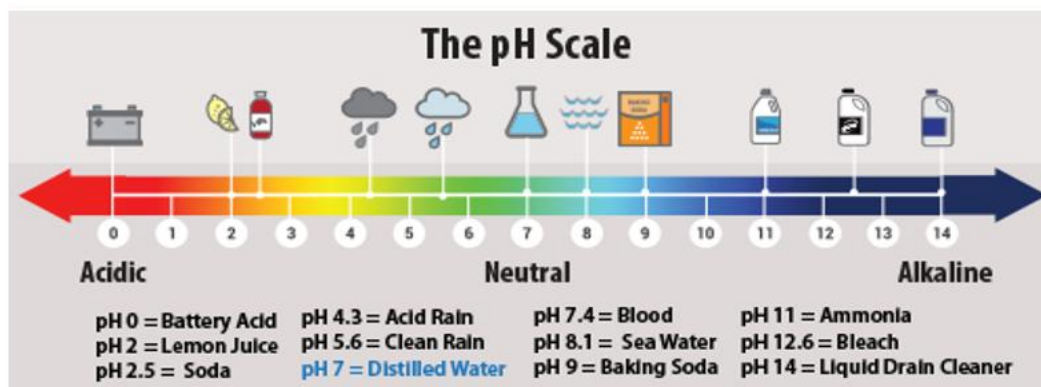
Η πρώτη διαπίστωση της διαβρωτικής δράσης της όξινης βροχής έγινε αντιληπτή τον 17ο αιώνα εξαιτίας της αλλοίωσης που προκάλεσε στα Αρουνδελιανά μάρμαρα, από τον John Evelyn. Το αποτέλεσμα αυτής της παρακολούθησης εξακρίβωσε ο Robert Agnus Smith, το 1852, έπειτα από την σύνδεση των γεγονότων: της αύξησης των αέριων εκπομπών (1760 – 1860, βιομηχανική επανάσταση) και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης του Μάντσεστερ, μάλιστα ήταν αυτός που εισήγαγε τον όρο << **Όξινη Βροχή** >> (*Acid Rain*). Για την σωστή περιγραφή του φαινομένου ίσως είναι ορθότερο και ακριβέστερο να αναφέρεται ως **Όξινη Κατακρήμνιση** και όχι ως **Όξινη Βροχή**, παρόλα αυτά ο τελευταίος όρος είναι πιο διαδεδομένος.



Εικόνα 45: Σημάδια της όξινης βροχής στο δάσος. Τα σταονίδια της βροχής απορροφούν την ατμοσφαιρική ρύπανση (οξείδια θείου και αζώτου). Η όξινη κατακρήμνιση αποδυναμώνει τα δέντρα, διαλύοντα τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους.

Η Όξινη Βροχή αποτελεί ένα σύνολο αφύσικα – ασυνήθιστα όξινων μετεωρολογικών κατακρημνισμάτων όπως η βροχή, το χιόνι, η ομίχλη, το χαλάζι, κá. Η διαφορά της σε σχέση με μια απλή βροχή έγκειται στην ενεργό οξύτητά της, κοινώς στο pH. Παρόλο που όλες οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις είναι όξινες (βροχή  $\rightarrow$  5,5 pH), το pH της όξινης βροχής πλησιάζει μόλις το 3,5 – 4,5.

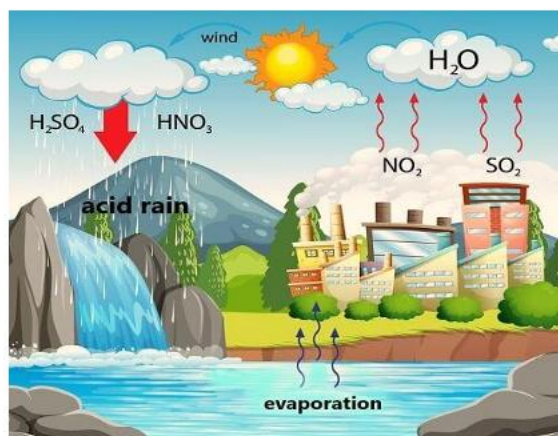




Εικόνα 46: Διαβάθμιση pH σε ύδατα

Οι όξινες ιδιότητες τόσο της κανονικής όσο και της όξινης βροχής προκαλούν την διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα, μετατρέποντάς το σε ασθενές ανθρακικό οξύ ( $H_2CO_3$ ). Συνήθως παρουσιάζεται σε αστικές ή βιομηχανικές περιοχές όπου οι καύσεις και οι εκπομπές από τις μηχανές είναι εντονότερες. Από τις εξατμίσεις και τις καμινάδες απελευθερώνονται αέριοι ρύποι βλ. διοξείδιο του θείου και αζώτου, όπου όταν αντιδράσουν με τους υδατμούς, οξειδώνονται και μετατρέπονται σε οξέα,θειικό και νιτρικό αντίστοιχα.

Όπως διευκρινήστηκε και παραπάνω, το διοξείδιο του θείου μπορεί να παραχθεί από ανθρώπινη δραστηριότητα, μέσω της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, μέσω της κτηνοτροφίας, μέσω των εροστασιών και των μηχανοκίνητων οχημάτων. Χώρες όπως η Κίνα και η Ρωσία έρχονται αντιμέτωπες με την βιομηχανική όξινη βροχή διότι καίνε άνθρακα που περιέχει θείο για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Η λύση των υψηλών καπνογόνων δεν φάνηκε να έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα καθώς μπορεί βραχυπρόθεσμα να επιτύγχανε ελάττωση εκπομπών αλλά παράλληλα συνέβαλε στην περιφερειακή εξάπλωση, αφού ο καπνός διασκορπίζοταν σε ψηλότερες στιβάδες. Συνεπώς έτσι επεκτείνοντο οι οικολογικές ζημιές



Εικόνα 47: Σχηματική απεικόνιση εναλλαγών ρύπων του αζώτου στην ατμόσφαιρα

Παρόλα αυτά του ίδιου τύπου εκπομπές μπορεί να προκύψουν και από φυσικές δραστηριότητες όπως οι πυρκαγιές ή οι εκρήξεις ηφαιστειών που απελευθερώνουν τεράστια σύννεφα σκόνης και βροχής χαμηλού pH (~2) καταστρέφοντας τεράστιες εκτάσεις βλάστησης, ενώ προκαλούν ερεθισμό στα μάτια και στους πνεύμονες των ανθρώπων κοντά στην επίμαχη περιοχή.

Σαν φαινόμενο επηρεάζει δυσμενώς τα δάση αφού απορροφά όλα τα θρεπτικά συστατικά τους, τα κάνει να φυλλοβολούν, αφήνοντάς τα αφυδατωμένα και εν τέλει νεκρά. Λειτουργεί βλαπτικά για το έδαφος, απομακρύνοντας πολύτιμα μέταλλα (K, Mg, Ca, Na) και προσδίδοντας του μέσω της δράσης του σημαντικές συγκεντρώσεις από τοξικά μέταλλα λόγω της έκπλυσης. Με την πτώση της βροχής το έδαφος εμπλουτίζεται με άζωτο οδηγώντας τελικά στον ευτροφισμό. Λόγω της μεγάλης οξύτητας, ο υδάτινος κόσμος δυσκολεύεται να επιβιώσει και μεταναστεύει αλλού και αυτό είναι η καλύτερη περίπτωση καθώς αν δεν υπάρχει τρόπος εξόδου τα έμβια όντα αργοπεθαίνουν. Στον άνθρωπο η όξινη κατακρήμνιση προκαλεί σοβαρά δερματολογικά εξανθήματα, αναπνευστικά προβλήματα αλλά και ερεθισμούς στα μάτια. Στα μνημεία λειτουργία διαβρωτικά, παραμορφώνοντάς τα και μετατρέποντάς τα σε γύψο, αφού το θειικό οξύ αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο (μάρμαρο) και παράεται γύψος ( $H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2CO_3$ ). Για όλες αυτές τις επιβλαβείς επιπτώσεις το φαινόμενο της όξινης βροχής μελετήθηκε εκτενώς.

Το επιστημονικό ενδιαφέρον εντάθηκε – όσον αφορά την εξερευρένηση των επιπτώσεων και του μεγέθους διάδοσης του καταστροφικού φαινομένου – στα τέλη της δεκαετίας του 1960. Ο Σουηδός επιστήμονας Svante Odén το 1968 δημοσίευσε ένα πολύ δημοφιλές έγγραφο που θεωρήθηκε ορόσημο για την εποχή του καθώς πραγματευόταν το πρόβλημα της όξινης βροχής στην Ευρώπη. Ο Brynjulf Ottar επηρεάστηκε από το έργο του Σουηδού επιστήμονα και έκανε μια έρευνα σχετικά με την μεταφορά μεγάλων ποσών μολυσματικού αέρα στην Ευρώπη. Η εργασία του αυτή παρουσιάστηκε στο ευρύ κοινό στις 12-15 Μαΐου του 1975. Ο Waldemar Christofer Brøgger ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε τη μεταφορά ρύπων σε εκτενείς αποστάσεις (Ηνωμένο Βασίλειο – Νορβηγία).

Περίπου την ίδια εποχή, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής παρατηρήθηκε κίνημα αντιδράσεων της κοινής γνώμης, αφού οι όξινες κατακρημνίσεις αυξήθηκαν την δεκαετία του 1970.


Δύο χρόνια αργότερα ο Gene Likens ανακάλυψε ότι η βροχή που κατακρημνιζόταν σε περιοχή των White Mountains επρόκειτο στην πραγματικότητα για όξινη βροχή. Από την μελέτη προέκυψε ότι η ανάμιξη της όξινης βροχής με αλουμίνιο προκαλούσε τεράστια θέματα διάβρωσης του εδάφους. Το 1980 το Κογκρέσο των ΗΠΑ ενέκρινε νόμο που αφορούσε ένα πρόγραμμα διάρκειας 18 ετών το οποίο θα επικεντρωνόταν στην αξιολόγηση και έρευνα υπό την διεύθυνση του Εθνικού Προγράμματος Αξιολόγησης Όξινων Κατακρημνίσεων (National Acidic Precipitation Assessment Program – NAPAP). Το NAPAP ποσοτικοποίησε τις επιπτώσεις των όξινων κατακρημνίσεων σε γλυκά νερά, χερσαία οικοσυστήματα αλλά και ιστορικά κτίρια, μνημεία και οικοδομικά υλικά.



Εικόνα 48: Εντόνως διαβρωμένο άγαλμα λόγω όξινης βροχής

Χρηματοδότησε επίσης εκτενείς μελέτες για τις διεργασίες της ατμόσφαιρας καθώς και για προγράμματα ελέγχου. Τα τρία επόμενα χρόνια κύλησαν με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς για την εύρεση της αιτίας – πρόκλησης του φαινομένου καθώς υπήρχαν διαφορετικές – αντικρουόμενες απόψεις, ενώ την ίδια στιγμή άτομα που συνδέονταν με τις έρευνες, κατηγορήθηκαν για παρακώλυση δημοσίευσης των ερευνών.

Το 1991 το NAPAP κοινοποίησε την πρώτη αξιολόγηση των ΗΠΑ για την όξινη βροχή. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι το 5% των λιμνών της Αγγλίας είχαν όξινο χαρακτήρα με τα θειικά να αποτελούν την αφορμή εκδήλωσης της οξύτητας (αύξηση οξύτητας, κορεσμό νερού σε άζωτο, μειώσεις θρεπτικών ουσιών στο έδαφος, κ.ά). Αυτό επηρέασε το οικοσύστημα και οδήγησε πολλά έμβια όντα στη μετανάστευση με σκοπό την εύρεση ιδανικότερων συνθηκών ζωής. Το 1990 καθορίστηκε επίσης νόμος που αφορούσε την θέσπιση ανώτατων ορίων στις εκπομπές διοξειδίου του θείου και αζώτου (μείωση 50% των εκπομπών θείου στους ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς που ισούταν με 10 εκατομμύρια τόνους).



Τα επόμενα χρόνια που ακολούθησαν εφαρμόστηκαν μέτρα για την πρόληψη και την αντιμετώπιση του φαινομένου (EPA – Environmental Protection Agency). Πράγματι καθώς τα χρόνια περνούσαν σημειώνονταν περαιτέρω ελάττωση των εκπομπών σε θείο, όμως το φαινόμενο παρατρείται μέχρι σήμερα.

## 3.4 Νομοθετικά Πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την Προστασία του Περιβάλλοντος

### 3.4.1 Συνθήκη της Βιέννης – Συνθήκη Πλαίσιο (Vienna Convention on the Law of Treaties)

Συνειδητοποιώντας την σοβαρότητα και το μέγεθος της κατάστασης, η Ευρωπαϊκή Ένωση, οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και πλήθος άλλων χωρών συνέταξαν το 1985 την **Σύμβαση της Βιέννης** ή όπως συχνά αποκαλείται ως << **Συνθήκη Πλαίσιο** >> αφού αποτέλεσε το πρώτο βήμα για μια ουσιαστική, ομαδική προσπάθεια για την προστασία της στιβάδας του όζοντος.

Η συνθήκη τέθηκε σε εφαρμογή το 1988 και έγινε η πρώτη διεθνής συμφωνία που επικυρώθηκε από όλα τα κράτη μέλη του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ).

Η Συνθήκη καλλιεργούσε ένα κλίμα συνεργασίας ανάμεσα στα συμβαλλόμενα μέρη με σκοπό την ανταλλαγή πληροφοριών – γνώσεων, μελετών και ερευνών σχετικά με τις επιπτώσεις που επιφέρουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες στην στιβάδα του όζοντος. Παράλληλα όλα τα συμβαλλόμενα μέλη καλούνταν να θεσπίσουν ειδικά μέτρα για όλες αυτές τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που επιβάρυναν το στρώμα, χωρίς όμως να υποχρεούνταν να συμμορφωθούν στους κανόνες. Αυτό τον ρόλο ανέλαβε, έπειτα από 2 μόλις χρόνια, το **Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ**.



Εικόνα 49: Λογότυπο της Συνθήκης της Βιέννης

### 3.4.2 Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (Montreal Protocol)

Αφορά όλες τις ουσίες ODS που η κατανάλωση τους λειτουργεί καταστροφικά ως προς την στιβάδα του όζοντος και στόχος του είναι η μείωση της παραγωγής αυτών και η προστασία της εύθραυστης ζώνης. Στην ομάδα ODS υπάγονται κατηγορίες ουσιών όπως οι φθογλωροφθοράνθρακες, το μεθυλοβρωμίδιο κ.λπ. Για κάθε μια ομάδα αντιστοιχεί ένα χρονικό περιθώριο προκειμένου η διάθεσή τους στην ατμόσφαιρα και γενικότερα στο περιβάλλον να περιοριστεί, να μειωθεί και τέλος να καταργηθεί.

Στις συμβαλλόμενες χώρες του Πρωτοκόλλου ,που συνήθως είναι ανεπτυγμένες – αναπτυσσόμενες χώρες, δίνεται το χρονικό περιθώριο για να αρχίσουν την μείωση. Μέσα σε αυτό το περιθώριο μπορούν ακόμα και να αυξήσουν την χρήση των βλαβερών ουσιών.

Παρόλα αυτά για την συμμόρφωση και τον έλεγχο των χωρών – μελών πραγματοποιούνται συνεχείς έλεγχοι για την τήρηση των κανόνων και των περιορισμών. Τον συντονιστικό ρόλο έχει αναλάβει η **Γραμματεία του Όζοντος** (Ναιρόμπι), ενώ αυτήν βοηθάει η **Επιτροπή Συμμόρφωσης** και η **Επιστημονική & Τεχνική Επιτροπή**.

Η Επιτροπή Σύμμορφωσης ελέγχει τα κράτη-μέλη για τυχός παραλείψεις, δεσπόζει μέτρα για την καλύτερη τήρηση των κανόνων, ενώ παράλληλα υποβάλει ποινές σε όποιο συμβαλλόμενο κράτος πιστεύει ότι κινείται άνομα ως προς το Πρωτόκολλο. Η Επιστημονική & Τεχνική Επιτροπή είναι υπεύθυνη για την παρατήρηση της στιβάδας, την καλή <<υγεία >> αυτής, καθώς και όλων των επιστημονικών και τεχνολογικών ερευνών και εξελίξεων που την αφορούν και την επηρεάζουν. Το πρωτόκολλο τέθηκε σε ισχύ την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου του 1989 και η Ελλάδα κύρωσε την συμφωνία και εισήχθηκε σαν κράτος-μέλος 3 χρόνια μετά.

Από τότε το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ έχει υποστεί μια σειρά τροποποιήσεων και προσαρμογών όπου επί το πλείστον αφορούσαν την συμπερίληψη επιπρόσθετων βλαβερών ουσιών προς την τροπόσφαιρα και στρατόσφαιρα και την εφαρμογή ενός πιο δραστικού χρονικού περιθωρίου μείωσης – περιορισμού των ODS. Οι βασικότερες τροποποιήσεις ήταν αυτές του Λονδίνου (1990), της Κοπεγχάγης (1992), του Μόντρεαλ (1997) και του Πεκίνου (1999).



Εικόνα 50: Λογότυπο του Πρωτοκόλλου Μόντρεαλ

### 3.4.3 Συμφωνία του Παρισιού (L'accord de Paris)

Στηρίχτηκε πάνω στο πλαίσιο της *Σύμβασης Πλαισίου των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change)*, τέθηκε σε ισχύ το 2016 και αφορά την μείωση των αέριων ρύπων και εκπομπών, την προσαρμογή και εξοικείωση της κοινωνίας και βιομηχανίας σε ένα περιβαλλοντικά και οικονομικά βιώσιμο δρόμο. Την *Συμφωνία του Παρισιού* στηρίζουν 196 χώρες πλην κύριων ρυπαντών όπως η Τουρκία, το Ιράν και το Ιράκ. Χάρης αυτήν οι χώρες μέλη δεσμεύονται για την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας και την αποτροπή της ανόδου κάτω των 2°C. Η βιομηχανική ανάπτυξη ενθαρρύνεται, φυσικά έχοντας υπόψιν τις οικονομικές δαπάνες που πιθανώς να απαιτηθούν χάρις στην πιο φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση που επιβάλλεται από εδώ και πέρα να έχουν οι συμμετέχοντες.



Εικόνα 51: Λογότυπο της Συμφωνίας του Παρισιού

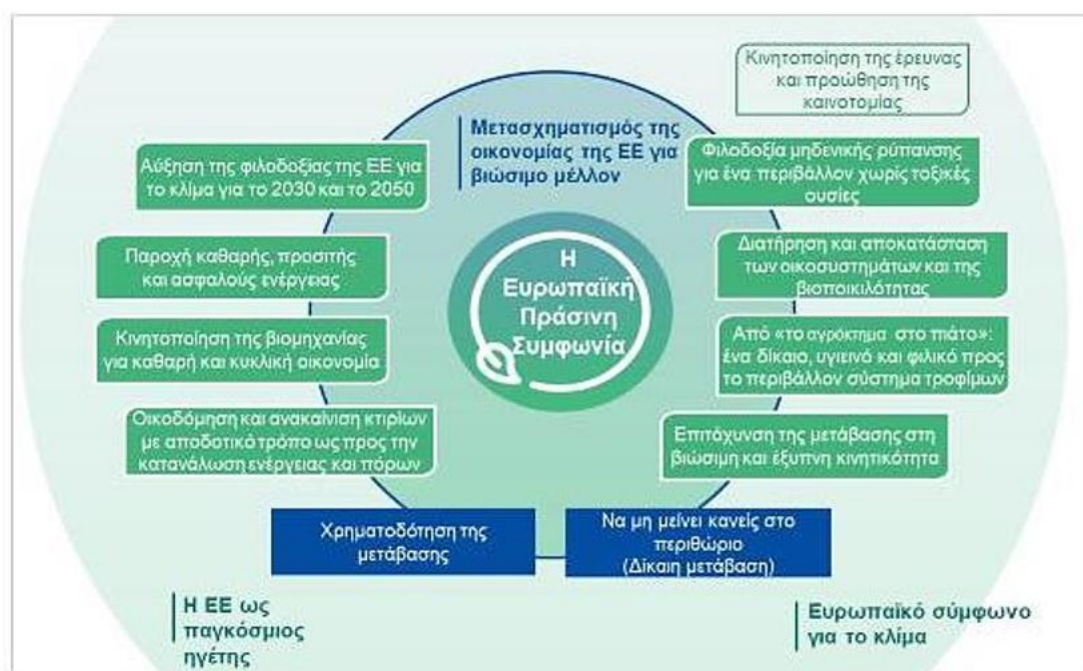
Κάθε χώρα οφείλει να αναδιοργανώσει και αναδιαμορφώσει τις κινήσεις της, έτσι ώστε οι επιλογές της να συμβαδίζουν στον κοινό στόχο: Την αντιμετώπιση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Χωρίς να υπάρχουν όρια-στόχοι ως προς τις παραγόμενες εκπομπές και χωρίς να υπάρχει, σχεδόν, ο παράγοντας της πίεσης, οι χώρες υποχρεούνται να αναφέρουν τα βήματα που ακολουθούν και τις πρωτοβουλίες που παίρνουν στην *Γραμματεία* της *UNFCCC* που έχει τον ρόλο του θεματοφύλακα της Συμφωνίας

Αυτή η προσπάθεια ονομάζεται **Εθνική Καθορισμένη Συνεισφορά (NDCs – National Determined Contributions)** κάθε Μέρους και κάθε βήμα – μέτρο χρειάζεται να είναι καλύτερο από προηγούμενες ιδέες ή λύσεις που έχουν εφαρμοστεί. Κάθε 5 χρόνια τα Μέρη της Συμφωνίας θέτουν πιο φιλόδοξα NDCs. Η Συμφωνία δημιούργησε το Παγκόσμιο Χρηματιστήριο, το οποίο λειτουργεί ως κριτής της προσπάθειας κάθε μέρους. Η πρώτη αξιολόγηση θα πραγματοποιηθεί το 2023.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση την 1<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2019 αποφάσισε να εφαρμόσει ένα σχέδιο δράσης για την προστασία του περιβάλλοντος με στόχο την μείωση του αποτυπώματος άνθρακα, ένα σχέδιο δράσης το οποίο υποχρεούνται να εφαρμόσουν όλες οι χώρες – μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το σχέδιο ονομάστηκε **Πράσινη Συμφωνία (Green Deal)** και στην εικόνα που ακολουθεί καταγράφονται οι κύριοι στόχοι της. Η προφύλαξη της υγείας των πολιτών, η διατήρηση και η εξασφάλιση του κεφαλαίου της ΕΕ, η πρόσβαση σε καθαρή ενέργεια, η διαφύλαξη του περιβάλλοντος και οικοσυστήματος από βλαβερές ή τοξικές ουσίες και ρύπους είναι κάποιοι στόχοι που αποσκοπεί η **Πράσινη Συμφωνία** να φέρει εις πέρας.

Η Ευρώπη έχει αποδείξει στο παρελθόν το ενδιαφέρον της και την επιθυμία της, σαν σύνολο, να δράσει προστατευτικά τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη ευημερία, παρόλα αυτά σε αυτόν τον αγώνα δεν μπορεί να σταθεί μόνη της.

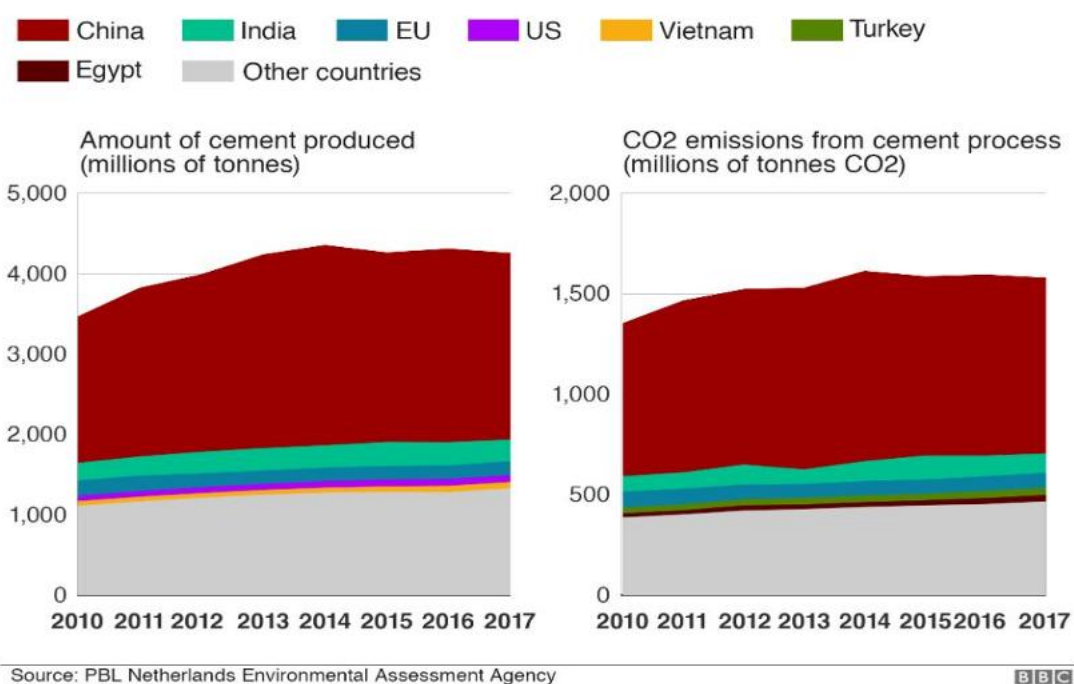
Σημαντική είναι και η συμμετοχή άλλων εταιρών καθώς οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής και τα προβλήματα βιοποικιλότητας δεν είναι θέμα ενδοσυνοριακό αλλά παγκόσμιο.



Εικόνα 52: Στόχοι του Green Deal.



Στόχος της είναι η κλιματική ουδετερότητα έως το 2050, ενώ μέχρι το 2030 προσδοκά την μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου κατά 50 – 55 %. Σαν κύριος υπέρμαχος και πρωτοπόρος η Ευρώπη από το 1990 – 2018 έχει μειώσει τους ρύπους του θερμοκηπίου κατά 23%. Η ισχύ της Συμφωνίας ωθεί τα Μέρη σε μια πιο εναλλακτική – αναμενόμενη όμως – αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών καταστάσεων και επιχειρεί να αλλάξει τα κατεστημένα, μέσω πρωτοβουλιών και σχεδίων γύρω από την δασοπονία, την χρήση γης, την αλλαγή στην μεταχείριση της ενέργειας. Ο τελευταίος παράγοντας είναι και πολύ σημαντικός αφού η εξασφάλιση μιας πιο καθαρής μορφής ενέργειας, θα περιορίζε αισθητά τους αέριους ρύπους (75%). Φυσικά αυτό απαιτεί χρόνο, μάλιστα στην περίπτωση της βιομηχανίας θα χρειαστεί περίπου 25 χρόνια προκειμένου εκείνη να ξεκινήσει τον καινούργιο της κύκλο ως κλιματικά ουδέτερη, ειδικά όταν παρατηρείται των εξορύξεων (1970 – 2017 τριπλασιασισμός εξορύξεων). Πρόκειται για μια σχέση εξάρτησης κ Αυτό θα έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την αλλαγή τοσο της επιχειρηματικής όσο και της καταναλωτικής συμπεριφοράς.



Εικόνα 53: Ποσά παραγωγής τσιμέντου σε τόνους (αριστερά) ποσότητες εκπομπών CO2 σε τόνους (δεξιά)

Στόχος της λοιπόν είναι να κατευθυνθεί σε πιο βιώσιμες λύσεις και τεχνικές όπως ο περιορισμός της χρήσης μη ανανεώσιμων πρώτων υλών, η αξιοποίηση της ενέργειας από βιομάζα ή απο εναλλακτικά καύσιμα που παράγουν λιγότερο CO<sub>2</sub>, η αντιμετώπιση και η αποφυγή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μέσω προληπτικών σχεδίων και δράσεων.

### 3.5 Περιβαλλοντική και Κοινωνική Ευθύνη Τσιμεντοβιομηχανίας

Η τσιμεντοβιομηχανία αναλαμβάνει την Περιβαλλοντική Ευθύνη που της αναλογεί ως σημαντικός ρυπαντής και συνεισφέρων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Κύριο μέλημα είναι ο έλεγχος των εκπομπών, ο περιορισμός τους και η σημαντική μείωσή τους. Συνεπώς η κατεύθυνση προς ένα μονοπάτι πιο ‘πράσινο’ και οικολογικό αποτελεί μια θετική εξέλιξη και δίνει ελπίδα για ένα καλύτερο αύριο. Μέσω της εύρεσης εναλλακτικών πρώτων υλών και καυσίμων, της ανάδειξης νέων τεχνολογιών και μεθόδων, της συνεργασίας του ανθρώπινου δυναμικού διαφόρων κλάδων και της δέσμευσης για συνεχή βελτίωση (ISO 9001) ο κόσμος του τσιμέντου θέτει γερά θεμέλια για κοινωνίες πιο ασφαλείς και με σεβασμό προς το περιβάλλον. Ο δρόμος προς την αειφόρο ανάπτυξη και την βιωσιμότητα οφείλει να είναι προσεκτικός, μεθοδικός και αποτελεσματικός καθώς ο κοινωνικός αντίκτυπος στην δράση της τσιμεντοβιομηχανίας διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο και πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λιγότερο επιβλαβής. Η **Εταιρική Κοινωνική Ευθύνη (ΕΚΕ)** και η **Περιβαλλοντική Ευθύνη (ΠΕ)**, οδηγεί την τσιμεντοβιομηχανία σε επενδυτικά εγχειρήματα και δράσεις που προωθούν την προστασία του περιβάλλοντος και συμμορφώνονται με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης ακολουθώντας την παγκόσμια περιβαλλοντική ατζέντα της **UNEP – United Nations Environment Programme**.

Πως μπορεί όμως μια βαριά βιομηχανία όπως αυτή του τσιμέντου να επιτύχει ένα τόσο δύσκολο έγχειρημα; Πώς μπορεί να έρθει ένα βήμα πιο κοντά στην επίτευξη οικολογικών στόχων και δράσεων αφού λειτουργεί ως κύριος ρυπαντής; Και γιατί να το κάνει αφού αν λειτουργήσει περιβαλλοντικά υπεύθυνα ζημιώνεται οικονομικά, και αναγκάζεται να προχωρήσει σε σειρά επενδύσεων που μόνο κέρδη δεν αποφέρουν, όχι τουλάχιστον άμεσα; Εν τέλη πόσο σημαντικό είναι να αναλάβει τέτοιες ευθύνες και τι έχει να κερδίσει μια επιχείρηση από τέτοιες δράσεις; Αυτά είναι φυσικά ερωτήματα που αναδύονται και χρήζουν επίλυσης από και στον βιομηχανικό κόσμο.

Η απόκριση είναι απλή, συμφέρουσα και δίνει απάντηση σε όλα τα άνωθεν ερωτήματα. Η λύση δίνεται από μια λέξη: απόβλητα, η διαχείριση αυτών (Waste Management), δημιουργεί καταστάσεις <<win – win>> τόσο από βιομηχανικής όσο και από περιβαλλοντικής πλευράς και στηρίζεται κυρίως στο κομμάτι της Ανάκτησης Ενέργειας. Η υπερκατανάλωση, η συνεχής οικονομική, τεχνολογική και γενική εξέλιξη συντελούν στην εκθετική αύξηση των σκουπιδιών – αποβλήτων. Μέχρι τώρα υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις ως προς την διαχείρισή τους από τα κράτη και τις ιδιωτικές επιχειρήσεις. Το γράφημα που ακολουθεί περιγράφει την ιεράρχηση ως προς την διαχείριση των απορριμμάτων.



Εικόνα 54: Πυραμίδα Ιεράρχησης Διαχείρισης Αποβλήτων (Αραβιώτης, 2014)

Στο σχήμα της πυραμίδας αποτυπώνονται όλες οι δυνατές μέθοδοι διαχείρισης των αποβλήτων προκειμένου αυτά να διετελέσουν κατά το λιότερο δυνατό εστίες ρύπανσης και μόλυνσης. Ο βέλτιστος τρόπος διαχείρισης παρατηρείται στην κορυφή της πυραμίδας και κατά ακολουθία με τον χειρίστο να βρίσκεται στην βάση αυτής. Η ιεράρχηση είναι:

- α. Πρόληψη
- β. Ελαχιστοποίηση
- γ. Επαναχρησιμοποίηση
- δ. Ανακύκλωση
- ε. Ανάκτηση Ενέργειας
- στ. Διάθεση

Σύμφωνα με την πυραμίδα λοιπόν, η τελική διάθεση των απορριμάτων αποτελεί τον χείριστο τρόπο διαχείρισής τους. Σύμφωνα με τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες που οφείλει το Ελληνικό Κράτος να ακολουθεί ως μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλά και το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ), η τελική διάθεση σε χώρους υγειονομικής τάφης (Χ.Υ.Τ.Α – Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμάτων) οφείλει να παύσει μέχρι το 2030.



Εικόνα 55: Χ.Υ.Τ.Α Φυλής

### 3.6 Φυσικά (Συμβατικά) & Εναλλακτικά Καύσιμα

Η συμμετοχή των καυσίμων στην παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ είναι ζωτικής σημασίας για την τσιμεντοβιομηχανία. Η κατάλληλη επιλογή καυσίμων παίζει ρόλο στην καλή οικονομία και την διαμόρφωση του εργοστασιακού κόστους καθώς και στην κάλυψη της απαιτούμενης θερμικής ενέργειας με ταυτόχρονο στόχο την μείωση της θερμικής κατανάλωσης του κλίνκερ και των εκπομπών που παράγει. Τα καύσιμα μπορεί να είναι **φυσικά, τεχνητά ή εναλλακτικά**. Η διαφορά φυσικών και τεχνητών καυσίμων έγκειται στο ότι τα φυσικά καύσιμα διατίθενται κατευθείαν από το περιβάλλον, ενώ τα τεχνητά είναι έτοιμα κατόπιν επεξεργασίας.

Τα φυσικά ή συμβατικά καύσιμα (fossil fuels) κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την μορφή τους.

#### ❖ Στερεά Καύσιμα

Σε αυτή την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται όλα τα καύσιμα που βρίσκονται σε στερεή μορφή. Τέτοια μπορεί να είναι το ξύλο, ο άνθρακας, ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας, η τύρφη, η κοπριά. Στα αντίστοιχα τεχνητά ανήκουν το peat coke, και το κάρβουνο.

#### ❖ Υγρά Καύσιμα

Στα υγρά καύσιμα ανήκουν όλα εκείνα που βρίσκονται σε υγρή μορφή. Είναι όλα εκείνα τα υγρά προϊόντα που προκύπτουν από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου καθώς και των προϊόντων που προκύπτουν από την αναβάθμιση στερεών καυσίμων από πισσοσχιστόλιθους (shale oil) και πετρελαιοάμμους (tar sands ή oil sands). Στα φυσικά υγρά καύσιμα λοιπόν αντιστοιχεί το πετρέλαιο, ενώ στα τεχνητά το ντίζελ, η βενζίνη, η κηροζίνη, το υγραέριο, η πίσσα και η αιθανόλη.

#### ❖ Αέρια Καύσιμα

Ανήκουν όλα εκείνα τα καύσιμα που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Στην κατηγορία ανήκει το φυσικό αέριο, τα αέρια που παράγονται από την αναβάθμιση στερεών καυσίμων, τα συνθετικά αέρια της πόλης και τα υγραέρια. Το υδρογόνο, το προπάνιο, το μεθάνιο και πλήθος άλλων καλύπτουν τα τεχνητά αέρια καύσιμα.

Τα τελευταία χρόνια, η βιομηχανία τσιμέντου, θέλοντας να υιοθετήσει μια πιο ασφαλή και φιλική στάση προς το περιβάλλον, συμπεριέλαβε ως καύσιμα της και τα εναλλακτικά.

Τα εναλλακτικά συνδράμουν σημαντικά στην μείωση των βλαβερών εκπομπών και συμβάλλουν θετικά στην εξοικονόμηση χρημάτων προκειμένου να καλυφθεί η ζητούμενη ενέργεια. Τα εναλλακτικά καύσιμα περιέχουν ένα σημαντικό ποσοστό βιομάζας το οποίο υπό άλλες συνθήκες θα ακολουθούσε τον δρόμο της διάθεσης – απόθεσης και τελικά του ενταφιασμού ή της καύσης σε έναν χώρο Χ.Υ.Τ.Α. ή Χ.Α.Δ.Α. Η χρήση εναλλακτικών στο τομέα των καυσίμων έχει προσφέρει πολλαπλά οφέλη τόσο στην ίδια την βιομηχανία όσο και στην κοινωνία και το περιβάλλον. Η παραγωγή μηδενικών αποβλήτων, η μείωση των εκπομπών του θερμοκηπίου, η συνεισφορά τους στην κυκλική οικονομία μέσω της επαναχρησιμοποίησης και της ανακύκλωσης είναι μόνο μερικά από τα οφέλη της χρήσης εναλλακτικών καυσίμων. Ο καθορισμός, η επιλογή και η ποιότητά τους αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την αξιοποίηση τους ως καύσιμες ύλες, για αυτό και πριν κατασταθούν ικανά για χρήση, γίνονται οι απαραίτητοι έλεγχοι περί καταλληλότητας.

*<< Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων ακολουθεί συγκεκριμένα υψηλά πρότυπα τα οποία έχουν σκοπό την εξασφάλιση της υγείας και ασφάλειας του προσωπικού μας και την τήρηση των περιβαλλοντικών ορίων και των ποιοτικών προδιαγραφών των προϊόντων μας. >>*

### **Όμιλος TITAN**

Κατά αυτόν τον τρόπο η βιομηχανία τσιμέντου συμβάλει στην πυραμίδα της διαχείρισης απορριμάτων – αποβλήτων μέσω της εξοικονόμησης ενέργειας, εξάλλου αποτελεί έναν τομέα παραγωγής που μπορεί να ανταποκριθεί σε μεγάλο όγκο αποβλήτων, βλαβερών ή μη. Αυτή η ικανότητά της μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω αν ενθαρρυνθεί μέσω ευνοϊκών μέτρων και αποφάσεων που θα την ωθήσουν να συνεχίζει να χρησιμοποιεί εναλλακτικά καύσιμα προϊόντα.

Τα εναλλακτικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στο εργοστάσιο Καμαρίου, μπορεί να είναι RDF, ASF, λάστιχα στο τέλος της ζωής τους, παραπροϊόντα πετρελαίου, μαζούτ, υγρα μπαταριών και άλλα. Παρακάτω αναλύονται μερικά από αυτά.

### 3.6.1 RDF ( Refuse Derived Fuel)

Πρόκειται για απορρίμματα που προέρχονται από διάφορους τύπους αποβλήτων είτε αστικά, είτε βιομηχανικά είτε εμπορικά απόβλητα. Συνήθως πρόκειται για σκουπίδια του μπλε κάδου που παρόλα αυτά δεν επιδέχονται περαιτέρω ανακύκλωσης όπως το πλαστικό, το χαρτόνι, γυαλί, κ.ά. Τα υλικά διαλέγονται, περνούν από αέρα για να διαχωριστούν και να ταξινομηθούν και διαχωρίζονται ανάλογα με το υλικό. Ακολουθεί ο τεμαχισμός σε ένα ομοιόμορφο μέγεθος προκειμένου να είναι έτοιμα για χρήση. Πριν την είσοδό του RDF στον κλίβανο ενδέχεται να υπαχθεί σε επιπλέον άλεση και διαχωρισμό των γυαλιών και των μετάλλων αλουμινίου, καθώς τα τελευταία θεωρούνται ιδιαίτερα επιβλαβή για τον κλίβανο εξαιτίας των ανεξέλεγκτων εκρήξεων που δημιουργούν.



Εικόνα 56: Δείγμα RDF

Η βιομηχανία τσιμέντου είναι αντιμέτωπη με τα τεράστια ποσά θερμογόνου ενέργειας και με τις εκπομπές που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η λύση βρίσκεται στην χρήση εναλλακτικών καυσίμων και το RDF θεωρείται από τα καταλληλότερα είδη για την κάλυψη της θερμογόνου ενέργειας (υψηλή) ενώ ακόμα, συμβάλλει θετικά στην βελτίωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων μέσω των μειωμένων εκπομπών.

## ο Υγεία και Ασφάλεια

Συνιστάται οι χρήστες να φορούν όλα τα μέτρα ατομικής προστασίας όπως κατάλληλα υποδήματα και απαραίτητα ειδική προστατευτική μάσκα FFP1. Σε περίπτωση επαφής με το δέρμα είναι σημαντικό ο αναλυτής να ξεπλύνει την περιοχή άμεσα με σαπούνι και νερό. Σε περίπτωση ερεθισμού των ματιών επιβάλλεται η άμεση πλύση με άφθονο νερό. Σε περίπτωση εισπνοής κατά την καύση, απελευθερώνονται πτητικές οργανικές ουσίες που μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στην αναπνοή. Και στις τρεις περιπτώσεις, όταν διαπιστωθεί έντονη ενόχληση, επιβάλλεται ο χρήστης να ζητήσει ιατροφαρμακευτική περίθαλψη. Απαγορεύεται το φαγητό και η κατάποση υγρών στους χώρους που αποθηκεύεται το καύσιμο RDF, ενώ μετά την έκθεση τους επιβάλλεται να καθαρίσουν χέρια και πρόσωπο προτού έρθουν σε επαφή με τροφή ή υγρά.

## ο Περιβάλλον

Στους χώρους φύλαξης του υλικού απαγορεύεται ρητώς το κάπνισμα ενώ σε πιθανή εκδήλωση φωτιάς όλοι οι πυροσβεστήρες είναι κατάλληλοι ανεξαρτήτως κατηγορίας. Απαγορεύεται η απόρριψη RDF στο φυσικό περιβάλλον (ποτάμια, λίμνες, δάση) και σε συστήματα αποχετεύσεων. Η απόρριψη των αποβλήτων πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τους υπάρχοντες κανονισμούς και τις ειδικές προφυλάξεις. Ωστόσο δεν ανήκει στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων. Όσον αφορά την μεταφορά του υλικού, προς τους χώρους αποθήκευσης, αυτή πραγματοποιείται με φορτηγά ανοιχτού τύπου με κλειστή στέγη. Οι χώροι αποθήκευσης πρέπει να είναι κλειστοί και να βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου. Η άμεση έκθεση στον ήλιο απαγορεύεται όπως απαγορεύεται το καύσιμο να φυλάσσεται κοντά σε πηγές θερμότητας. Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία που να αφορούν την επίδραση του προϊόντος στα φυτά και στα ζώα.



### 3.6.2 ASF (Alternative Solid Fuel)

Αποτελεί ένα τεχνητό προϊόν καύσιμο της εταιρείας Polyeco που αποτελείται από οργανικές λάσπες, απόβλητα φίλτρων – προσοφητικά μέσα, ρυασμένες συσκευασίες, πριονίδι – βιομάζα (πχ. ρυζοφλοιός), πολυουρεθάνη, καπνός τσιγάρων, σκόνες χρωμάτων (1-10%), φαρμακευτικά εκτός προδιαγραφών (1-10%), λάσπες χρωμάτων – διαλυτών (1-5%), οργανικά απόβλητα από βιομηχανίες τροφίμων (πχ ζάχαρη) (1-10%) και άχρηστα τελικά μη χρησιμοποιημένα προϊόντα (πχ απορρυπαντικά, καλλυντικά, κλπ) (1-5%). Πρόκειται για ένα κοκκώδες μαύρο καφέ στερεό καύσιμο με ελαφριά μυρωδιά διαλύτη ή πετρελαίου. Η ανάφλεξη ξεκινάει στους 100°C. Το ειδικό του βάρος φτάνει τα 2,80 με 3,90 gr/cm<sup>3</sup>, ενώ παραμένει αδιάλυτο στο νερό. Η υγρασία του είναι μικρότερη από 20%. Η θερμογόνος τιμή ανέρχεται στα 3.300 – 3800kcal/kg.



Εικόνα 57: Δείγμα ASF

#### ο Υγεία και Ασφαλεία

Είναι ένα προϊόν καυσίμου που θεωρείται επιβλαβές για την υγεία, αλλά με χαμηλούς δείκτες επικινδυνότητας ως προς την υγεία, την ευφλεκτικότητα και την αντιδραστικότητα. Σαν καύσιμη ύλη δεν θεωρείται τοξική για τον άνθρωπο. Ο χειρισμός του καυσίμου ωστόσο απαιτεί την χρήση ΜΑΠ. Η μεταφορά του γίνεται με walking floor οχήματα ή οχήματα τύπου containers σκεπασμένα με κατάλληλα καλύμματα. Συνιστάται η περιοχή φύλαξης να είναι μακριά από τυχόν πηγές θερμότητας για αποφυγή ανάφλεξης του καυσίμου. Σαν καύσιμη ύλη χαρακτηρίζεται ως σταθερή, δεν παράγει επικίνδυνα προϊόντα κατά την διάσπαση του ενώ δεν παρουσιάζει ασυμβατότητες με άλλα καύσιμα υλικά.

## Περιβάλλον

Το ASF ενδεχομένως να είναι επιβλαβές για το περιβάλλον ενώ η ανεξέλεγκτη απόθεση – διάθεση του δεν ενδείκνυται. Θεωρείται επικίνδυνο ως προς την παρουσία πυρκαγιάς εξαιτίας των εύφλεκτων συστατικών που το συνιστούν.

### 3.6.3 PET COKE (Petroleum coke)

Προέρχεται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου και συνεπώς έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Παράγεται με την βοήθεια θερμότητας και αποσύνθεσης από τον πολυμερισμό βαρέων υγρών υδρογονανθράκων. Τα διαφορετικά χημικά και φυσικά του χαρακτηριστικά δημιουργούν διαφορετικά είδη pet coke που αντιστοιχούν και σε διαφορετικούς προμηθευτές – βιομηχανίες.

#### ○ Υγεία και Ασφάλεια

Όταν εισπνέεται μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό και δυσκολία στην αναπνοή. Η επαφή με το δέρμα δημιουργεί ξηροδερμία και ελαφρύ ερεθισμό αν συνεχιστεί η περαιτέρω επέκταση. Το ίδιο μπορεί να προκληθεί αν έρθει σε επαφή με τα μάτια. Η τυχόν κατάποση θα δημιουργήσει το αίσθημα μιας ελαφριάς ναυτίας. Περαιτέρω κίνδυνοι δεν έχουν επισημανθεί. Η χρήση μέτρων ατομικής προστασίας ενδείκνυται. Ως ιδιαίτερα εύφλεκτο υλικό, σε περίπτωση πυρκαγιάς προτείνεται η άμεση πτώση μεγάλης ποσότητας νερού ή χρήση αυδαταφρού ή χρήση πυροσβεστήρα διοξειδίου του άνθρακα.

#### ○ Περιβάλλον

Η απόρριψη του στο περιβάλλον απαγορεύεται καθώς υπάρχει περίπτωση μόλυνσης επιφανειακών υδάτων, αποχετεύσεων, ποταμών και λιμνών. Λόγω του ότι είναι βαρύτερο από τον νερό, η πτώση θα προκαλέσει την δημιουργία ιζήματος, με τους ελαφρύτερους κόκκους να επιπλέουν. Η πτώση του στο έδαφος οφείλει να περιοριστεί και να αποφευχθεί τυχόν διαρροή του σε υπονόμους ή άλλους τρόπους επικοινωνίας με υδάτινους πόρους.

### 3.6.4 FLEXICOKE (Bed coke, Coke fines, Wet coke)

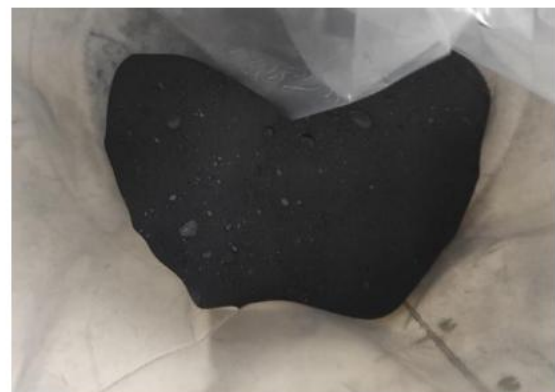
Παραπροϊόντα των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛ.ΠΕ.). Πρόκειται για στερεά υλικά με κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία κλασμάτων πετρελαίου. Συνιστάνται από ανθρικούχα υλικά και περιέχουν μικρή ποσότητα υδρογονανθράκων με υψηλή σχέση άνθρακα προς υδρογόνο.

#### ○ Υγεία και Ασφαλεια

Κατά την χρήση συνιστάται η χρήση ΜΑΠ. Με την επαφή του προϊόντος με το νερο πραγματοποιείται μια βίαιη διαστολή καθώς το νερό μετατρέπεται σε ατμό. Κατά την αποθήκευσή τού ο χώρος φύλαξής του πρέπει να είναι στεγανός και το υικό να μην επικοινωνεί με τον αέρα.

#### ○ Περιβάλλον

Απαγορεύετι η απόρριψη του προϊόντος στο περιβάλλον, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνετα μέριμνα για την προστασία των επιφανειακών υδάτων ή των αποχετεύσεων από τυχόν διαρροές.



Εικόνα 58: Δείγματα coke fines

### 3.6.5 MAZOYT

Πρόκειται για μίγμα υδρογονανθράκων με περισσότερα από 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Αποτελεί προϊόν από απόσταξη μονάδων θερμικής ή καταλυτικής διάσπασης. Είναι δυνατόν να εμπεριέχει ντίζελ, κηροζίνη καθώς και χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Ως επικίνδυνα συστατικά καταλογίζονται οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες κυρίως 3-7 δακτυλίων σε ποσοστό κάτω του 10% όταν το δείγμα όπως προαναφέρθηκε προκύπτει από θερμική ή καταλυτική διάσπαση. Είναι σκουρόχρωμο, παχύρρευστο υγρό κολλοειδούς μορφής με βαριά χαρακτηριστική οσμή. Η πυκνότητά του στους 15 °C φτάνει τα 995 kg/m<sup>3</sup>. Η αποθήκευσή του γίνεται στους 60 – 70°C και σε κατάλληλα σχεδιασμένες δεξαμενές με καλό αερισμό και μακριά από πηγές θερμότητας ή από οποιαδήποτε άλλη πιθανή πηγή θερμότητας. Το ελάχιστο σημείο ανάφλεξης φτάνει τους 66°C, ενώ η θερμοκρασία αυτανάφλεξης ανέρχεται στους 220 – 300 °C. Το κατώτερο όριο εκρηκτικότητας (LEL) % κ.ό. ισούται με 1 ενώ το ανώτερο με 6. Θεωρείται υλικό θερμικά σταθερό. Σαν προϊόν καυσίμου δεν συμβαδίζει με αλογόνα ή ισχυρά οξειδωτικά, ενώ σε περίπτωση θερμικής διάσπασης του τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό όπως το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες και άλλα θεωρούνται επικίνδυνα. Σήμερα εξ ολοκλήρου η παραγωγή μαζούτ ίνεται από την Ρωσία, το Καζακστάν, το Αζερμπαϊτζάν και το Τουρκμενιστάν.

#### ο Υγεία και Ασφάλεια

Πρόκειται για προϊόν που θεωρείται καρκινογόνο για την υγεία του ανθρώπου και επικίνδυνο για το περιβάλλον. Θεωρείται εύφλεκτο για θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου αναφλέξεως, παρόλα αυτά μπορεί και να προκληθεί ανάφλεξη και για θερμοκρασία μικρότερη του σημείου αναφλέξεως, εξαιτίας των ατμών των ελαφριών υδρογονανθράκων που σωρεύονται στην επιφάνεια των δεξαμενών, ενώ αν υπάρξει επαφή με θερμό αντικείμενο – επιφάνεια τότε είναι πιθανή η εμφάνιση έκρηξης ή ανάφλεξης. Για αυτό οι κατάλληλα διαμορφωμένοι χώροι αποθήκευσης πρέπει να διαθέτουν ειδικά συστήματα πυρόσβεσης και Σχέδια Έκτακτης Ανάγκης, σύμφωνα με την νομοθεσία. Υπό κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου) δεν θεωρείται βλαβερό προϊόν καυσίμου για την υγεία.

Κατά την θέρμανση είναι δυνατή η δημιουργία σημαντικών συγκεντρώσεις υδρόθειου. Παρόλα αυτά αν υποθετηθεί ότι τηρούνται όλα τα κριτήρια σχετικά με την αποθήκευση και τον χειρισμό του μαζούτ, θεωρείται ένα μη βλαβερό καύσιμο για την υγεία του ανθρώπου.

### ο Περιβάλλον

Σε περίπτωση ρύπανσης του υδάτινου τοπίου μπορεί να προκαλέσει θνησιμότητα της υδρόβιας ζωής, ενώ είναι γνωστό ότι μεγάλες ποσότητες μαζούτ εισερχόμενες στο έδαφος απορροφώνται με αργό ρυθμό και σε μικρό ποσοστό. Σε περίπτωση διαρροής μαζούτ από ένα πλοίο στην θάλασσα, η διαρροή οφείλει να αντιμετωπιστεί σύμφωνα με την συνθήκη MARPOL 73/78, όπου στην ουσία πραγματοποιείται περιορισμός της διαρροής σε ορισμένο χρόνο με την χρήση πλωτών φραγμάτων και απομακρύνεται με κατάλληλα απορροφητικά υλικά, έπειτα γίνεται ενημέρωση των αρμόδιων λιμενικών αρχών και των πλησιέστερων λιμανιών, των τοπικών αρχών και της πλοιοκτήτριας εταιρείας για τη συμβάν. Οι τιμές άμεσης τοξικότητας για υδρόβιους οργανισμούς εκτιμώνται μεταξύ 10 – 100mg/l ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα και τον τύπο υδρογονανθράκων. Στο ατμοσφαιρικό σύστημα όταν εισέλθει με την μορφή ατμών, δημιουργεί υδροξυλικές ρίζες οι οποίες δεν παραμένουν στην ατμόσφαιρα πάνω από μια ημέρα.



Εικόνα 59: Δεξαναμενές αποθήκευσης μαζούτ

### 3.6.6 COAL

Κατά το παρελθόν οι βιομηχανίες βίωσαν την έλλειψη πετρελαίου και οδηγήθηκαν στην χρήση άνθρακα ως καύσιμο. Ο ορυκτός άνθρακας περιέχει άνθρακα (C), οξυγόνο (O), υδρογόνο (H) θειάφι (S) και τέφρα (H). Κατά την καύση ο άνθρακας, το υδρογόνο και το θείο ενώνονται παράγοντας θερμότητα. Όσο μεγαλύτερη η ποσότητα άνθρακα που διοχετεύεται στον περιστροφικό κλίβανο, τόσο μεγαλύτερη η θερμογόνος δράση.



Εικόνα 60: Εργοστάσιο Καμαρίου – Πάνω: δείγμα άνθρακα. Κάτω: Συγκρότημα μύλου άλεσης άνθρακα

Όπως θα περιγραφεί αναλυτικώς παρακάτω η προσθήκη μικρης ποσότητας των ορυκτών βαρύτη, φθορίτη, ή κρυολίθου μπορεί να λειτουργήσει ευεργετικά στην φαρίνα. Οι συγκεκριμένες πρώτες ύλες δρουν σαν ευτηκτικά μέσα (fluxes). Με την παρουσία τους στην φαρίνα καταφέρνουν να την τήξουν ευκολότερα και να την καταστήσουν πιο εύνηστη. Η ευκολία στην έψηση, σηματοδοτεί και την πτώση της θερμοκρασίας έψησης. Αυτό άμεσα αντιστοιχεί με λιγότερη τροφοδοσία καυσίμων στο κλίβανο αφού οι αντιδράσεις εντός αυτού πραγματοποιούνται με περισσότερη άνεση.

Αυτές οι διαδοχικές, επιθυμητές αντιδράσεις προσφέρουν θετικά στο περιβάλλον. Η μείωση της θερμοκρασίας έψησης και συνεπώς η μείωση των καυσίμων συνεπάγεται με τον περιορισμό των εκπομπών κατά την καύση. Συνεπώς η χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών που βοηθούν με την παρουσία τους στον περιορισμό ζητημάτων όπως το Αποτύπωμα Άνθρακα είναι απαραίτητη.

Στην επόμενη κεφάλαια θα αναλυθούν οι ιδιότητες, τα χαρακτηριστικά και οι χρήσεις των βαρύτη, φθορίτη και κρυολίθου εντός και εκτός της βιομηχανίας τσιμέντου.

## Κεφάλαιο 4: Βαρύτης – BaSO<sub>4</sub>

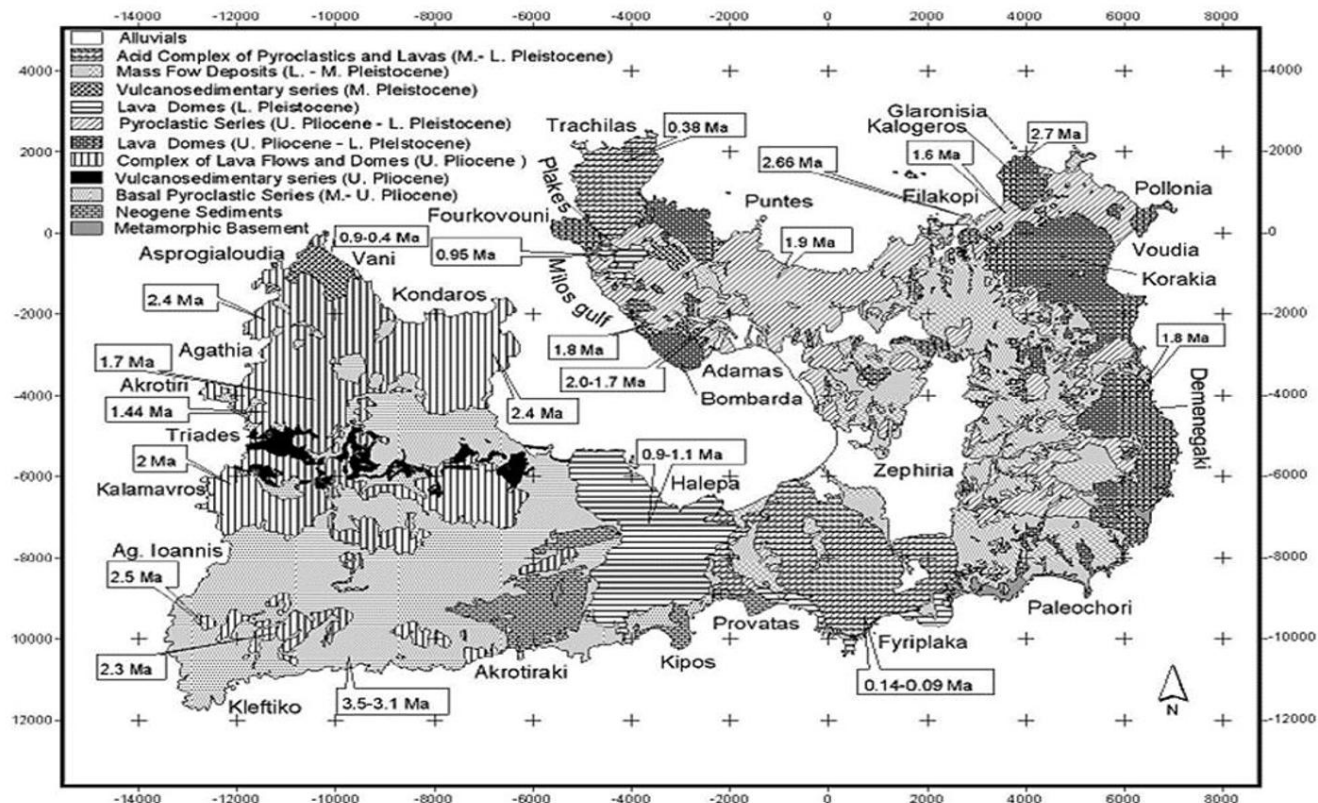
### 4.1 Περιοχή Προέλευσης Δείγματος - Γεωλογική Ιστορία Νήσου Μήλου

Η νήσος Μήλος ανήκει στο Νότιο Αιγαίο και βρίσκεται εντός της ζώνης του ηφαιστειακού τόξου. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής αποτελείται από ηφαιστειακά πετρώματα τα οποία δημιουργήθηκαν από πλήθος εκρήξεων που συνέβησαν εκατομμύρια – χιλιάδες χρόνια πριν. Οι ηφαιστειογενείς σχηματισμοί της Μήλου ανήκουν σε διαφορετικές φάσεις ηφαιστειακού παροξυσμού. Συγκεκριμένα το νησί πέρασε 5 κύριες περιόδους με έντονη την ύπαρξη της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Πιο συγκεκριμένα:

1. 3,5 - 2,7 εκατομμύρια χρόνια
2. 2,7 – 1,8 εκατομμύρια χρόνια
3. 1,8 - 700.000 χρόνια
4. 700.000 - 400.000 χρόνια
5. 90.000 χρόνια

Κατά την πρώτη περίοδο έχουμε την εκδήλωση ηφαιστειακής δράσης ΝΔ της Μήλου και ΒΔ της Κιμώλου όπου οδήγησε στην δημιουργία μεγάλης ποσότητας πυροκλαστικών ροών και ελαφρόπετρας. Εν συνεχεία 2,7 – 1,8 εκατομμύρια χρόνια ενεργοποιήθηκε η ρηξιγενής ζώνη και έδωσε βίαιες εκρήξεις με αποτέλεσμα την δημιουργία του μεγάλου κόλπου της νήσου. Στα 1,8 – 700.000 χρόνια πριν γεννιούνται οι δόμοι λάβας λόγω της έξαρσης της ηφαιστειότητας στην ξηρά και της εισροής νέου θερμού υλικού κάτω από τα ήδη παλαιότερα ηφαιστειακά πετρώματα. Η τέταρτη περίοδος χαρακτηρίστηκε από την θερμή λασπορροή που κάλυψε το νησί έπειτα από νέα έκρηξη ενώ τέλος πριν από 90.000 χρόνια ενεργοποιήθηκαν δύο υποθαλάσσια ηφαίστεια τα οποία λειτούργησαν διαγενετικά, μέσω της λάβας τους και δημιούργησαν τα περίφημα κοιτάσματα περλίτη.





Εικόνα 61: Αναλυτικός Γεωλογικός Χάρτης Μήλου. (Μυρτο, 2017)

## 4.2 Αργυρούχο μετάλλευμα βαρυτίνης και βαρύτου

Αυτή ακριβώς η έντονη παρουσία της ηφαιστειότητας ήταν που έπαιξε καταλυτικό ρόλο στην γένεση πολλών ειδών κοιτασμάτων και εξ αυτών, των περιφημων αργυρούχων μεταλλευμάτων της Μήλου. Σαν αργυρούχα μεταλλεύματα θεωρούνται (Δρ. Γεώργιος Δ. Βορεάδης, 1935) όλοι οι γεωλογικοί σχηματισμοί που περιέχουν άργυρο πέραν του γαληνίτη όπως ο αργυρούχος βαρύτης, οι βαρυτομιγείς αργυρούχοι άργιλοι, ο βαρυτομιγής δακίτης και ανδεδσίτης και οι αργυρούχοι βαρυτομιγείς τόφφοι. Συμπερασματικά, την παρουσία αργυρούχων μεταλλευμάτων μαρτυρά η παρουσία βαρύτη που λειτουργεί ως σύνδρομο ορυκτό. Η παρατήρηση αυτή όμως δεν λειτουργεί αντίστροφα · όπου εντοπίζεται κοίτασμα βαρύτη αυτό να συνεπάγεται άμεσα με το περιεχόμενο αυτού σε άργυρο. Σε δημοσίευση που πραγματοποιήθηκε από το τότε Υπουργείο Εθνικής Οικονομίας και από την Γεωλογική Υπηρεσία της Ελλάδος (1935) σημειώνεται ότι με τον όρο *βαρυτίνη* περικλείονται όλα τα αργυρούχα μεταλλεύματα της Μήλου (μιας και σίγουρα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η παρουσία τους είναι συνυφασμένη με την παρουσία βαρύτη).

*<< Ονομάζουμε βαρύτην, το ορυκτόν θειϊκόν βάριον  $BaSO_4$ , το οποίο εμφανίζεται εις την Μήλον, καθώς και εις ολόκληρον το συγκρότημα των νήσων αυτής. Τον όρον αυτό μετεχειρίσθησαν και οι πρώτοι ασχοληθέντες περί του ορυκτού τούτου ως αργυρούχου μεταλλεύματος εν Μήλω. Βραδύτερον επεκράτησεν ο όρος **βαρυτίνη** ως κοινή ονομασία όλων των αργυρούχων μεταλλευμάτων της νήσου. >>*

(ΔΡΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Δ. ΒΟΡΕΑΔΟΥ, 1935)

Τοποθεσίες που παρατηρήθηκε παρουσία αργυρούχων μεταλλευμάτων είναι στις Τριάδες, στο ακρωτήριο Βάνι και στα Βούδια. Συγκεκριμένα στα Βούδια τα αργυρούχα μεταλλεύματα βρίσκονται εντός ηφαιστειακών τόφφων. Το σημαντικότερο κοίτασμα βαρύτη τώρα, έχει βρεθεί στην περιοχή Τριάδες στο δυτικό τμήμα του νησιού αλλά και στα Μεροβίλια στο ανατολικό τμήμα, στην τοποθεσία Βούδια – Πηλονήσι, όπως επίσης και στις περιοχές Κλήμα, Πικριδού και Καστανά. Εμπεριέχεται σε ηφαιστειακούς τόφφους, δακίτες και όξινους ανδεδσίτες. Όλα τα σημεία απόθεσης αργυρούχου βαρύτη ή μη, εμφανίζονται είτε υπό μορφή φλεβιδίων - όπου εξαιτίας της υδροθερμικής δράσης και των ρωγμών που έχουν τα περικλείοντα πετρώματα πληρώθηκαν με θειϊκό βάριο – είτε ως ακανόνιστα κοιτάσματα.

Η συνύπαρξη βαρύτη με άργυρο φαίνεται πως επηρεάζεται και από την ανάπτυξη των κρυστάλλων του πρώτου, καθώς αν είναι μικροκρυσταλλικός η συνύπαρξη είναι σχεδόν βεβαία ενώ η ευρεία ανάπτυξη κρυστάλλων υποδηλώνει την στέρηση του βαρύτη σε άργυρο (Δρ. Γεώργιος Δ. Βορεάδης, 1935).

Το δείγμα βαρύτη για την εργασία μας προήλθε από τα ορυχεία της πρώην εταιρείας *A.E.E. Αργυρομεταλλευμάτων & Βαρυτίνης (A&B) (Silver & Barytes Ores Mining Co. S.A. (S&B))* όπου πλέον είναι υπό τη διεύθυνση της γαλλικής εταιρείας *Imerys* αφού η πρώτη εξαγοράστηκε από την δεύτερη στις 27 Φεβρουαρίου 2015 και οι εγκαταστάσεις της οποίας βρίσκονται στην περιοχή Βούδια, Μήλου.

### 4.3 Ιδιότητες Βαρύτη

Ο βαρύτης, με χημικό τύπο  $BaSO_4$  ανήκει στην κατηγορία των θειϊκών ορυκτών και είναι το πιο κοινό από τα ορυκτά του βαρίου. Το όνομά του προέρχεται από τη Ελληνική λέξη <<βαρύς>>. Παρουσιάζει μορφολογική ποικιλία με πιο χαρακτηριστικές τα πλακώδη ρομβικά πρίσματα και τους ρόδακες, απαντά επίσης σε λεπιδωτά, φυλλώδη και ινώδη συσσωματώματα καθώς και συμπαγείς μάζες. Σύμφωνα με τους Ladoo και Myers, ο βαρύτης είναι ένα διαφανές – αδιαφανές ορυκτό, σε λευκούς – ανοιχτούς χρωματισμούς, αλλά μερικές φορές εντοπίζεται και σε χρώματα όπως καφέ, γκρι και μαύρο. Ο βαρύτης είναι αδιάλυτος στο νερό αλλά αρκετά διαλυτός όταν έρχεται σε επαφή με θειϊκό οξύ.

Σκληρότητα	3,0 – 3,5
Λάμψη	Υαλώδης
Χρώμα	Λευκό, γκρι, μπλε, πράσινο, ρόδινο
Γραμμή Σκόνης	Λευκή
Πυκνότητα	4,48 gr/cm <sup>3</sup>
Κρυσταλλικό Σύστημα	Ρομβικό
Σχισμός	Τέλειος [010], [110]
Θραυσμός	Κογχώδης, ανώμαλος

Πίνακας 2: Φυσικές Ιδιότητες Βαρύτη

Το ειδικό βάρος του βαρύτη αντιστοιχεί σε 233,39gm. Με βάση τις παρακάτω αναλογίες σε κάθε στοιχείο αναλογούν (2):

58,84% Ba (137,33gm)	65,70% BaO (153,34gm)
13,74% S (32,06 gm)	34,30% SO <sub>3</sub> (80,05 gm)
27,42% O (64,00 gm)	
<b>100,00% 233,39 gm</b>	<b>100,00% 233,39 gm</b>

Ο βαρύτης εντοπίζεται σε υδροθερμικές φλέβες θειούχων ορυκτών και σε θερμές πηγές.



Εικόνα 62: Δείγμα Βαρύτη Μήλου που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο

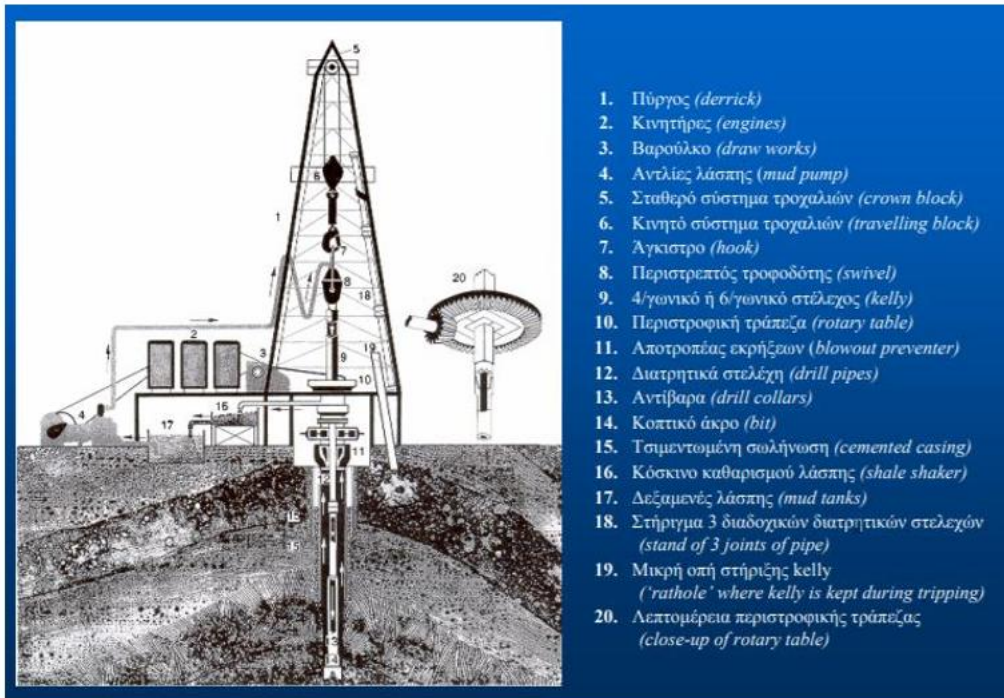
#### 4.4 Χρήση Βαρύτη στην Παγκόσμια Βιομηχανία

Όπως ήδη αναφέρθηκε πρόκειται για ένα ορυκτό που συναντάται μέσα σε υδροθερμικές φλέβες χαμηλών θερμοκρασιών ή σε υδροθερμικές φλέβες που βρίσκονται μεταλλεύματα όπως ο μόλυβδος και ο άργυρος. Εντοπίζεται ακόμα, σε περιβάλλοντα θερμών πηγών, ενώ αποτελεί κύριο συστατικό ορυκτό σε περιοχές όπου υπάρχουν υποθαλάσσια ηφαίστεια.

Αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο ορυκτό καθώς οι χρήσεις του, βιομηχανικές και μη είναι πολλές. Ο βαρύτης χρησιμοποιείται στους πολφούς γεωτρήσεων πετρελαίων καθώς και ως συστατικό στις άμμους που χρησιμοποιούνται για την διάτρηση (ρευστά διάτρησης – drilling fluids/ drilling muds). Βρίσκει χρήσεις στις βιομηχανίες χρώματος, χάρτου και πλαστικού, ενώ χρησιμοποιείται και για ηχομονωτικό. Πέρα από την ιατροφαρμακευτική του χρήση, μέσω του BaOH υπάρχει η δυνατότητα διύλισης της ζάχαρης, ενώ χρησιμοποιείται και σαν συμπλήρωμα διατροφής. Εφαρμογές έχει και στα ελαστικά αυτοκινήτων καθώς και ως πληρωτικό υλικό του καουτσούκ.

#### 4.4.1 Χρήση Βαρύτη ως Συσταστικό στο Ρευστό Διάτρησης των Πετρελαϊκών Γεωτρήσεων

Σημαντικός παράγοντας μιας γεώτρησης είναι η κυκλοφορία των ρευστών γεώτρησης (Mud Circulation System), μέσα στην διατρητική στήλη του πηγαδιού. Η κυκλοφορία αυτή ξεκινάει από τις δεξαμενές ρευστών γεώτρησης (mud tanks) και μέσω της αντλίας (mud pump) ξεκινάει η κυκλοφορία. Συνήθως οι αντλίες είναι παραπάνω από μια και αυτό εξαρτάται από την ποσότητα ρευστού που χρειάζεται να διοχετευτεί στον σωλήνα διάτρησης και από το βάθος κάθε γεώτρησης. Από εκεί γίνεται η τροφοδότηση του ρευστού στον σωλήνα σταθερής πίεσης (standpipe) και έπειτα σε έναν ελαστικό σωλήνα υψηλής πίεσης, γνωστό και ως rotary horse. Ο ελαστικός αυτός σωλήνας βρίσκεται επισυναπτόμενος πάνω στο περιστροφικό σύστημα τροχαλιών (swivel). Το swivel έχει την δυνατότητα υποστήριξης του βάρους της διατρητικής στήλης και είναι υπεύθυνο για την περιστροφική κίνηση της γεώτρησης. Καθώς το ρευστό διάτρησης περάσει από το rotary horse στο swivel οδηγείται στο πρώτο μέρος του κύριου σωλήνα διάτρησης (kelly) και έπειτα στο τρυπάνι (drill string). Έπειτα κατευθύνεται στο κοπτικό άκρο του φρέατος όπου εκεί η λάσπη εισπιέζεται με δύναμη από τα ακροφύσια του σωλήνα με αποτέλεσμα να δημιουργεί μικρούς πίδακες λάσπης. Οι πίδακες αυτοί βοηθούν στην απομάκρυνση των τεμαχισμένων πετρωμάτων. Η λάσπη με τα θραυσμένα τεμάχια ακολουθεί την έξοδο μέσω ενός χώρου που ονομάζεται annulus. Πρόκειται για έναν χώρο μεταξύ του φρατίου και του περιβλήματος ή μεταξύ του περιβλήματος και του σωλήνα που εκεί η λάσπη οδηγείται προς την έξοδο. Μέσω της γραμμής ροής (flow line) που είναι ένας αγωγός βαρύτητας-ροής η λάσπη κατευθύνεται από την κορυφή του φρέατος στην μονάδα επεξεργασίας λάσπης. Το υλικό λάσπης που δεν έχει διαχωριστεί από τα τεμάχια περνάει συνήθως από ένα κόσκινο καθαρισμού λάσπης (shale shaker) που αποτελείται από ένα ή περισσότερα δονούμενα κόσκινα. Τα στερεά σώματα παραμένουν σε αυτό και μέσω της δόνησης απομακρύνονται στο άκρο του και αποθηκεύονται.



Εικόνα 63 : Σχηματική απεικόνιση των τμημάτων ενός περιστροφικού χερσαίου γεωτρυπάνου (ΓΕΩ1)

Ως ρευστό γεώτρησης αποκαλείται ένα μίγμα πηλού και άλλων υλικών σε νερό. Τα ρευστά γεώτρησης βοηθούν στην απομάκρυνση θραυσμάτων των κατακερματισμένων πλέον πετρωμάτων από τον πυθμένα της γεώτρησης και μέσα από αυτά τα ρευστά, τα θραύσματα οδηγούνται στην επιφάνεια. Στόχος της χρήσης των ρευστών διάτρησης γνωστών και ως drilling fluids/ drilling muds είναι:

- Να μεταφέρουν τα θρυμματισμένα προϊόντα των μέχρι πρότεινως συμπαγών πετρωμάτων στην επιφάνεια. Απώτερος στόχος είναι η βελτίωση της απόδοσης του τρυπανιού και του ρυθμού διάτρησης.
- Να παρέχουν χρήσιμες γεωλογικές πληροφορίες μέσα από τα δείγματα πετρωμάτων που επιστρέφουν πίσω.
- Να περιορίζουν την θέρμανση που προκαλείται λόγω τριβής από την περιστροφική, διατηρητική κίνηση, μέσω της ψύξης του κοπτικού άκρου και της λίπανσης της διατηρητικής στήλης.
- Να σταθεροποιούν τα τοιχώματα της γεώτρησης και να αποτρέπουν τυχόν μονλύνσεις που μπορεί να προκληθούν από την εισροή ρευστών από τα περιβάλλοντα πετρώματα. Σκοπός τους είναι τα δύο περιβάλλοντα εντός και εκτός γεώτρησης να είναι καλά οχυρωμένα το ένα από το άλλο.

- Να διατηρηθεί το φρέαρ σε καθαρή κατάσταση έως ότου επενδυθεί με σωλήνα

Το ρευστό διάτρησης είναι ιδανικό καθώς δεν προκαλεί αλλοίωση στο πέτρωμα γενικώς ή με την επαφή και δεν προκαλεί διάβρωση ή προβλήματα ρωγμάτωσης της διατρητικής στήλης. Τα ρευστά διάτρησης χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με την βάση τους, δηλαδή το κύριο συστατικό που συγκεντρώνει το μεγαλύτερο ποσοστό. Έτσι:

- Υγρά
  - Με βάση το νερό
  - Με βάση το πετρέλαιο
- Μίγμα Αέριων – Υγρών
  - Αφροί – κυρίως αέριο
  - Νερό με αέρα
- Αέρια
  - Αέρας
  - Φυσικό αέριο

Η σωστή επιλογή του ρευστού διάτρησης (DIF, drill-in-fluid) θεωρείται κομβικό σημείο για την υγιή πορεία μιας γεώτρησης καθώς το ρευστό και η συμβατότητα αυτού με το γύρω περιβάλλον (γεωλογικά πετρώματα), είναι αυτό που καθορίζει το αν θα υπάρξουν προβλήματα κατά την γεωτρητική διαδικασία. Η επιλογή αυτή γίνεται με κριτήριο τα χαρακτηριστικά κάθε γεώτρησης, εξάλλου το ίδιο το ρευστό μετά το <<πέρας>> της χρήσης του, υπόκειται σε μια διαδικασία ανακύκλωσης όπως αναφέρθηκε πιο πάνω. Τα ρευστά με βάση το νερό προτιμούνται περισσότερο ως επιλογές καθώς είναι πολύ οικονομικότερα από τα oil based και φυσικά έτσι αποφεύγονται πολλοί κίνδυνοι μόλυνσης του περιβάλλοντος. Δεν χρειάζονται ειδική μεταχείριση έπειτα και δεν αλλοιώνουν τα αποτελέσματα της διαγραφίας (mud logging). Τα ρευστά που διαθέτουν ως κύρια βάση το νερό, μπορεί να είναι από καθαρό ή θαλασσινό νερό. Σαν ενεργά στερεά για την ρύθμιση του ιξώδους, εντοπίζονται ο μπετονίτης και ο ατταπουλγίτης και σαν αδρανή υλικά για τον έλεγχο της πυκνότητας, χρησιμοποιούνται: ο βαρύτης, ο θειούχος μόλυβδος, τα σιδηρομεταλλεύματα, τα χαλαζιακά υλικά.



Ειδικότερα ο βαρύτης βοηθά στην αύξηση της υδροστατικής πίεσης του ρευστού που σχηματίζεται, αντισταθμίζοντας έτσι τις ζώνες υψηλής πίεσης που παρατηρούνται κατά την διάκρεια της γεώτρησης. Χαρακτηρίζεται σαν ένα <<μαλακό>> ορυκτό (Κλίμακα Mohs 3,0 – 3,5), συνδράμει στην καλή και ασφαλή, χωρίς προβλήματα, λειτουργία, των εργαλείων διάτρησης και συνισφέρει σε αυτά ως λιπαντικό. Η πυκνότητα και το ειδικό βάρος κάθε υλικού έχουν μεγάλη σημασία για το ρευστό διάτρησης. Ο βαρύτης για παράδειγμα διαθέτει ειδικό βάρος από 4,2 – 4,5 gr/cm<sup>3</sup>. Συνήθως όταν βρίσκεται με άλλα ορυκτά (βλ. Χαλαζία, ασβεστίτη, σελεστίνη, κá.) το ειδικό βάρος του μειώνεται, ενώ όταν περιέχει μέταλλα σιδήρου, το ειδικό του βάρος αυξάνεται. Στην βιομηχανία πετρελαίου ο βαρύτης προσδίδει αύξηση στο ειδικό βάρος του ρευστού διάτρησης, γεγονός θετικό καθώς προσδίδει βάρος στη στήλη για να σταθεροποιηθεί η γεώτρηση.

#### 4.4.2 Χρήση Βαρύτη ως Συστατικό στη Βιομηχανία Χρωμάτων, Πλαστικών και Χάρτου

Στην Βιομηχανία Χρωμάτων (Painting & Coating), το ορυκτό του βαρύτη προσδίδει στα προϊόντα μια σειρά από χρήσιμες ιδιότητες. Ο βαρύτης αποτελεί εξαιρετικό αντικατάστατο έναντι άλλων ακριβών υλικών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία χρωμάτων. Αποτελεί αντικατάστατο για υλικά όπως το basofor, το monox, το διοξείδιο του τιτανίου κά., που χρησιμοποιούνται ως **πληρωτικά (fillers)**. Τα πληρωτικά αποτελούν ένα ειδικό τύπο χρωστικής ουσίας που εξυπηρετούν την δομή του υμένα και αυξάνουν τον όγκο της βαφής. Πρόκειται για φθηνά και αδρανή υλικά όπως οι διατομίτες, ο τάλκης, ο ασβεστίτης, ο βαρύτης, οι άργιλοι, κ.λπ.

Ο βαρύτης σαν πληρωτικό χρώματος βοηθάει στην αύξηση της σταθερότητας του χρώματος και προσθέτει περισσότερη φωτεινότητα στο χρώμα. Ο βαρύτης χρησιμεύει και σαν **primer – αστάρι (astar – Τούρκικη λέξη)** (Το primer βοηθάει στην βελτίωση της κάλυψης και την επιμήκυνση του χρόνου ζωής του υλικού που θα ακολουθήσει έπειτα πάνω στην επιφάνεια.), χρησιμοποιείται δηλαδή σαν βασικό υπόστρωμα πριν την κύρια στρώση της βαφής που θα ακολουθήσει, γιατί προσδίδει μια αίσθηση καθαρής λευκότητας. Η χρήση του βαρύτη στην βιομηχανία χρωμάτων προσδίδει μια αντοχή σε αλκάλια, οξέα, ενώ παρουσιάζει υψηλό δείκτη διάθλασης και πυκνότητας, γεγονός που το καθιστά ορυκτό υψηλής ζήτησης στην βιομηχανία χρωμάτων.

Η βιομηχανία πλαστικών εκμεταλλεύεται τον βαρύτη ως filler για την ανάπτυξη πολύχρωμων πλαστικών. Χαρακτηρίζεται ως πολύ αποτελεσματικός στην λειαντική αντοχή και στην ακαμψία και στην ένταση. Αυτό καθιστά το πλαστικό ελκυστικό στην εμφάνιση αλλά και ισχυρότερο σε αντοχή. Προσδίδει εξαιρετικές ιδιότητες στα πολυμερή σε υψηλά ποσοστά λόγω της χαμηλής ζήτησης για ρητίνη και λόγω της χαμηλής απορρόφησης λαδιού.

#### 4.4.3 Χρήση Βαρύτη στην Βιομηχανία Καουτσούκ & Ελαστικών

Το φυσικό καουτσούκ προέρχεται από έναν είδος χυμού, γαλακτώδους αποχρώσεως, γνωστό και ως *latex* που υπάρχει στους χυμούς δέντρων και φυτών που εντοπίζονται στον Αμαζόνιο και πιο συγκεκριμένα την Βραζιλία (*havea braziliensis*). Ονομάστηκε καουτσούκ από μια φυλή ιθαγενών του Ισημερινού που σημαίνει ξύλο που ρέει. Χρησιμοποιήθηκε από πολλούς λαούς της αρχαιότητας για τις ελαστικές του ιδιότητες. Οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι και Αιθίοπες χρησιμοποιούσαν μπάλες καουτσούκ για ψυχαγωγία και διασκέδαση, ενώ ο λαός των Αζτέκων ανακάλυψε τις πρώτες γαλότσες, έπειτα από χύτευση του γαλακτώδους χυμού σε ειδικά διαμορφωμένα, πήλινα καλούπια. Παρόλα αυτά σαν είδος ελαστικού παρέμεινε πολύ σκληρό και δύσκολο ως προς την χρήση, αφού η εφαρμογή του περιοριζόταν μόνο ως για ελαστικό παπουτσιών. Αυτό προβλημάτισε ιδιαίτερα τους επιστήμονες που ασχολούνταν με την εύρεση εναλλακτικών τρόπων χρήσεων του, με αποτέλεσμα να παρατήσουν τις έρευνες μετά από λίγο. Κάτι τέτοιο όμως δεν συνέβησε με τον **Charles Goodyear**, ο οποίος αφιέρωσε όλη του την ζωή με σκοπό να δαμάσει τις ιδιότητες του καουτσούκ. Με διάφορες προσμίξεις από διαφορετικά υλικά προσπάθησε να εξασφαλίσει μια σύνθεση που θα έδινε διάρκεια ζωής και αντοχή στις ελαστικές ιδιότητες του καουτσούκ. Πράγματι οι έρευνές του απέδωσαν καρπούς αφού ανακάλυψε ότι προσθέτοντας θείο και θερμαίνοντάς το εν συνεχεία, το καουτσούκ απέκτησε τις επιθυμητές ελαστικές ιδιότητες. Αυτή η κατεργασία ονομάστηκε **βουλκανισμός**.



Εικόνα 64: Απόληψη γαλακτώδους χυμού (*latex*) από τα δέντρα *Havea Braziliensis*

Πρόκειται για μια χημική επεξεργασία του φυσικού ακατέργαστου καουτσούκ με ειδική ανάμειξη του θείου σε διάφορους βαθμούς θερμοκρασίας. Το καουτσούκ αποκτά την ιδιότητα να σκληραίνει με την ψύξη και να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να λιώνει.

Ανάλογα με το προϊόν παρασκευής, αλλάζει η μορφή του βουλκανισμού. Στόχος όπως προαναφέρθηκε είναι η βελτίωση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του καουτσούκ μέσω της επεξεργασίας αυτής. Μέσω αυτής δίνεται η δυνατότητα χρήσης του καουτσούκ στα ελαστικά των αυτοκινήτων, ενώ με περαιτέρω πρόσμιξεις θείου και αναγωγή της θερμοκρασίας δημιουργείται ο σκληρός εβονίτης που είναι είδος μονωτικού υλικού.

Ο βαρύτης τώρα μειώνει το κόστος στη βιομηχανία καουτσούκ δρώντας ως πληρωτικό μέσο. Σε μέγεθος λίγο λιγότερο των 500 mesh (0,025mm) προσδίδει ανθεκτικότητα, διάρκεια ζωής στο καουτσούκ, το κάνει αδιάβροχο και καθιστά το προϊόν ανθεκτικό σε οξέα και αλκάλια. Τα προϊόντα καουτσούκ (μαλακότερα) που είναι πληρωμένα με βαρύτη χρησιμοποιούνται στα ελαστικά οχημάτων, ενώ οι πιο ανθεκτικές μορφές καουτσούκ χρησιμοποιούνται στα περιβλήματα αντλίας και στις σωληνώσεις.

#### 4.4.4 Χρήση Βαρύτη στην Βιομηχανία Φαρμάκων & Καλλυντικών

Γεύματα πλούσια σε βάριο παρέχονται σε ασθενείς πριν την είσοδό τους στον αξονικό και μαγνητικό τομογράφο. Αυτό γίνεται γιατί ο βαρύτης σαν ορυκτό έχει την ιδιότητα να απορροφά τις ακτίνες γ και Χ με αποτέλεσμα όταν ο ασθενής έχει καταναλώσει το εμπλουτισμένο γεύμα του, οι γιατροί να μπορούν να αξιολογήσουν τις εικόνες που λαμβάνουν καλύτερα. Η κατανάλωση και απορρόφηση του βαρίου από το οργανισμό, δίνει μια πιο φωτεινή ένδειξη των εσωτερικών οργάνων. Η κατανάλωση τέτοιων ειδικών γευμάτων συνίστανται για τον έλεγχο προβλημάτων της άνω γαστρεντερικής οδού (στόμα, οισοφάγος, στομάχι, λεπτό έντερο) ενώ βοηθούν και στον έλεγχο φλεγμονών, γαστροϊσοφαγικών παλινδρομήσεων, ελκών και προσδιορισμού καρκινικών και μη καρκινικών όγκων.

Χρήση βαρύτη μέσω της παραγωγής υδροξειδίου του βαρίου εντοπίζεται και στην παραγωγή ζάχαρης με στόχο την διύλιση της.

Στην βιομηχανία καλλυντικών τώρα, το θειϊκό βάριο λειτουργεί ως αδιαφανής παράγοντας στα προϊόντα, ενώ έχει μια απαλή και ήπια επίδραση στο δέρμα. Χρησιμοποιείται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των 0,99% για προϊόντα καθαρισμού δέρματος και 37% για προϊόντα κραγιόν. Η χρήση του επεκτείνεται σε δερμοκαλλυντικά προϊόντα καθώς και σε βερνίκια νυχιών. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να εφαρμοστούν πολλές φορές την ημέρα και να έρθουν σε επαφή με το δέρμα, τα μαλλιά ή τα μάτια (βαφές μαλλιών, σκιές ματιών, κ.λπ.) χωρίς να προκαλέσουν προβλήματα, ενώ ακόμη η καθημερινή ή περιστασιακή χρήση τους μπορεί να επεκταθεί για πολλά χρόνια και πάλι χωρίς προβλήματα. Αποτελεί θαυμάσιο υποκατάστατο του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται ευρέως στα καλλυντικά για την λευκή και απαλή του υφή, ακίνδυνη για το δέρμα. Σε αρώματα ή σε σκόνες προσώπου συγκεντρώνει ποσοστά 15 – 15,8%. Κατά τον ψεκασμό το μεγαλύτερο ποσοστό των σταγονιδίων (95 – 99 %) που απελευθερώνονται, εισέρχονται της αναπνευστικής οδού και παραμένουν στις ρινοφαρυγγικές και βρογχικές κοιλότητες χωρίς να καταφέρνουν να εισχωρήσουν στους πνεύμονες, όχι τουλάχιστον σε ποσότητα που θα προκαλούσε οποιαδήποτε βλάβη.

Σε αντίθεση με τα άλατα του βαρίου, που αποκλείονται από τον κατάλογο των συστατικών των καλλυντικών, που ενδείνεται για χρήση εντός Ευρωπαϊκής Ένωσης, το θειϊκό βάριο και το σουλφίδιο του βαρίου (BaS) συνίσταται στην λίστα και ειδικά το θειϊκό βάριο που αποτελεί χωρίς περιορισμούς ή απαιτήσεις, βασική χρωστική για καλλυντικά προϊόντα.

	# of Uses	Conc. (%)
<b>Totals/Conc. Range</b>	398	0.001-37
<b>Duration of Use</b>		
<i>Leave-On</i>	385	0.001-37
<i>Rinse off</i>	4	0.0035-0.99
<i>Diluted for (bath) Use</i>	NR	0.94
<b>Exposure Type</b>		
<i>Eye Area</i>	98	0.01-18.6
<i>Incidental Ingestion</i>	87	0.04-37
<i>Incidental Inhalation-Sprays</i>	22	15
<i>Incidental Inhalation -Powders</i>	43	0.034-15.8
<i>Dermal Contact</i>	235	0.0035-20
<i>Deodorant (underarm)</i>	NR	NR
<i>Hair - Non-Coloring</i>	NR	0.55
<i>Hair-Coloring</i>	NR	0.62
<i>Nail</i>	69	0.001-3
<i>Mucous Membrane</i>	88	0.04-37
<i>Baby Products</i>	NR	NR

NR = Not Reported; NS = Not Surveyed; Totals = Rinse-off + Leave-on Product Uses.

Note: Because each ingredient may be used in cosmetics with multiple exposure types, the sum of all exposure type uses may not equal the sum total uses.

**Πίνακας 3: Είδη χρήσης και ποσοστά συγκέντρωσης του βαρύτη στα προϊόντα καλλυντικών. (SafetyAssesmen of Barium Sulfate as Used in Cosmetics,2014)**

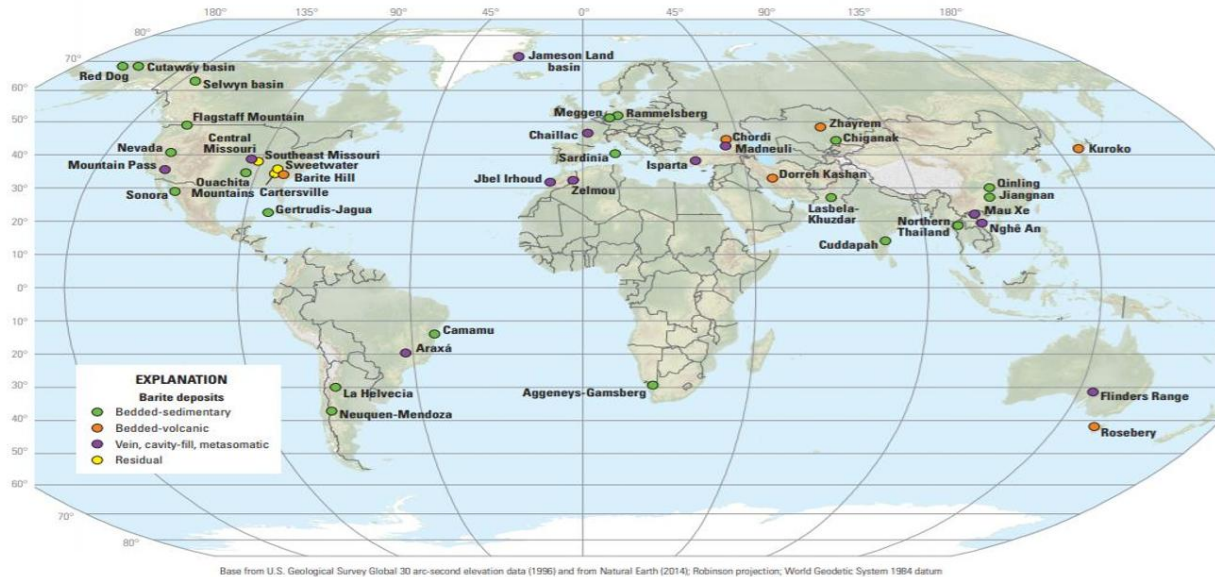
#### 4.4.5 Χρήση Βαρύτη στα Κεραμικά και στην Βιομηχανία Γυαλιού

Στη βιομηχανία κεραμικών συνδράμει ως συνδετικό υλικό για πυριτικά τούβλα (πυρίμαχα πυριτικά τούβλα που παρουσιάζουν υψηλή αντοχή εναντίον της όξινης σκωρίας, μάλιστα όσο αυξάνεται το ποσοστό SiO<sub>2</sub>, τόσο μεγαλύτερη είναι η ανθεκτικότητα), ως κύριο συστατικό για ειδικά πυρίμαχα χωνευτήρια, ευτηκτικό υλικό για την δημιουργία τζαμιών και ως συστατικό στην παρασκευή κεραμικών Jasperware (τύπος κεραμικών που ανακαλύφθηκαν τον 18<sup>ο</sup> αιώνα από τον Josiah Wedgwood).



**Εικόνα 65: Βάζο τυπικής κατασκευής από Wedgwood blue και λευκές λεπτομέρειες. Το έργο τιμά τις μούσες και είναι του John Flexman.**

## 4.5 Παγκόσμια Παραγωγή Βαρύτη & Οικονομία



**Figure D2.** World map showing locations of selected barite deposits and districts, color-coded by deposit type. Where districts contain more than one deposit type, the symbol reflects the dominant type. Citations for published descriptions of the deposits are given in the text or are as follows: Camamu (Cassedanne, 1989); Chailiac (Sizaret and others, 2009); Chiganak (Vinogradov and others, 1978); Dorreh Kashan (Yaghubpur, 2003); Flinders Range (McCallum, 1990); Gertrudis-Jagua (Maynard and others, 1995); Isparta (Kiran Yildirim, 2010); Jameson Land basin (Thomassen, 2007); La Helvecia (de Brodtkorb and others, 1989); Lasbela-Khuzdar (Ahsan and Mallick, 1999); Neuquen-Mendoza (de Brodtkorb and others, 1989); Nghê An (Kusnir, 2000); northern Thailand (Hahn and others, 1986), Harben and Kuzvart, 1997); Rosebery (Solomon and others, 1969); Sardinia (Padalino and others, 1989); and Zhayrem (Gauert, 2001).

Εικόνα 66: Παγκόσμιος χάρτης με αναφορά σε βέβαια κοιτάσματα βαρύτη σε σχέση με την γεωλογική τους προέλευση. (United States Geological Survey – Barite (Barium), 2017)

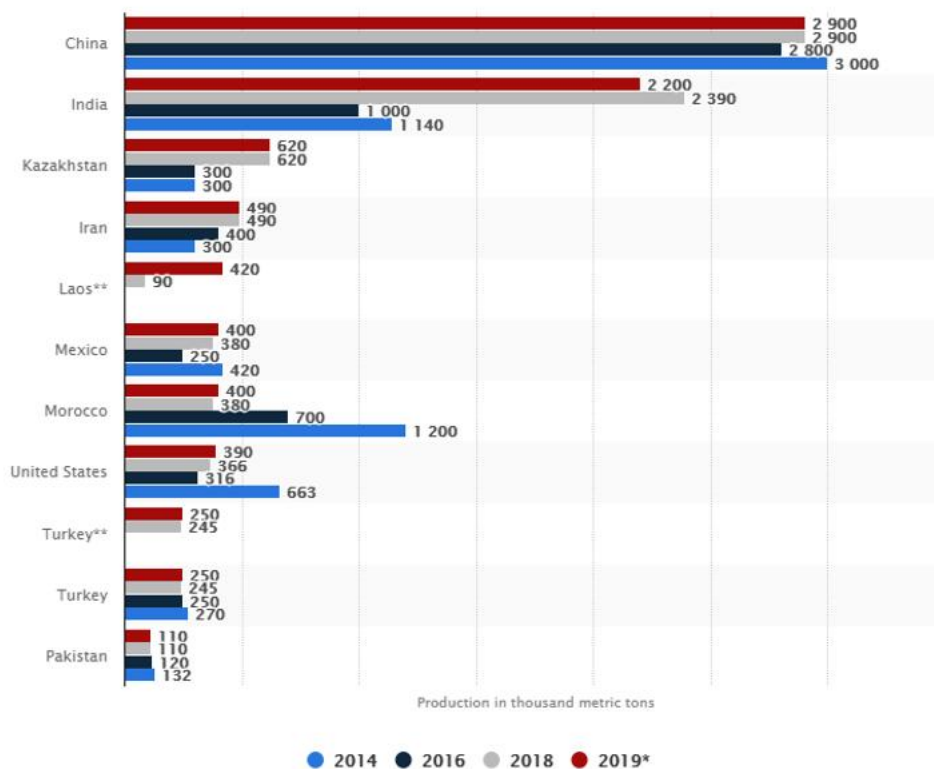
Η μεγάλη ζήτηση σε βαρύτη επήλθε από την άνθηση του τομέα πετρελαίου και φυσικού αερίου. Η ολοένα αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για τις δύο αυτές συγκεκριμένες καύσιμες ύλες οδήγησε ακολούθως σε περαιτέρω έρευνα πιθανών – εκμετάλλευση κοιτασμάτων βαρύτη. Τα αποθέματα βαρύτη υψηλού επιπέδου μπορεί να οδεύουν προς την σταδιακή εξάντλησή τους, παρόλα αυτά υπερέχουν κατά πολύ από το ποσοστό ζήτησης, αποκλείοντας έτσι το ενδεχόμενο προβληματισμού για πιθανή εξάντληση στο μέλλον.

Η σημαντικότητα του φαίνεται από τις πολλαπλές χρήσεις ανάμεσα σε πληθώρα βιομηχανιών. Από οικονομικής απόψεως η αγορά βαρύτη στηρίζεται στα σχετικά χαμηλά κόστη που προέρχονται από χώρες παραγωγούς όπως η Κίνα και η Ινδία που σε συνδυασμό αποτελούν το 65% της παγκόσμιας αγοράς σύμφωνα με στατιστική έρευνα του 2011. Παρόλα αυτά σύμφωνα με δεδομένα του 2017, η Κίνα φαίνεται να έχει αυξήσει τις τιμές της κατά 6 φορές μέσα στην τελευταία δεκαετία. Γνωρίζοντας την αδυναμία αυτή, οι καταναλωτές στρέφονται προς άλλες χώρες – εταιρίες παραγωγούς για να εμποδίσουν το μονοπώλιο.

Οι μελλοντικές εξερευνήσεις για νέα κοιτάσματα φαίνεται να επηρεάζονται σοβαρά από την σχέση τιμής – ζήτησης. Τα τελευταία χρόνια αν και η άνοδος της τιμής των προϊόντων βαρύτη ήταν σχετικά μικρή, πραγματοποιήθηκαν πολύ λίγες έρευνες για την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων, εξέλιξη που επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό. Οι μεταφορικές διαδικασίες των προϊόντων είναι ένας ακόμη εξίσου σπουδαίος παράγοντας που συμβάλει στο ζεύγος έρευνας – οικονομίας. Οι μεγάλες αποστάσεις μεταφοράς μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την συνολική τιμή του εμπορεύματος ιδίως εάν η ναυτιλία πραγματοποιείται σιδηροδρομικώς ή με φορτηγό και όχι δια θαλάσσης. Συμπερασματικά οι παραγωγοί πετρελαίου και φυσικού αερίου επωφελούνται αν ο βαρύτης – ιδιαίτερα αν είναι χαμηλού κόστους – μεταφέρεται με ναύλα χαμηλού κόστους επίσης. Παρόλα τα προβλήματα και τις πολλές διαφορετικές παραμέτρους που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για μια εποικοδομητική και συμφέρουσα εξαγωγή βαρύτη, μελέτη έδειξε την αύξηση της κατανάλωσης κατά 30% για το μέχρι τότε 2016.

Άλλες χώρες που ασχολούνται με την εξαγωγή βαρύτη είναι το Μαρόκο, οι Η.Π.Α, το Καζακστάν, το Μεξικό, το Ιράν, η Τουρκία, η Ρωσία, η Βραζιλία αλλά και μικρότερες χώρες σε παραγωγή σύμφωνα με το παρακάτω στατιστικά όπως το Πακιστάν, η Βουλγαρία το Βιετνάμ και άλλες.





Εικόνα 67 : Πάνο: Παγκόσμια Παραγωγή Βαρύτη για το 2014 έως το 2019 (σε χιλιάδες τόνους) (World barite mine production from 2010 to 2020, by country, Statista.com), Κάτω: World Mineral Production 2014-2018 – British Geological Survey)

Country	2014	2015	2016	2017	2018
Bulgaria	20 000	60 000	70 000	80 000	* 80 000
Georgia	500	500	400	400	* 400
Germany	87 585	45 311	49 373	34 177	39 218
Italy	* 3 500	* 3 500	* 3 000	* 3 000	* 3 000
Russia	* 220 000	361 000	434 000	178 000	163 000
Slovakia	21 000	20 000	25 000	15 890	9 500
Spain	3 000	3 000	3 000	3 000	* 3 000
Turkey	* 340 000	* 310 000	321 239	292 447	* 290 000
United Kingdom	* 44 000	* 50 000	* 56 000	* 55 000	* 55 000
Algeria	56 829	44 000	52 000	* 52 000	* 52 000
Egypt (a)	3 379	3 811	4 000	4 000	* 4 000
Morocco	1 006 600	1 212 130	676 940	818 016	* 800 000
Nigeria	* 20 000	* 22 000	* 22 000	* 22 000	* 22 000
Tunisia	9 800	10 000	10 000	—	* —
Zimbabwe	300	500	200	200	* 200
Canada	35 000	32 000	32 000	32 000	* 32 000
Guatemala	43	544	500	43	63
Mexico	130 914	265 700	156 854	359 912	366 234
USA (b)	667 000	433 000	232 000	334 000	* 480 000
Argentina	16 300	* 17 000	* 17 000	* 17 000	* 17 000
Bolivia	26 240	46 732	16 632	29 114	53 163
Brazil	3 389	173 284	105 176	* 100 000	* 100 000
Colombia	4 688	4 003	3 068	1 791	2 586
Peru	106 071	28 407	7 953	9 182	15 621
Afghanistan	500	* 500	* 500	* 500	* 500
Burma (c)	23 060	2 836	3 215	2 186	4 560
China	4 100 000	3 500 000	3 100 000	* 3 200 000	* 3 200 000
India (c)	910 963	1 252 262	1 262 476	2 050 215	* 2 000 000
Iran (d)	440 741	340 318	399 750	239 132	* 240 000
Kazakhstan	200 000	210 000	190 000	160 000	420 000
Laos	46 000	92 000	82 000	77 000	35 000
Malaysia	14 456	16 600	16 600	16 600	* 16 600
Pakistan (a)	133 658	118 773	157 858	91 711	88 847
Saudi Arabia	32 000	43 000	—	—	—
Thailand	134 961	170 621	211 920	147 954	67 490
Vietnam	140 000	80 000	50 000	50 000	* 50 000
Australia	14 676	6 016	7 139	8 957	6 534
World total	9 000 000	9 000 000	7 800 000	8 500 000	8 700 000

Note(s)  
 (1) This table may include small quantities of witherite.  
 (a) Years ended 30 June of that stated  
 (b) Sold or used by producers  
 (c) Years ended 31 March following that stated  
 (d) Years ended 20 March following that stated

#### 4.6 Χρήση Βαρύτη στην παραγωγή Κλίνκερ - Σχέση με την έψηση

Όταν μια πρώτη ύλη περιλαμβάνει το βάριο σαν συστατικό της και αυτή προστίθεται στην φαρίνα με σκοπό την παραγωγή κλίνκερ, τότε το βάριο μοιράζεται ανάμεσα στις φάσεις  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  ενώ απουσιάζει από την  $C_4AF$ . Πολλοί ήταν εκείνοι που εργάστηκαν προκειμένου να εντοπίσουν το ιδανικό ποσοστό προσθήκης του Ba στην φαρίνα με στόχο τα επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή την σύσταση  $C_3S$  αντί του  $C_2S$  και της ελευθέρως ασβέστου. Σαν συστατικό, το Ba συνεργεί στην υποβάθμιση της θερμοκρασίας δημιουργίας του κλίνκερ, λειτουργεί ως επιταχυντής των αντιδράσεων και σταθεροποιεί την κρυσταλλική μορφή  $\beta - C_2S$ . Το πλέγμα του μπελίτη έχει μεγαλύτερη ικανότητα να συγκρατεί τα ιόντα βαρίου από ότι το πλέγμα του αλίτη. Σύμφωνα με την εργασία των Juel et al η παρουσία BaO ήταν αυξημένη στον belite και την υγρή φάση. Σε σχέση με τον αλίτη που βρέθηκε σε μικρή συγκέντρωση.

Σημαντική είναι η επίδραση που έχει το  $BaCO_3$  (witherite - ανθρακικό βάριο) στο  $C_3S$ . Βρέθηκε ότι μέγιστη επίδραση σημειώνεται κατά την προσθήκη 0,5% όπου το  $C_2S$  μετατρέπεται σε  $C_3S$  σε (BaO). Σε ποσοστό μόλις 1,0% το BaO σημειώνει αξιοσημείωτη επίδραση στο σύστημα φάσης  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$  με δραματική επίπτωση της ελευθέρως ασβέστου μεταξύ των % θερμοκρασιών 1200 – 1450°C. Στο 1,8% το BaO παραμένει στο  $C_3S$  ως στερεό διάλυμα στους 1450 °C ενώ σε ποσοστό 1,85% w/w τα ιόντα  $Ba^{+2}$  λειτουργούν ως αντικαταστάτης των ιόντων  $Ca^{+2}$  σχηματίζοντας  $BaCO_3$  και ελευθέρως άσβεστο. Η αυξημένη προσθήκη λειτουργεί καταστρεπτικά για τον αλίτη και υπέρ του μπελίτη και της σύνθεσης freeCaO. Οι Appendino & Montorsi εστίασαν στους 1450°C - θερμοκρασία σχηματισμού κλίνκερ – και έθεσαν το όριο του 1,99% w/w, όπου άνω αυτού το BaO αποσταθροποιεί τον αλίτη και δημιουργεί μπελίτη. Συγκεκριμένα η διαμόρφωση της ελευθέρως πραγματοποιείται όταν προστεθεί στην φαρίνα άνω των 1,85% w/w BaO.

Φυσικά για να χαρακτηριστεί η επιρροή του BaO σαν θετική αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μιας και το σύστημα είναι αρκετά πολύπλοκο` τα πολλά συστατικά, οι διαφορές και αλλαγές στην διαδικασία έψησης και ψύξης και φυσικά οι εργαστηριακές δοκιμές απέχουν πολύ από τις εργοστασιακές δοκιμές. Επιπλέον μείωση του freeCaO επισημάνθηκε με την ταυτόχρονη προσθήκη βαρύτη και φθορίτη.

Η προσθήκη βαρίου δίνει στο κλίνκερ την ιδιότητα της προστασίας από την ραδιενέργεια. Εναλλακτικό υλικό είναι και ο μόλυβδος ως προστατευτικό σε γυαλιά ή σε πλάκες για την προστασία από την ραδιενέργεια.

Η δόμηση ενός σπιτίου – καταφυγίου ανθεκτικού όμως στην ακτινοβολία πραγματοποιείται με την χρήση βαρίου στην σύνθεση της φαρίνας. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται το βέλτιστο αποτέλεσμα – η προστασία δηλαδή – με τον οικονομικότερο τρόπο.

Σημαντική ιδιότητα του βαρίου και του βαρύτη κατ' επέκταση είναι ότι μέσω της παρουσίας του στην φαρίνα και εν συνεχεία στο κλίνκερ, βοηθάει το τσιμέντο να αποκτήσει προστατευτικές ιδιότητες εναντίων των θεικών αλάτων. Αξιόλογη είναι και η συμβολή του όσον αφορά την μείωση της εψησιμότητας, έπειτα από μικρή προσθήκη του. Εν συνεχεία θα αναλυθούν τα οφέλη από την προσθήκη ως προς την ανάπτυξη αντοχών, σε συνδυασμό με τον σχηματισμό  $C_3S$  και  $C_2S$ , με την εύρεση του ιδανικού ποσοστού προσθήκης στην φαρίνα, με την συνδρομή του με το  $SO_3$  για την δημιουργία τσιμέντων ικανά έναντι των θεικών αλάτων και τέλος για τα θετικά οφέλη από την μείωση της εψησιμότητας της <<ανανεωμένης>> φαρίνας.

Σαφώς η προσθήκη δεν αφήνει αναλλοίωτη την κρυσταλλική δομή. Η επίδραση είναι αξιοσημείωτη καθώς τα ιόντα βαρίου, ως μεγαλύτερα από τα ιόντα ασβεστίου, βοηθούν στον σχημαισμό άλλων πολυμόρφων  $C_3S$  όπως των πολυμόρφων  $T_1$ ,  $T_2$  και  $M_1$ . Στην δομή του μπελίτη, τα ιόντα σταθεροποιούν φάσεις υψηλότερων θερμοκρασιών ( $\alpha'$  και  $\alpha_L'$  και  $\alpha_H'$  και  $\alpha$ ).

Μια μικρή ποσότητα  $BaO$  αρκεί ώστε το τσιμεντο να αποκτήσει αντοχές μετά τις 28 ημέρες και αυτό εξαιτίας της καλής επίδρασης που έχει το  $BaO$  με τη φάση  $C_3S$ . Με προσθήκη 0,3% w/w η αντοχή φτάνει τα 20%, με 0,5% φτάνει τα 30%, ενώ με προσθήκη 0,7% παύει να συμβάλλει στην ενεργότητα. Το  $Ba$  υπάρχει ως  $BaCO_3$  και ως  $BaSO_4$  (baryte) στην φύση. Ως ανθρακικό βάριο αποσυντίθεται στους  $1098^\circ C$ , ενώ σαν καθαρό θεικό βάριο η αποσύνθεση του πραγματοποιείται στους  $1580^\circ C$ . Το  $BaSO_4$  επιδρά ως ένωση ή μέσω του  $SO_3$ . Το  $SO_3$  είναι αυτό που ελέγχει την τροποποίηση και το ποσοστό του  $C_3S$  στο κλίνκερ. Στο κλίνκερ εντοπίζεται με τα πολύμορφα  $M_1$  και  $M_3$ . Το  $SO_3$  βοηθά στην σταθεροποίηση του πολυμόρφου  $M_1$  όπου σε συνδυασμό με την χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, η αναλογία αλίτη:μπελίτη μειώνεται και έτσι το μέγεθος των κρυστάλλων του  $C_3S$  αυξάνεται. Μπορεί το βάριο να επιδρά καλύτερα με την  $C_2S$  φάση απ' ό τι με την  $C_3S$  και να παράγεται ένα τελικό προϊόν τσιμέντου με χαμηλή περιεκτικότητα αλίτη και αλκαλίων επιβραδύνοντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη αντοχών, παρόλα αυτά το τσιμέντο αυτό είναι κατάλληλο για την ανάπτυξη αντοχών εναντίων θεικών αλάτων.

## Κεφάλαιο 5: Φθορίτης - CaF<sub>2</sub>

### 5.1 SORICOM LTD

Η SORICOM είναι μια Ιταλική εταιρεία με έδρα της στη περιοχή Novafeltria, κοντά στον Άγιο Μαρίνο. Ξεκίνησε την δράση το 1958 και απασχολείται με την μελέτη, την έρευνα, τον εμπλουτισμό και την εξόρυξη ορυκτών και πετρωμάτων στην Ιταλία αλλά και πρόσφατα στο εξωτερικό. Στην Ιταλία φαίνεται να ασχολείται με την εξόρυξη φθορίτη ενώ στο εξωτερικό με την εξόρυξη χρωμίτη. Σύμφωνα με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν ήδη από το 1970, έγινε γνωστό ότι τα κοιτάσματά της εταιρείας, κατηγοριοποιούσαν τον φθορίτη σε 2 τύπους, έναν αργιλούχο (clayey) και έναν αμμούχο (sandy), με τον πρώτο να παρουσιάζει 50-70% συγκέντρωση σε CaF<sub>2</sub> ενώ ο δεύτερος φτωχότερος αισθητά με ένα ποσοστό 20% σε CaF<sub>2</sub>.

Το κοιτάσμα φθορίτη βρίσκεται στην περιοχή Bracciano, 30χλμ βορειοδυτικά από την Ρώμη και δημιουργήθηκε από την καταβύθιση αλάτων φθορίου και βαρίου. Αποτέλεσμα της εμφάνισής τους είναι η επαφή μεταξύ των θερμικών και μεταλλικών νερών από την έκρηξη των ηφαιστείων Sabatini (Sabatini complex) και των κρύων υδάτων της λίμνης που βρίσκεται μεταξύ του ηφαιστείου και των βουνών Ceriti.



Εικόνα 68: Δείγμα Φθορίτη που δοκιμάστηκε στο εργαστήριο.

## 5.2 Γεωλογική Ιστορία Περιοχής Lazio

Την περιοχή Lazio χαρακτηρίζουν δύο μεγάλες λίμνες, η λίμνη Bracciano (Lago Bracciano) και η λίμνη Vico (Lago Di Vico) όπου η ύπαρξή τους μαρτυρά την παρουσία παλαιών ηφαιστειών. Η μεγάλη έκρηξη του συμπλέγματος των ηφαιστειών Sabatini δημιούργησε την καλδέρα όπου και βρίσκονται οι δύο λίμνες. Υπολείμματα του πάλαι κάποτε ηφαιστείου κατέρρευσαν στο εσωτερικό δημιουργώντας κενά τα οποία πληρώθηκαν με ή χωρίς νερό, δημιουργώντας τις λίμνες.

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα της λίμνης Bracciano ξεκίνησε πριν από περίπου 600.000 χρόνια και ολοκλήρωσε την ενεργή δράση της στα 40.000 χρόνια πριν από σήμερα. Η δημιουργία της λίμνης οφείλεται αφενός στην πτώση του μαγματικού θαλάμου και αφετέρου στην τεκτονική κίνηση λόγω των πολυάριθμων ρηγμάτων στην περιοχή (ηφαιστειο-τεκτονική καταβύθιση).

Η λίμνη Vico βρίσκεται 24 χλμ ΒΒΔ της λίμνης Bracciano και οφείλει την δημιουργία της στην έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα που ξεκίνησε στα 800.000 χρόνια και ολοκληρώθηκε στα 90.000 χρόνια πριν από σήμερα. Η καλδέρα στην οποία βρίσκεται εντός η λίμνη, ήταν αποτέλεσμα της βίαιης έκρηξης του ηφαιστείου Vico (200.000- 150.000 χρόνια πριν).



Εικόνα 69: Αριστερά: Λίμνη Vico (Lago di Vico), Δεξιά: Λίμνη Bracciano (Lago Bracciano), πάνω από αυτήν, λίμνη Martignano (Lago Martignano). Πηγή: earthobservatory.nasa.gov

### 5.3 Ιδιότητες Φθορίτη

Ο φθορίτης, γνωστός και ως φθοράνθρακας (fluorspar), με χημικό τύπο  $\text{CaF}_2$  ανήκει στην κατηγορία των Αλογονούχων ορυκτών και το όνομά του προέρχεται από τη λατινική λέξη <<fluere>> που σημαίνει ρέω, λόγω της ιδιότητάς του να λειτουργεί ως ευτηκτικό υλικό και να μειώνει την θερμοκρασία τήξης μετάλλων. Παρουσιάζει χρωματική ποικιλία, αφού στη φύση συναντάται υαλώδης, αλλά και σε αποχρώσεις μοβ, μπλε πράσινου, κίτρινου, ρόδινου, πορτοκαλί καθώς επίσης και του γκρί και μαύρου. Σχηματίζει εξαεδρικούς κρυστάλλους του κυβικού συστήματος, αλλά μπορεί να εμφανιστεί και σε οκταεδρικούς, δωδεκαεδρικούς, κ.ά. Σημαντική ιδιότητα του ορυκτού είναι η φωταύγειά του (φθορισμός), συνήθως σε χρώμα μοβ, το οποίο όμως ποικίλει ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία.

Σκληρότητα	4,0
Λάμψη	Υαλώδης
Χρώμα	Άχρωμο, ποικιλία χρωμάτων
Γραμμή Σκόνης	Λευκή
Πυκνότητα	3,1 $\text{gr}/\text{cm}^3$
Κρυσταλλικό Σύστημα	Κυβικό
Σχισμός	Τέλειος [111]
Θραυσμός	Ανώμαλος

Πίνακας 4: Φυσικές Ιδιότητες Φθορίτη

Ο φθορίτης βρίσκεται σε υδροθερμικές φλέβες κυρίως ορυκτών του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Συναντάται επίσης σε γρανίτες και μεταμορφωμένα πετρώματα όπως μάρμαρα και γνεύσιους. Το ειδικό βάρος του φθορίτη αντιστοιχεί σε 78,07gm. Με βάση τις παρακάτω αναλογίες σε

51,33% Ca	(40,07 gm)	71,83% CaO	(56,07 gm)
48,67% F	(38,07 gm)	48,67% F	(38,00 gm)
- % F		- 20,49% O	
<b>100,00%</b>	<b>78,07 gm</b>	<b>100,00%</b>	<b>78,07 gm</b>

Βρίσκεται ως πληρωτικό υλικό σε ανθρακικά πετρώματα (ασβεστολίθους και δολομίτες). Επίσης εναποτίθεται σε φλέβες που έχουν προκύψει από υδροθερμικές διεργασίες, χαμηλών θερμοκρασιών και που σχετίζονται με κοιτάσματα μεταλλευμάτων αργύρου και μολύβδου. Μπορεί να εντοπιστεί και σε περιβάλλοντα θερμών πηγών. Η θερμοκρασία σχηματισμού του τώρα, λαμβάνει λόγο για την μορφή των κρυστάλλων του ,καθώς ο φθορίτης που διαγεννάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζει οκταεδρικούς κρυστάλλους εν αντιθέσει με εκείνον που παίρνει μορφή σε χαμηλότερες και δίνει κρυστάλλους κυβικής μορφής. Όταν εντοπίζεται σαν πληρωτικό ανθρακικών πετρωμάτων συνυπάρχει με ασβεστίτη, δολομίτη, ανυδρίτη, γύψο,θειό ενώ στις υδροθερμικές φλέβες συνυπάρχει με αβσεστίτη, δολομίτη, βαρύτη, γαληνίτη, σφαλερίτη και ίσως αργυρούχα κοιτάσματα.

#### 5.4 Χρήση του Φθορίτη στην Παγκόσμια Βιομηχανία

Σε μια κοινωνία και έναν κόσμο που οι απαιτήσεις και οι ανάγκες συνεχώς αυξάνονται, καλείται να ανταποκριθεί η Παγκόσμια Βιομηχανία. Η εξόρυξη και η εκμετάλλευση του φθορίτη και του φθορίου γενικότερα αποτελεί ζωτικής σημασίας ενέργεια καθώς οι χρήσεις τους είναι ευρείς, ποικίλλες και άκρως σημαντικές για την ευημερία του συνόλου και τις απαιτήσεις αυτού. Πρόκειται για ένα ορυκτό που καλύπτει ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και ικανοτήτων, γεγονός που δημιουργεί ανησυχίες γύρω από το θέμα των κοιτάσματος και της κάλυψης των αναγκών. Καθώς οι ανάγκες ζήτησης φθορίτη-φθορίου έχουν σημειώσει μια αύξηση τα τελευταία 100 χρόνια, δημιουργείται ο φόβος κάλυψης και ανταπόκρισης των μέχρι πρότείνως δεδομένων απαιτήσεων.

Το ίδιο το όνομά του, μαρτυρά τον τρόπο που χρησιμοποιείται σε διαφορετικούς και σημαντικούς τομείς της βιομηχανίας. Φθορίτης, στα αγγλικά fluorite και στα λατινικά <<fluere>>, σημαίνει ρέω. Έχει λοιπόν την ικανότητα να ρέει, να λιώνει. Χρησιμοποιείται δηλαδή ως ευτηκτικό υλικό (flux) υλικό που βοηθάει στην τήξη των μεταλλευμάτων και στον εξευγενισμό τους. Ο φθορίτης βρίσκει χρήση στην παραγωγή χάλυβα, στην τήξη του αλουμινίου καθώς και στο εξευγενισμό στοιχείων όπως ο μόλυβδος και το αντιμόνιο. Ακόμα βρίσκει εφαρμογές στις βιομηχανίες γυαλιού, κεραμικών και πορσελάνης.

Σημαντική είναι η συμβολή του στην παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, οξέων (HF – υδροφθορικό οξύ) και άλλων χημικών ουσιών – ενώσεων όπως οι CFC (ChloroFluoroCarbons - Χλωροφθοράνθρακες) που χρησιμοποιούνται σαν ψυκτικά και aerosol sprays (Τα τελευταία έχουν κατηγορηθεί από πληθώρα ερευνών για τις καταστροφικές τους επιπτώσεις στο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και την στοιβάδα του Όζοντος). Επίσης σημαντική η συμβολή του στην δημιουργία καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια καθώς και σε καύσιμα ουρανίου, ενώ ακόμη χρησιμεύει στην κατασκευή επίπεδων οθονών, στην οπτική και λειτουργεί ως συστατικό σε μονωτικά υλικά.

Ανάλογα με την βιομηχανία που τον εκμεταλλεύεται και επεξεργάζεται υπάρχει συγκεκριμένη διαβάθμιση της ποιότητας του φθορίτη – φθορίου που απαιτείται.

#### 5.4.1 Χρήση του Φθορίτη στην Βιομηχανία Φαρμάκων και Χημικών Προϊόντων

Σαν φθόριο, βρίσκει εφαρμογή ο φθορίτης στην βιομηχανία φαρμάκων και φαρμακευτικών προϊόντων και ουσιών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας, απαιτείται συγκεκριμένη ποιότητα φθορίτη. Έτσι για την φαρμακοβιομηχανία απαιτείται η πιο καθαρή ποιότητα φθορίτη – φθορίου (Acid Grade Fluorspar), που περιέχει πάνω από 97% CaF<sub>2</sub>.

#### 5.4.2 Οδοντιατρική Φροντίδα

Το φθόριο απαλλάσσει από την δημιουργία τρυπών στην στοματική κοιλότητα, λειτουργεί αποτρεπτικά στον σχηματισμό της πλάκας -διαλύοντας τα βακτήρια που την προκαλούν- και της ουλίτιδας. Επεμβαίνει στα βακτήρια που καταναλώνουν ζάχαρη και έχουν σαν αποτέλεσμα την έλλειψη ασβεστίου (απομετάλλωση) γεγονός που εμποδίζεται από την χρήση προϊόντων φθορίου. Στις Η.Π.Α., το 1940 πρωτοεφαρμόστηκε η ιδέα φθορίωσης του νερού μέσω της δημόσιας παροχής, με στόχο την μείωση της φθοράς των δοντιών όσων ατόμων υδρεύονταν από τις συγκεκριμένες δημόσιες παροχές.



Η ιδέα αυτή συνεχίστηκε με αποτέλεσμα σήμερα τα 2/3 του πληθυσμού των Η.Π.Α. να έχουν φθοριωμένο νερό ενώ το φθοριωμένο νερό εκτίθενται μόνο στο 5,7% παγκοσμίως. Το χαμηλό ποσοστό της διάθεσης αιτιολογείται από τις πολλαπλές χρήσεις φθορίτη στην βιομηχανία και την ελεγχόμενη διάθεση αυτού στην παγκόσμια αγορά. Παρόλα αυτά μελέτες έδειξαν πως η χρήση φθοριωμένου νερού περιόρισε και συνέβαλε σημαντικά στην μείωση κοιλοτήτων και στοματικών προβλημάτων σε παιδιά που υδρεύονται από αυτό. Επιπλέον, πέραν του φθοριωμένου νερού για την πρόληψη και την καλή υγεία των δοντιών όλες οι οδοντοκρέμες που περιέχουν φθοριούχο νάτριο, διφθοριούχο κασσίτερο κ.ά και τα στοματικά διαλύματα περιέχουν σημαντικά ποσά φθορίου και ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες χώρες, και τις χώρες της Ε.Ε. που σχεδόν το 95%, χρησιμοποιούν φθόριο στα προϊόντα τους.

### 5.4.3 Φαρμακευτικά Σκευάσματα

Το φθόριο συμβάλλει και στην καλή υγεία των οστών, αποφεύγοντας έτσι προβλήματα όπως η οστεοπόρωση, προωθεί το σχηματισμό νέων οστών και τα διατηρεί από τυχόν σπασίματα και ραγίσματα. Οι ημερήσιες απαιτήσεις για φθόριο στους ανθρώπους ποικίλλουν ανάλογα με την ηλικία και το φύλο. Οι τεχνητές ενώσεις φθορίου (τεχνητές από την άποψη της τεχνητής δημιουργίας από τον άνθρωπο και όχι φυσικής από την φύση) είναι συχνές και χρησιμοποιούνται σε φάρμακα, φυτοφάρμακα και υλικά. Σε πολλές περιπτώσεις οι ενώσεις που περιέχουν φθόριο μπορεί να είναι αβλαβείς ή ακόμα και ωφέλιμες για τους ζωντανούς οργανισμούς ή τοξικές για άλλους. Από τα φαρμακευτικά σκευάσματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο το 20% περιέχει φθόριο. Η σχέση F – C παρουσιάζει σημαντική σταθερότητα και έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την διάρκεια της ζωής του σκευάσματος στον οργανισμό αυξάνοντας έτσι τον χρόνο μεταξύ δοσολογίας και ενεργοποίησης. Η σχέση μεταξύ φθορίου και άνθρακα δημιουργεί ειδικές ενώσεις.

#### 5.4.4 Προωθητικά Αέρια & Ψυκτικά

Τέτοιες τεχνητές ενώσεις φθορίου είναι οι ενώσεις CFCs (ChloroFluoroCarbons) ( $\text{CCl}_x\text{F}_{4-x}$  &  $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{F}_{6-x}$ ), γνωστοί και ως Χλωροφθοράνθρακες. Πρόκειται για μια ομάδα οργανικών χημικών ενώσεων που περιέχουν άνθρακα (C), φθόριο (F) και χλώριο (Cl). Είναι γνωστή η χρήση τους ως ψυκτικά και προωθητικά αέρια (aerosol sprays) και διαλύτες.

Συνήθως ως χλωροφθοράνθρακες εννοούνται μόνο τα πτητικά παράγωγα του μεθανίου, αιθανίου και προπανίου. Σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ τέτοιου είδους ενώσεις έχουν κατασταθεί επιβλαβείς για το περιβάλλον καθώς συμβάλλουν στην επιδείνωση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου και στην καταστοφή του στρατοσφαιρικού στρώματος του Οζοντος. Αν και στις συγκεκριμένες ενώσεις καταστροφικό παράγοντα αποτελεί το χλώριο, ενώ το φθόριο είναι ένα σημαντικό μέρος αυτών των μορίων επειδή τα καθιστά ιδιαίτερα σταθερά και μακράς διάρκειας προϊόντα. Οι χλωροφθοράνθρακες είναι κατάλληλοι διαλύτες και με τα σημεία βρασμού που έχουν λειτουργούν αποδοτικά ως ψυκτικά.

#### 5.4.5 Αγροχημικά Προϊόντα

Υπολογίζεται ότι το 30% των αγροχημικών ενώσεων περιέχουν φθόριον. Τα περισσότερα από αυτά χρησιμοποιούνται ως δηλητήρια, ενώ άλλα τονώνουν την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Το φθοροξικό νάτριο, γνωστό και με την ονομασία <<1080>>, το οποίο μοιάζει με το οξικό οξύ, χρησιμοποιείται σαν εντομοκτόνο και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό κατά των παρασίτων των θηλαστικών. Το φθοροξικό οξύ σταματά τον κύκλο και προκαλεί έλλειψη ενέργειας στα κύτταρα. Άλλα εντομοκτόνα που περιέχουν φθοριούχο νάτριο κρίνονται χειρότερα του φθοροξικού οξέος. Η τριφλουραλίνη, μια φθοριούχα ουσία που χρησιμοποιούταν ευρέως τον 20<sup>ο</sup> αιώνα απαγορεύθηκε λόγω των καρκινογόνων ιδιοτήτων της.

#### 5.4.6 Φθόριο (Αέριο)

Το φθόριο αποτελεί χημικό στοιχείο εξαιρετικά δραστικό και δηλητηριώδες. Μεγάλες ποσότητες φθορίτη χρησιμεύουν στην παραγωγή υδροφθορικού οξέος (HF) και στην κατασκευή καυσίμων υψηλών οκτανίων. Αν ξεπεράσει τα 25ppm δύναται να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια, τους αεραγωγούς και του πνεύμονες, επηρεάζει το ήπαρ και τα νεφρά. Σε συγκέντρωση που να πλησιάζει τα 100ppm έχει σοβαρές επιπτώσεις πλέον στα μάτια και την μύτη. Σύμφωνα με τους διεθνείς Οργανισμούς Υγείας και Ασφάλειας ήδη η ποσότητα των 25ppm θεωρείται άμεσα επικίνδυνη για την ζωή και την υγεία. Είναι το πιο δραστικό από όλα τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα αφού οξειδώνει ταχύτατα τους υδρογονάνθρακες στους 25°C.

Συγκριτικά θεωρείται πιο επιβλαβές από το χλώριο και αυτό άλλωστε το έχει επιβεβαιώσει η ιστορία δυστυχώς, αφού χρησιμοποιήθηκε ως χημικό όπλο κατά τον Α' Παγκόσμιο Πόλεμο και για τον εμπλουτισμό του ουρανίου που συνετέλεσε για την δημιουργία της ατομικής βόμβας του Μανχάταν. Μέχρι και τώρα χρησιμοποιείται στον εμπλουτισμό του ουρανίου για πυρηνικούς σταθμούς και όπλα.

#### 5.4.7 Χρήση HF Ως Καταλύτη Στην Παραγωγή Καυσίμων Υψηλών Οκτανίων

Σαν οξύ χρησιμεύει σαν καταλύτης σε βιομηχανικές εφαρμογές. Σκοπός του καταλύτη είναι να προάγει χημικές αντιδράσεις χωρίς στην ουσία ο ίδιος να καταναλώνεται από την ίδια την αντίδραση. Η χρήση ενός καταλύτη αποφέρει οφέλη ως προς την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας και της οικονομίας. Μέσω της διαδικασίας **αλκαλίωσης (alkylation)**, το υδροφθόριο χρησιμοποιείται ως καταλύτης όπου μέσω αυτού επιτυγχάνεται η απόδοση των κλάσεων πετρελαίου. Κλάσματα χαμηλού σημείου βρασμού όπως το προπυλένιο και του βουτυλένιο αντιδρούν με το ισοβουτάνιο και παράγουν προϊόντα καυσίμων υψηλών οκτανίων. Τέτοια καύσιμα βοηθούν αποτελεσματικά καθώς έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής κατά την καύση τους στον κινητήρα και χαμηλότερες εκπομπές. Τα αλκυλικά των καυσίμων υψηλών οκτανίων δεν παράγουν επιβλαβείς για το περιβάλλον ουσίες όπως ο μόλυβδος, χωρίς αυτό να επηρεάζει την ροή και την αποδοτικότητα του κινητήρα. Συνεπώς με την χρήση υδροφθορίου σαν καταλύτη – για την δόμηση καυσίμων υψηλών οκτανίων – αποτρέπονται κίνδυνοι ρύπανσης του περιβάλλοντος και της ατμόσφαιρας.

#### 5.4.8 Χρήση F στην Μεταλλουργία

Το υδροφθορικό οξύ και τα άλατά του χρησιμοποιούνται σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας πολλών μετάλλων, σε βιομηχανίες όπως η κατασκευή πρωτογενούς αλουμινίου, ανοξειδωτου ατσαλιού (χάλυβας) και χυτήρια. Συντελεί ως παράγοντας διευκόλυνση της ροής, μειώνοντας τα σημεία τήξης και εξοικονομώντας έτσι ενέργεια. Διευκολύνει την διύλιση των μετάλλων και προστατεύει τις επιφάνειες των μετάλλων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό βασικών μετάλλων από το κύριο μεταλλευτικό κοίτασμα. Ο διαχωρισμός παραδείγματος χάριν του τανταλίου και του νιοβίου βοηθά γιατί τα δύο μέταλλα βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτρονικά και στην παραγωγή κινητών τηλεφώνων.

Όπως θα αναλύθει εκτενέστερα και στο κεφάλαιο του κρυόλιθου το αλουμίνιο λαμβάνεται από τον βωξίτη με ηλεκτρόλυση. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι το φθοριούχα νάτριο – αργίλιο  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ή αλλιώς κρυόλιθος.

Η άλλη κύρια πρώτη ύλη σε αυτήν την διαδικασία είναι το φθοριούχο αργίλιο ( $\text{AlF}_3$ ) που συμβάλλει στην πτώση του σημείου τήξης και οδηγεί τελικώς σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας. Η κατεργασία των επιφανειακών μετάλλων είναι ένα ακόμη στάδιο όπου το υδροφθορικό οξύ συμβάλλει αφού μαζί με το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται στην κατασκευή ανοξειδωτου χάλυβα για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων οξειδίων και άλλων ακαθαρσιών από την επιφάνεια του μετάλλου.

### 5.5 Παγκόσμια Παραγωγή Φθορίτη & Οικονομία

Η παγκόσμια αγορά φθορίτη επεκτείνεται σε όλες τις αναπτυγμένες βιομηχανικά ηπείρους με την Ασία να επικρατεί των υπολοίπων. Ο φθορίτης αποτελεί ορυκτό με ευρείς χρήσεις στον κόσμο της βιομηχανίας. Η παγκόσμια αγορά καθοδηγείται από την ζήτηση όπου θα συνεχίσει να παρουσιάζει αυξητική ανάπτυξη τα επόμενα χρόνια. Εξαιτίας των τεραστίων φυσικών πόρων της, η Ασία και πιο συγκεκριμένα η Κίνα φαίνεται να ηγείται της αγοράς για όλους τους τύπους καθαρότητας που χρησιμοποιούνται σε διαφορετικών κατηγοριών βιομηχανίες. Έτσι για καθαρότητα  $\text{CaF}_2 \leq 97\%$  αντιστοιχεί ο acid grade fluor spar (καθαρότητα – ταξινόμηση για την χρήση φθορίτη στην παρασκευή υδροφθορικού οξέος), για καθαρότητα μεταξύ 85 – 96% αντιστοιχεί ο ceramic grade fluor spar (καθαρότητα – ταξινόμηση για την χρήση φθορίτη στην κατασκευή κεραμικών) και για καθαρότητα 60 – 85% αντιστοιχεί ο metallurgical grade fluor spar (καθαρότητα – ταξινόμηση για την χρήση φθορίτη στην παραγωγή χάλυβα και άλλων παραπροϊόντων αλουμινίου).

Η ολοένα και αυξανόμενη ανάγκη για χάλυβα και αλουμίνιο στις αναδυόμενες ασιατικές οικονομίες είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που συμβάλλουν στην ανάπτυξη της αγοράς φθορίτη στην Κίνα. Επιπλέον σημαντική δύναμη έχει αρχίσει να αποτελεί και η Ινδία όπου η κατασκευαστική βιομηχανία αναζητά και δεσμεύει ένα εντυπωσιακό μερίδιο φθορίτη. Η Κίνα όμως παραμένει ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς φθοριούχου αζώτου, χαρακτηρίζεται και είναι η πρώτη εξαγωγός χώρα σε φθορίτη και αυτό αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση των κατόντη δραστηριοτήτων στην κινέζικη αγορά.

Στην άλλη πλευρά του πλανήτη τώρα, Βόρεια Αμερική και Ευρώπη εισάγονται δυναμικά στο εμπόριο φθορίτη, καθώς με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και των αναγκών του <<δυτικού πολιτισμού>> παρουσιάζονται συνέχεια νέες ευκαιρίες ανάπτυξης χρόνο με τον χρόνο. Η ανάγκη και οι βλέψεις τους επικεντρώνονται στην εύρεση και αγορά περιοχών αξιοποιήσιμων σε κοιτάσματα φθορίτη.

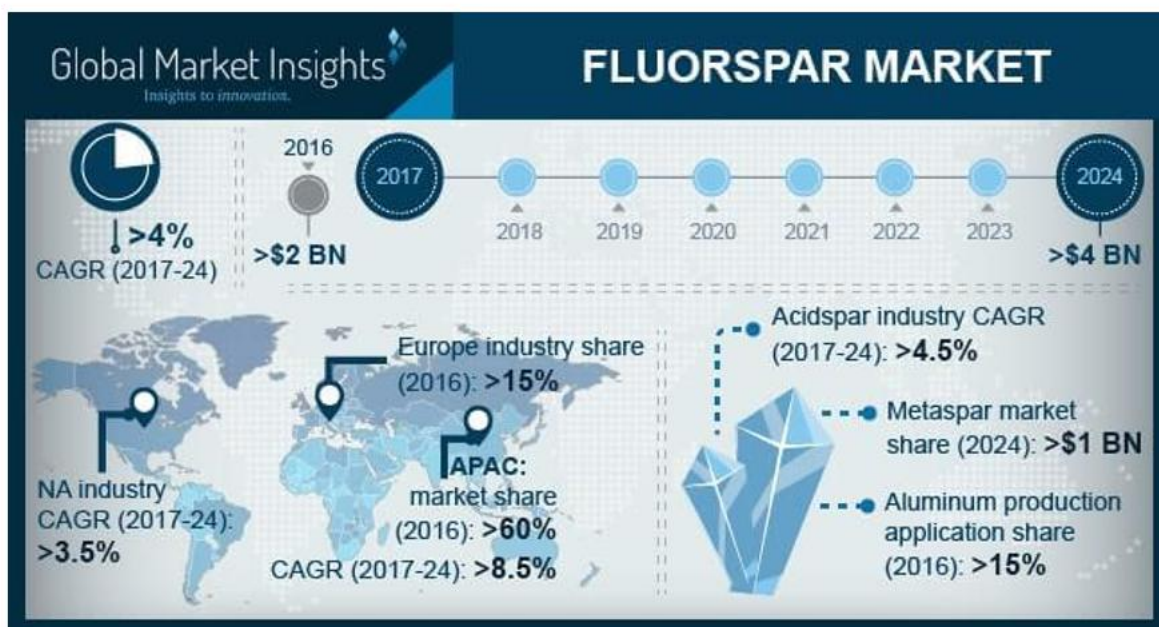
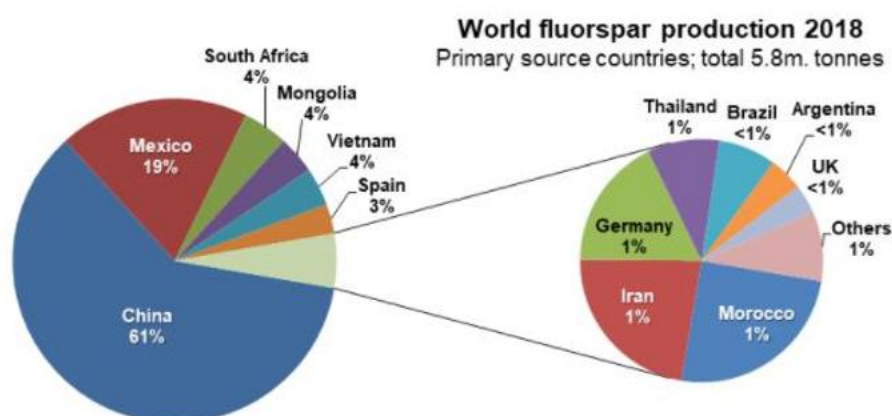
Τόσο στην Κίνα όσο και στον Καναδά κατά τα έτη 2020 και 2019 αντίστοιχα πραγματοποιήθηκαν εξαγορές μικρότερων εταιριών με δραστηριοποίηση στον τομέα του φθορίτη, από άλλες μεγαλύτερες.

Τον Σεπτέμβριο του 2019, η Do – Fluoride Chemicals Co, Ltd (παγκόσμια επιχείρηση που ασχολείται με την έρευνα, παραγωγή και τις πωλήσεις προϊόντων υψηλής απόδοσης φθορίτη) εξαγόρασε το 70% των μεριδίων της Luoyang Lanbao Fluoride Industry Co, Ltd, – με την τελευταία να συνιστά μια κορυφαία επιχείρηση στον τομέα της εξόρυξης φθορίτη στην Κίνα – για 11 εκατομμύρια δολάρια (77 εκατομμύρια RMB). Η Luoyang Lanbao Fluoride Industry διαθέτει 6 ορυχεία και 3 χώρους συγκέντρωσης φθορίτη σε διάφορες περιοχές οι οποίες αντιστοιχούσαν σε περίπου 3 εκατομμύρια τόνους φθορίτη. Πρακτικά αυτό σήμαινε την παραγωγή πάνω από 60 χιλιάδες τόνους σκόνης εμπορεύσιμου φθορίτη ετησίως.

Τον Απρίλιο του 2020 η Ares Strategis Mining Inc (πρώην Lithium Energy Products Inc), μια εταιρία εξόρυξης φυσικών πόρων με έδρα τον Καναδά με την ταυτόχρονη ενασχόλησή γύρω από το λίθιο, ανακοίνωσε ότι σύναψε οριστική συμφωνία για την απόκτηση της εταιρίας Liard Fluorspar Project, μιας εταιρίας από τις σημαντικότερες στη Βρετανική Κολομβία. Με αυτή την εξαγορά η εταιρία διαφύλαξε τα συμφέροντά της έναντι των παγκόσμιων αβεβαιοτήτων όσον αφορά την διαθεσιμότητα του φθορίτη.

Πολλές είναι οι χώρες που δραστηριοποιούνται γύρω από τον φθορίτη και τις εξαιρετικές ιδιότητές του. Μερικές από αυτές είναι ο Καναδάς, η Βραζιλία και το Μεξικό, η Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία, η Πολωνία, η Ρωσία, η Κίνα, η Ιαπωνία, η Νότια Κορέα, η Ινδία, η Ταϊλάνδη, η Μαλαισία, το Βιετνάμ, η Ινδονησία, η Μογγολία, η Αυστραλία και η Νέα Ζηλανδία, Χώρες του Συμβουλίου Συνεργασίας του Κόλπου (Μπαχρέιν, Κουβέιτ, Ομάν, Κατάρ, Σαουδική Αραβία, Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα), η Τουρκία, η Βόρεια και Νότια Αφρική.

Εταιρίες που δραστηριοποιούνται είναι οι κινεζικές Zhejiang Yongtai Technology, η Zhejiang Central Fluor Industrial Group Co Ltd, η China Kings Resources Group Co, η Do-Fluoride Chemicals Co., Ltd και Sinochem Lantian Co., Ltd, η μεξικανή Mexichem, η ρώσικη Yaroslavsky Mining Company(RUSAL), η ιρανική Pars Gilsonite Reshad, η αμερικανική Seaforth Mineral & Ore Co. Ltd, η νοτιοαφρικάνικη SepFluor, Ltd, η μογγολιανή Inner Mongolia Xiang Zhen Mining Group Ltd είναι μερικές από τις παραγωγές εταιρίες.



Εικόνα 70: Πάνω: Παγκόσμια παραγωγή για το έτος 2018 (IMFORMED) – Fluorspar supply trade trends & new sources).

Κάτω: Σύνθετος ετήσιος ρυθμός ανάπτυξης παραγωγής φθορίτη και η εκτιμώμενη μεταβολή που αυτός παρουσιάζει από το 2017 – 2024 (Global Market Insights – Fluorspar Market).

Σύμφωνα με την παραπάνω φωτογραφία για την χρονική περίοδο 2017 – 2024 παρουσιάζεται αύξηση του σύνθετου ετήσιου ρυθμού παραγωγής για τις διάφορες καθαρότητες – χρήσεις του φθορίτη, ενώ αντίστοιχη αύξηση αναγράφεται και για χώρες – ηπείρους παραγωγούς . Εμπόδιο στην εκμετάλλευση του φθορίτη μπαίνουν οι περιβαλλοντικές ανησυχίες που εκδηλώνονται και σχετίζονται με την εξόρυξη, η οποία επί το πλείστον πραγματοποιείται με την διαδικασία των ανατινάξεων. Οι δονήσεις αέρα και εδάφους από την διαδικασία της ανατινάξης είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο. Άλλοι παράγοντες που ενδέχεται να εμποδίσουν την ανάπτυξη της βιομηχανίας είναι η δηλητηριώδης φύση του αερίου φθορίου και η υψηλή διαβρωτικότητα του υδροφθορικού οξέος.

### Production of fluorspar

tonnes (metric)

Country	2014	2015	2016	2017	2018
Bulgaria	130 800	146 500	4 400	—	* —
Germany	58 100	49 801	52 552	45 375	55 000
Russia	8 200	2 000	3 000	2 700	6 000
Spain	135 293	157 486	162 989	154 931	176 188
Turkey	4 271	6 238	10 339	20 150	* 20 000
United Kingdom	* 25 000	* 12 000	* 12 000	* 11 000	* 11 000
Egypt (a)	—	25 902	26 000	* 26 000	* 26 000
Kenya	97 156	70 096	42 656	6 945	—
Morocco	79 840	80 890	73 920	75 500	* 70 000
Namibia	28 955	—	1 495	—	—
South Africa	* 180 000	* 135 000	* 165 000	* 257 000	* 260 000
Mexico	1 109 721	624 574	655 555	741 678	1 182 058
Argentina	* 30 000	* 30 000	39 000	14 000	* 14 000
Brazil (b)	20 600	23 623	18 260	24 000	* 24 000
Colombia	10	47	75	57	46
Afghanistan	20 000	* 20 000	* 40 000	60 000	60 000
China	4 310 000	* 3 980 000	* 3 730 000	* 3 500 000	* 3 500 000
India (c)	2 946	2 333	1 175	1 313	* 600
Iran (d)	54 370	57 232	122 427	36 511	* 35 000
Kazakhstan	* 100 000	* 100 000	* 100 000	* 100 000	* 100 000
Korea, Dem. P.R. of	* 5 000	* 3 000	* 5 000	* 7 000	* 7 000
Kyrgyzstan	* 4 000	* 4 000	* 4 000	* 4 000	* 4 000
Mongolia	303 000	183 500	167 700	108 900	101 200
Pakistan (a)	7 500	5 962	9 494	2 263	2 777
Thailand	4 590	15 095	31 948	5 500	16 700
Vietnam	90 940	193 164	* 217 900	234 905	238 702
World total	6 800 000	5 900 000	5 700 000	5 400 000	5 900 000

#### Note(s)

(1) In addition, the USA produced the following amounts of fluorspar equivalent in fluorosilicic acid derived from processing phosphate rock ('000 t): 2014: 114; 2015: 105; 2016: 72; 2017: 64; 2018: 64.

- (a) Years ended 30 June of that stated
- (b) Including beneficiated and directly shipped material
- (c) Years ended 31 March following that stated
- (d) Years ended 20 March following that stated

Εικόνα 71: World Mineral Production 2014-2018 by British Geological Survey



## 5.6 Χρήση Φθορίτη στην παραγωγή Κλίνκερ - Σχέση με την έψηση

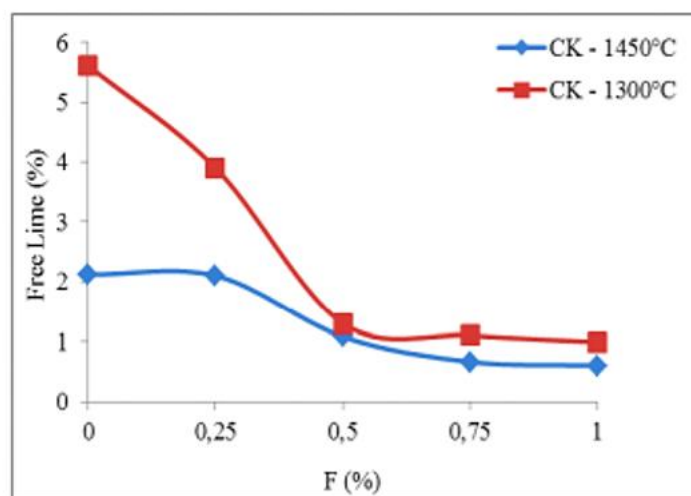
Ο φθορίτης είναι ένα ορυκτό που έχει μελετηθεί ευρέως για τις ευεργετικές του ιδιότητες. Με την προσθήκη του στην φαρίνα του κλίνκερ, ο φθορίτης μειώνει την θερμοκρασία στην ζώνη καύσης και την κατανάλωση της θερμότητας, προστατεύει τον κλίβανο διατηρώντας την πυρίμαχη επένδυσή του επεκτείνοντας έτσι την διάρκεια ζωής μεταξύ συντηρήσεων και συμβάλλει στην λειτουργική και ασφαλή απόδοση του. Η χαμηλή απαίτηση σε θερμική ενέργεια σε συνδυασμό με την χρήση φθηνότερων - εναλλακτικών καυσίμων συντελεί στην μείωση του κόστους παραγωγής. Η συμπερίληψη του φθορίτη στην φαρίνα επιτυγχάνει την μείωση των εκπομπών  $\text{NO}_x$  και  $\text{CO}_2$ .

Η εφαρμογή των mineralizers, ορυκτών δηλαδή που βοηθούν στην επιτάχυνση των διαδικασιών αντίδρασης σε στερεή – υγρή και στην διεπαφή στερεής – υγρής φάσης, διευκολύνουν την θερμοδυναμική σταθερότητα των ορυκτών του κλίνκερ. Το φθόριο έχει τον ρόλο του ρευστοποιητή, ενός ευτηκτικού υλικού δηλαδή που συμβάλλει στην κίνηση των υγρών. Ως  $\text{CaF}_2$  καθίσταται ικανό να διαχειριστεί δύσκολες αντιδράσεις καύσεις από μίγματα που ίσως να θεωρούνται δυσκατέργαστα ως προς αυτήν. Αυτό σηματοδοτεί με μείωση της θερμοκρασίας του πρώτου σχηματισμού μέσω της μείωσης του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης των υγρών γάσεων του κλίνκερ κατά την δημιουργία αλίτη. Ως mineralizer βελτιώνει τον ρυθμό σχηματισμού κλίνκερ μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων ορυκτών όπως  $3\text{C}_3\text{S}^*\text{CaF}_2$  σε θερμοκρασίες από  $1000\text{-}1250^\circ\text{C}$  που αργότερα δίνουν την θέση τους στον νεοσχηματισμένο αλίτη. Με την ελάχιστη συμμετοχή του στην φαρίνα παρατηρείται διασφάλιση της θερμοδυναμικής σταθερότητας του αλίτη έναντι του μελίτη επιτρέποντας έτσι στο  $\text{C}_3\text{S}$  να σχηματιστεί σε θερμοκρασίες κάτω των  $1250^\circ\text{C}$ .

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ιδανικό ποσοστό προσθήκης βρέθηκε να είναι μεταξύ  $0,25 - 0,30\%$  καθώς μεγαλύτερη περιεκτικότητα από αυτήν φαίνεται να προκαλεί συσσωρεύσεις φθορίου στον προθερμαντή, γεγονός με αρνητικά οφέλη για την παραγωγική διαδικασία και την εξασφάλιση της οικονομίας.. Για να είναι εμφανή και επιδραστικά τα οφέλη από την προσθήκη φθορίου η τιμή του  $\text{LSF} < 100$  έτσι ώστε να υπάρχει η επιθυμητή ενεργότητα (reactivity). Το θειϊκό λας συμβάλλει σε αυτό. Αυξάνει την σταθερότητα του  $\text{C}_2\text{S}$  μεταξύ των θερμοκρασιών  $1200 - 1300^\circ\text{C}$  και μειώνει τον ρυθμό σχηματισμού  $\text{C}_3\text{S}$ .

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για αυτό και συνιστάται η ταυτόρονη χρήση φθορίτη και φθορίτη στην σύσταση της φαρίνας. Εν συνεχεία το θειϊκό άλας μειώνει το ιζώδες του ρυθμού σχηματισμού αλίτη και αυξάνει το τήγμα αντισταθμίζοντας με αυτό τον τρόπο το παραπάνω αποτέλεσμα. Τα θειϊκά άλατα σχηματίζουν επίσης τήγμα χαμηλής θερμοκρασίας στο οποίο εντοπίζονται ορυκτά του κλίνκερ που διαμορφώνονται περίπου στους 1100°C. Ακόμα όμως και τότε το κλίνκερ δεν έχει διαμορφωθεί καθώς η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή για να σχηματιστεί αλίτης. Όταν το φθόριο συνυπάρχει με θειϊκό άλας είναι δυνατή η ύπαρξη και σταθεροποίηση αλίτη στους 1200°C.

Κατά την διάσπαση του  $\text{CaCO}_3$  παράγεται  $\text{CaO}$  – ελεύθερα άσβεστος δηλαδή – και  $\text{CO}_2$ . Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται και η διαδικασία διαμόρφωσης της φαρίνας σε κλίνκερ προχωράει, το ποσοστό free  $\text{CaO}$  μειώνεται και δίνει την θέση του στις επιθυμητές φάσεις  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  κλπ. Σε μελέτες που έχουν γίνει γύρω από το ιδανικό ποσοστό προσθήκης, βρέθηκε ότι είναι μεταξύ των 0,5 – 0,75%. Αυτό άλλωστε φαίνεται και από το παρακάτω γράφημα όπου έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη φθορίτη και οι καμπύλες, κόκκινη και μπλε αντίστοιχα, παρουσιάζουν τις διακυμάνσεις των ποσοστών σε σχέση με την ύπαρξη ελευθέρως ασβέστου.



Εικόνα 72 : Διάγραμμα % φθορίου (άξονας x') σε σχέση με την ελευθέρως ασβέστο (άξονας y')

Η κόκκινη καμπύλη εκπροσωπεί τους 1350°C, ενώ η μπλε τους 1450°C. Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό φθορίου η κόκκινη καμπύλη παρουσιάζει απότομη πτώση κάτω των 2% σε free lime για 0,5% φθορίου, ενώ σχετικά πιο ήπια πτώση παρουσιάζει και η μπλε γραμμή για το ίδιο ποσοστό φθορίου αλλά με μικρότερη δεσμευμένη ελευθέρως ασβέστο.

Αυτό εξηγείται γιατί στους 1450°C γίνεται η κλινκεροποίηση της φαρίνας. Για επιπλέον 0,25% φθορίου σημειώνεται μια επιπλέον πτώση ελευθέρως ασβέστου και για τις δύο καμπύλες, ωστόσο με την μπλέ να είναι σε κυμαίνεται σε μικρότερα ποσοστά από την κόκκινη.

Συμπερασματικά η πτώση της ελευθέρως με την χρήση φθορίτη δίνει το συμπέρασμα πως η προσθήκη επιδρά θετικά στο κλίνκερ, μειώνοντας την εψησιμότητα (burnability) και διευκολύνοντας τις αντιδράσεις μέσα στον κλίβανο.

## Κεφάλαιο 6: Κρυόλιθος - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

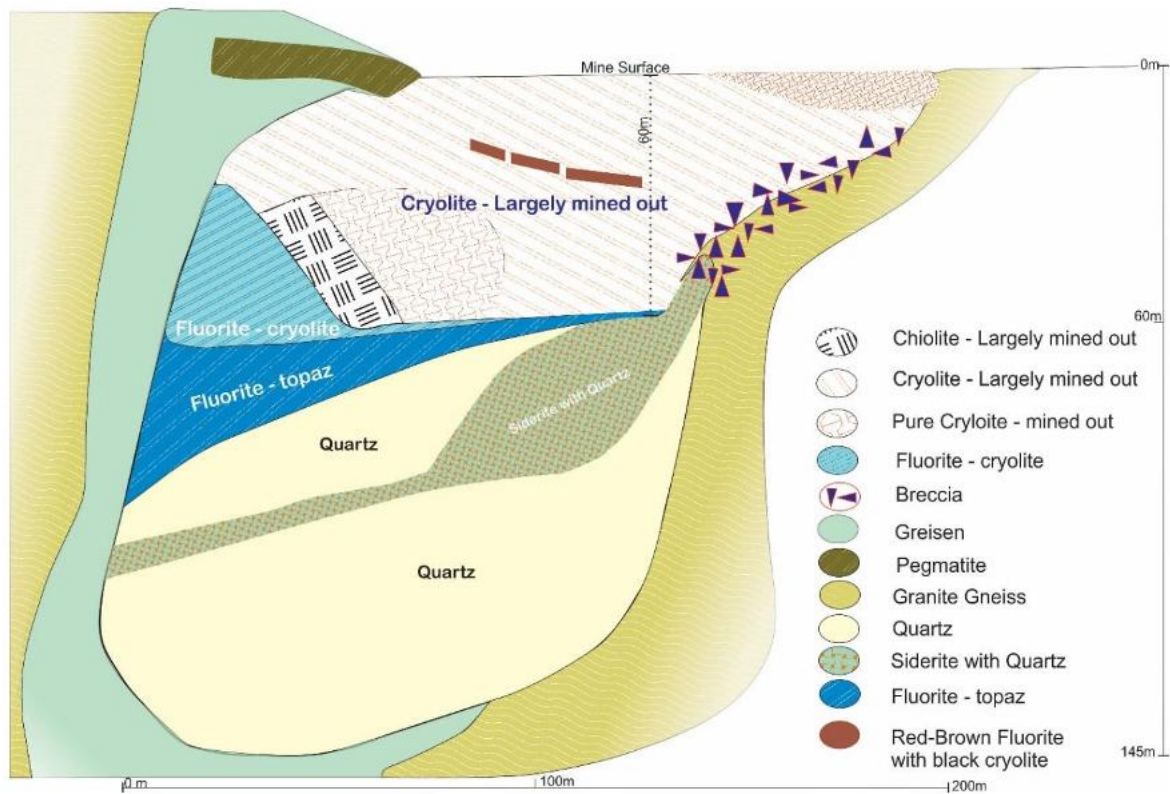
Η ανακάλυψη του κρυόλιθου έγινε το 1798 από τον Δανό κτηνίατρο Peder Christian Abildgaard στην περιοχή Ivittuut, νοτιοδυτικά της Γροιλανδίας. Η χρήση του έγκειται στην μείωση της θερμοκρασίας του κλιβάνου κατά την εξαγωγή αλουμινίου από βωξίτες. Το κοιτάσμα της περιοχής θεωρείται μέχρι και σήμερα από τα μεγαλύτερα κοιτάσματα κρυόλιθου στον κόσμο (3,8 εκατομμύρια τόνοι σε ποσοστό 58% κρυόλιθου), ενώ εξαιτίας της σπανιότητάς του, η ύπαρξη άλλων εκμεταλλεύσιμων deposits είναι περιορισμένη. Παρόλα αυτά άλλα κοιτάσματα – κατά πολύ μικρότερα όμως – έχουν βρεθεί στην Ισπανία, στο Κολοράντο, στο Μόντρεαλ, στον Καναδά, στην Ρωσία.



Εικόνα 735: Περιοχή Ivittuut. Εκμετάλλευση κοιτάσματος κρυόλιθου μήκους 230 μέτρων και πλάτους 200 μέτρων.

Εικόνα 74: Κρυόλιθος με Σιδηρίτη, περιοχή Ivittuut, Arsuq Fjord, Sermerssoq, Greenland.

## 6.1 Γεωλογία της Περιοχής Ivittut



Εικόνα 75: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Ivittut (Eclipse Metals LTS - Ivittut Project)

Στην ίδια εξορυκτική περιοχή με τον κρυόλιθο υπήρχε και φθορίτης, σιδηρίτης, χαλαζία και άλλα ορυκτά σπάνιων γαιών και βασικών μετάλλων. Σύμφωνα και με τον χάρτη που παρατίθεται στην άνωθεν εικόνα, το κοίτασμα κρυόλιθου εντοπίζεται εντός μιας σχεδόν κυλινδρικής ζώνης λευκογρανίτη όπου σε σημεία της εντοπίζονται breccia (υδροθερμικά / τεκτονικά λατυποπαγή) και λειτουργούν σαν επαφή με τον υψηλά μεταμορφωμένο γρανοδιορίτη.

Μέσα στο κοίτασμα πέρα από κρυόλιθο εντοπίζονται και τμήματα πλούσια σε <<καθαρό>> χαλαζία (υψηλό  $\text{SiO}_2$ ), σε φθορίτη – τοπάζι, φθορίτη – κρυόλιθο, σιδηρίτη – κρυόλιθο και φυσικά καθαρό κρυόλιθο. Υπολλεματικές αποθέσεις κυρίως χαλαζία, σιδηρίτη, φθορίτη, σφαλερίτη και κρυολίθου υπόκεινται 40 – 80 μέτρα κλατω από τον πυθμένα του λάκκου εξόρυξης.

### 6.1.1. Ιστορία της Περιοχής Ivittut

Η πόλη ιδρύθηκε το 1854 και οι ντόπιοι (Inuits) από τα παλαιότερα χρόνια που γνώριζαν για την ύπαρξη του ορυκτού, συνήθιζαν να το προσθέτουν στα καπνιστά τους και τον καπνό τους. Το 1853 ο Δανός χημικός Julius Thomsen εφύηρε μια πολύ αποτελεσματική μέθοδο διαχωρισμού του κρυόλιθου σε σόδα. Αυτό αποτέλεσε και το έναυσμα, για την αύξηση της ζήτησης, της παραγωγής και της εξόρυξης ήδη από τον επόμενο χρόνο. Τα μέγιστα των εξορύξεων και της παραγωγής έφτασαν το έτος 1942 με 86.000 τόνους προς τις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά για την παραγωγή αλουμινίου και πάλι το 1985 λίγο πριν κλείσει το ορυχείο, με 110.000 τόνους.

Το 1886 σχεδόν ταυτόχρονα - και ξεχωριστά - ανακαλύφθηκε από τον *Charles Martin Hall* (Αμερικανός χημικός) και από τον *Paul Héroult* ότι η μικρή προσθήκη κρυόλιθου στο διάλυμα βωξίτη, επέφερε την μείωση του σημείου τήξης του μεταλλεύματος αλουμινίου σε λίγο λιγότερο από 1000°C. Εκτός απ' τη μείωση του σημείου τήξης όμως, ο κρυόλιθος βοηθά στην διάλυση της αλουμίνιας, βελτιώνει την αγωγιμότητα του διαλύματος και υποστηρίζει τη αυξημένη τάση κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Αυτή η διαδικασία ονομάστηκε *Hall – Héroult* από τους εφευρέτες της. Το ορυχείο Ivittut ή όπως ονομάστηκε **Ivittut Project** αποτέλεσε σημείο κλειδί για την τροπή και εξέλιξη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου.

Ο κρυόλιθος χρησιμοποιήθηκε από τα παλαιότερα χρόνια ως πηγή αλουμινίου και διετέλεσε σημαντικό ρόλο κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο (1939 – 1945). Η ικανότητα του αλουμινίου να σχηματίζει σκληρά αλλά ελαφριά κράματα με άλλα μέταλλα κατέστησε το αλουμίνιο σημαντικό υλικό για την κατασκευή μαχητικών αεροπλάνων. Εξαιρετική πηγή αλουμινίου όπως ήταν και είναι γνωστό αποτελεί ο βωξίτης όπου η περιεκτικότητά του σε αργίλιο φτάνει το 50%, σε σχέση με τον κατά πολύ φτωχότερο κρυόλιθο που πλησιάζει μόλις τα 13%. Ο βωξίτης όμως τότε, αποδείχτηκε δύσκολος στην επεξεργασία και την εξαγωγή αλουμινίου γιατί παρόλο που είχε διαπιστωθεί ότι η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης θα βοηθούσε στην εξαγωγή, το πειραματικό κομμάτι για την στήριξη και υλοποίηση της μεθόδου υστερούσε.

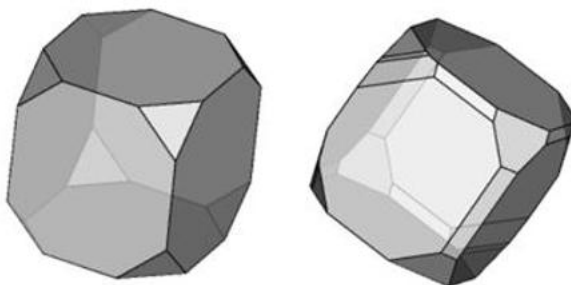
Έτσι ιδανική λύση για την εξαγωγή αργιλίου αποτέλεσε ο κρυόλιθος. Παρόλο που το ορυχείο άνηκε στην Δανία ήδη από το 1854, αργότερα (κατά την περίοδο του Β' Παγκοσμίου πολέμου και επειδή η Δανία ήταν υπό την κατοχή των Ναζί) την εκμετάλλευση είχε αναλάβει η Αμερική μιας και η Γροιλανδία βρισκόταν υπό την δική της κατοχή.

Η εκμετάλλευση του κρυολίθου από τις αμερικανικές δυνάμεις έναντι των γερμανικών, έπαιξε σημαντικό ρόλο καθώς βοήθησε τις πρώτες να κατασκευάσουν μαχητικά αεροσκάφη και να δομήσουν ναυτικές βάσεις σε στρατηγικά σημεία για την καταπολέμηση του εχθρού και την προστασία της περιοχής και κατ' επέκταση του κρυολίθου. Την διεξαγωγή αλουμινίου την περίοδο του 1940 ανάλαβε η Pennsylvania Salt Manufacturing Company. Η εκμετάλλευση αυτή έπαιξε τόσο καθοριστικό ρόλο στην έκβαση των γεγονότων, καθώς σύμφωνα με ιστορικούς, αν το κοίτασμα είχε περιέλθει στην εξουσία των Γερμανών, αυτό θα αποτελούσε καταστρεπτικό πλήγμα για τις Συμμαχικές Δυνάμεις.

Μετά το πέρας του πολέμου η ιδιοκτησία περιήλθε στην Δανική εταιρεία Kryolitselskabet Øresund, με την χρηματοδότηση της οποίας ιδρύθηκε η Grønlandsfly (αεροπορική εταιρεία της Γροιλανδίας) μέχρι και το 1987. Σήμερα την ιδιοκτησία της θα αποκτήσει η Eclipse Metals Ltd συνεχίζοντας το έργο για το Ivittut Project. Η εκμετάλλευση δεν θα περιορίζεται μόνο σε κρυολίθο αφού έρευνες από τότε υποδηλώνουν την ύπαρξη πιθανώς εκμεταλλεύσιμων ποσοτήτων σπάνιων γαιών και χαλαζία υψηλής καθαρότητας. Η EPM (Eclipse Metals) θα προχωρήσει στην αξιοποίηση ενός πυρήνα 19,000 μέτρων που βρίσκεται φυλαγμένος και μαρτυρά την παρουσία τέτοιων στοιχείων στην περιοχή. Βραχυπρόθεσμα η EPM θα είναι σε θέση να παράγει υλικά που θα απορροφούνται από τις βιομηχανίες: ηλεκτρικών, ηλιακών, οπτικών κ.ά.

## 6.2 Ιδιότητες Κρυολίθου

Ο κρυόλιθος γνωστός και ως sodium hexafluoroaluminate, με χημικό τύπο  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , ανήκει στην κατηγορία των αλογονούχων ορυκτών και το όνομά του προέρχεται όπως είναι κατανοητό από τις ελληνικές λέξεις <<κρύο>> και <<λίθος>>, λόγω της εμφάνισής του που μοιάζει με πάγο (άσπρη ποικιλία). Έχει χαμηλό δείκτη διάθλασης (περίπου ίδιος με το νερό) και εμφανίζεται σε πλήθος χρωμάτων όπως λευκό, ανοιχτό καστανό, ροζ, κίτρινο, μαύρο γκρί. Σχηματίζει κρυστάλλους ψευδοκυβικούς ή βραχυπρισματικούς. Κατατάσσεται σε δύο κατηγορίες, τον φυσικό και συνθετικό κρυόλιθο, με τον πρώτο να αποτελεί κατασκεύασμα της φύσης και τον τελευταίο να προκύπτει από την βιομηχανία επεξεργασίας αλουμινίου.



Εικόνα 76: Μορφές εμφάνισης κρυστάλλων Κρυολίθου. Πηγή: mindat.org

Σκληρότητα	2,5 – 3,0
Λάμψη	Υαλώδης, κηρώδης, μαργαριταρώδης
Χρώμα	Άχρωμο, λευκό, καφέ, μαύρο, κοκκινωπό
Γραμμή Σκόνης	Λευκή
Πυκνότητα	2,95 – 3,0 $\text{gr}/\text{cm}^3$
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Σχισμός	Ατελής [001], [110]
Θραυσμός	Ανώμαλος

Πίνακας 3 : Φυσικές Ιδιότητες Κρυολίθου



Ο κρυόλιθος βρίσκεται εντός γρανιτικών φλεβών, σε γκρίζους γνευσίους ακόμα και ως αυθιγενές ορυκτό σε μάργες και σχιστόλιθους (κοίτασμα Green River, ΗΠΑ).

Το ειδικό βάρος του κρυόλιθου αντιστοιχεί σε 209,94gm. Με βάση τις παρακάτω αναλογίες σε κάθε στοιχείο αναλογούν:

32,85% Na	(68,96 gm)	44,28% Na <sub>2</sub> O	(92,96 gm)
12,85% Al	(26,98 gm)	24,28% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(50,97 gm)
54,30% F	(114,00 gm)	54,30% F	
<b>100,00%</b>	<b>209,94 gm</b>	- 22,86% O	
		<b>100,00%</b>	<b>209,94 gm</b>



Εικόνα 77 : Δείγμα Κρυολίθου που δοκιμάστηκε στο εργαστήριο.

### 6.3 Χρήση Κρυολίθου για την Ανανάκτηση Αλουμινίου - Διαδικασία Hall – Hérault

Πρόκειται για μια διαδικασία τήξης αλουμινίου. Πήρε το όνομά της από τον Charles Martin Hall, χημικό, ο οποίος συνεργάστηκε με τον τότε καθηγητή του Oberlin College, καθηγητή Jewett. Η συνεργασία τους κράτησε πεντέμισι χρόνια όπου και απέδωσε καρπούς αφού ανακαλύφθηκε η πρακτική διαδικασία παραγωγής αλουμινίου από το μέταλλευμα μέσω ηλεκτρικού ρεύματος. Μέσα σε 3 χρόνια η μέθοδος εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα με μεγάλη επιτυχία. Μέσω αυτής το αλουμινίο καταστήθηκε από πολύτιμο μέταλλο σε φθηνό προϊόν, ωστόσο αρκετά πιο αξιοποιήσιμο. Το αλουμίνιο έγινε πιο φθηνό στην αγορά και αποτέλεσε απαραίτητο στοιχείο για την κατασκευή και δημιουργία πλήθος προϊόντων όπως κοσμήματα, σκευή, σκελετοί γυαλιών, κ.ά.

Οι Jewett και Hall με σκοπό να ανακτήσουν το αλουμίνιο δια ρεύματος υποχρεώθηκαν στην αναζήτηση μεγάλης ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό επιτεύχθηκε με την χρήση μπαταριών Bunsen Grove. Ακολούθησαν μια σειρά από ανεπιτυχή πειράματα μέχρι να φτάσει στην χρήση κρυολίθου ως διαλύτη. Με την δημιουργία του, διαπίστωσε ότι ο κρυόλιθος θα διαλυθεί στον κλίβανο επιτρέποντας έτσι την διάλυση 25% περισσότερου κατά βάρους οξειδίου του αργιλίου.

Ο Paul Hérault ξεκίνησε με την ίδια επιθυμία και ενθουσιασμό με τον Charles Hall. Και εκείνος αντιμετωπίζοντας το ίδιο πρόβλημα σχετικά με την κάλυψη μεγάλης ενεργειακής ζήτησης, εγκατέστησε ένα είδος εξωτερικής θέρμανσης με στόχο να επιτύχει υψηλότερη θερμοκρασία. Η εξωτερική θέρμανση αφορούσε έναν φούρνο στις οροφές της καμινάδας του εργαστηρίου, παρόλα αυτά ο τρόπος αυτός αποδείχτηκε αναποτελεσματικός καθώς το αλουμίνιο ενώθηκε με οξυγόνο δημιουργώντας  $Al_2O_3$  και δίνοντας ένα κράμα αλουμινίου από σίδηρο. Ο Hérault στράφηκε προς την χρήση κρυόλιθου για να καταφέρει να <<πιάσει>> το επιθυμητό σημείο τήξης.

Οι δύο νεαροί επιστήμονες φαίνεται να έμοιαζαν σε πολλά αφού μεταξύ των κοινών τους ιδεών για την ανάκτηση αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης και της χρήσης κρυολίθου, μοιράζονταν κοινή χρονολογία γέννησης, κοινή χρονολογία θανάτου και κοινή χρονολογία δημοσίευσης της ευρεσιτεχνίας τους. Η διαδικασία αυτή έμεινε γνωστή ως διαδικασία Hall – Hérault.

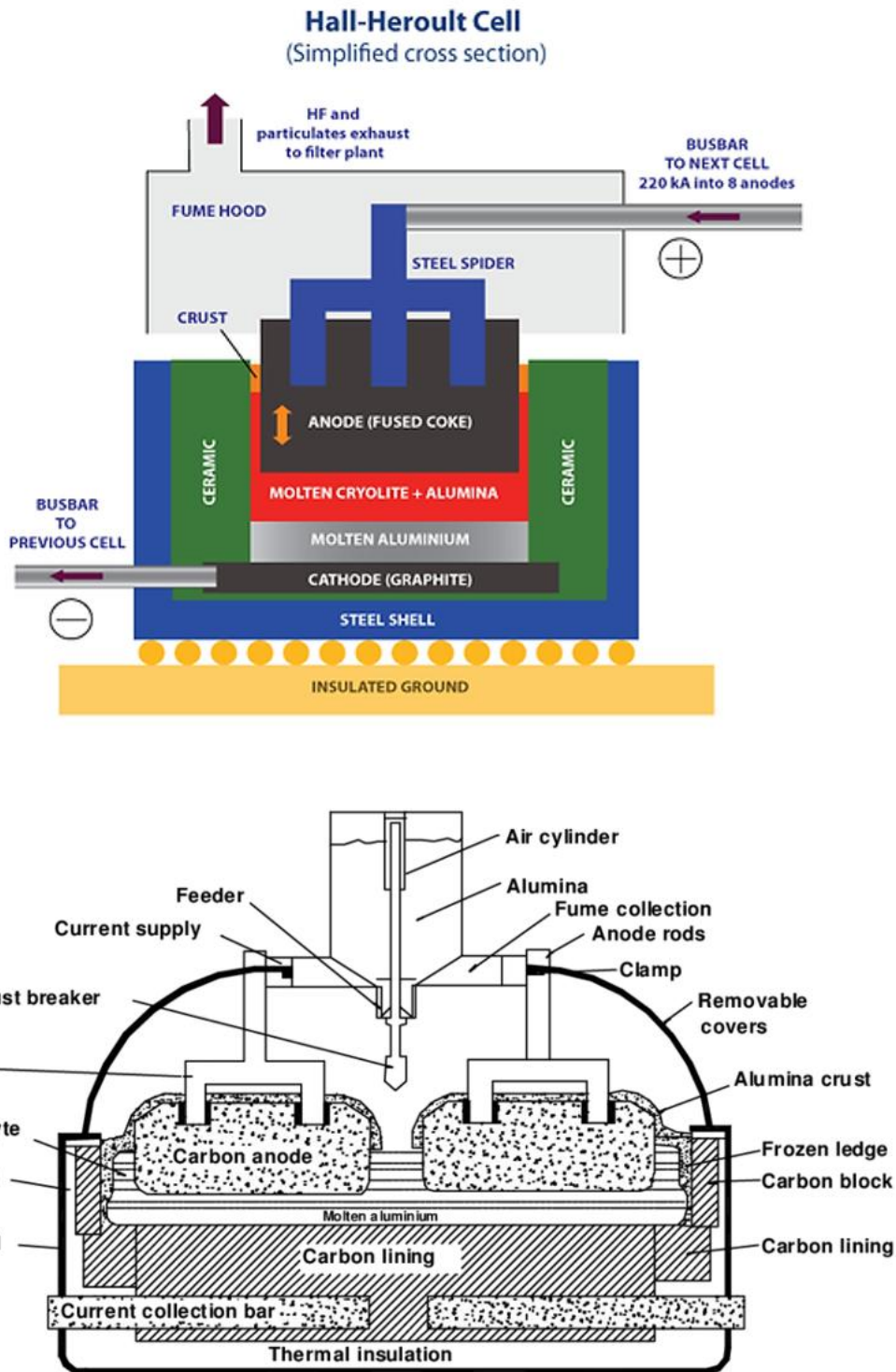
Η διαδικασία Hall – Héroult πραγματοποιείται στους 940 - 980°C και μέσω αυτής γίνεται δυνατή η ανάκτηση 99,5-99,8% καθαρού αλουμινίου. Η διάλυση γίνεται σε έναν τηγμένο ηλεκτρολύτη που αποτελείται από αλουμίνιο, νάτριο και φθόριο. Αυτό ηλεκτρολύεται ( ηλεκτρόλυση - διάσπαση μιας ουσίας με την βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος) για να δώσει μέταλλο αλουμινίου στην κάθοδο και αέριο οξυγόνο στην άνοδο. Αν και το οξείδιο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ) έχει το σημείο τήξης του στους 2072°C, πληροφορία και ιδιότητα που καθιστά την ηλεκτρόλυση μη πρακτική και συμφέρουσα, η αλούμινα με την εφαρμογή της διαδικασίας Hall – Héroult διαλύεται σε τηγμένο **συνθετικό κρυόλιθο**. Από εκεί και έπειτα, ο συνθετικός κρυόλιθος βοηθάει στην πτώση του σημείου τήξης διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο την ηλεκτρόλυση. Το στοιχείο τήξης είναι ένα χαλύβδινο κουτί με επένδυση από άνθρακα, το οποίο δρα ως κάθοδος και μια σειρά ηλεκτροδίων γραφίτη που εισάγονται στο λουτρό χρησιμεύουν ως άνοδοι.

Ο καθαρός κρυόλιθος έχει σημείο τήξης  $1009 \pm 1^\circ C$ . Με ελάχιστη προσθήκη αλουμίνιας σε καθαρό κρυόλιθο το σημείο τήξης φτάνει πλέον τους  $1000^\circ C$ . Ο κρυόλιθος δεν επιλέγεται μόνο για την πτώση του σημείου τήξης που προκαλεί ` επιλέγεται γιατί διεξάγει ηλεκτρική ενέργεια, αποσυντίθεται ηλεκτρολυτικά σε υψηλότερη τάση από την αλουμίνα και επίσης έχει χαμηλότερη πυκνότητα από το αλουμίνιο στις θερμοκρασίες που απαιτούνται από την ηλεκτρόλυση.

Ο λόγος  $NaF/AlF_3$  (λόγος φθορίου νατρίου προς φθορίου αργιλίου) ονομάζεται λόγος κρυολίθου και ισούται με 3 για καθαρό κρυόλιθο. Οι διαφορές πυκνοτήτων μεταξύ υγρού αλουμινίου και ηλεκτρολύτη παίζουν σημαντικό ρόλο. Η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη, οφείλει να είναι μικρότερη ( $2,1 \text{ gr/cm}^3$ ) από την πυκνότητα του λιωμένου αλουμινίου ( $2,3 \text{ gr/cm}^3$ ) γιατί έτσι επιτυγχάνεται το μειωμένο σημείο τήξης αλλά και ο διαχωρισμός του λιωμένου αλουμινίου πια από τον ηλεκτρολύτη. Εκτός από το  $AlF_3$ , άλλα πρόσθετα όπως το φθοριούχο λίθιο μπορούν να προστεθούν για να αλλάξουν διαφορετικές ιδιότητες (σημείο τήξης, πυκνότητα, αγωγιμότητα κ.λπ.) του ηλεκτρολύτη.

Το μίγμα ηλεκτρολύεται με διέλευση ρεύματος χαμηλής τάσης (κάτω των 5 V) στα 100-300 kA μέσω αυτού. Αυτό προκαλεί την εναπόθεση υγρού μετάλλου αλουμινίου στην κάθοδο, ενώ το οξυγόνο από την αλουμίνα συνδυάζεται με άνθρακα από την άνοδο για την παραγωγή κυρίως διοξειδίου του άνθρακα

Αυτή η διαδικασία συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή μέσω της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα στην ηλεκτρολυτική αντίδραση, στην κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας και στην παραγωγή HF από τον κρυόλιθο. Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις, τα φορίδια ανακυκλώνονται σχεδόν πλήρως και επαναχρησιμοποιούνται στην ηλεκτρόλυση. Δυστυχώς το CO<sub>2</sub> διοχετεύεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 78: Απεικονίσεις των τμημάτων της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης Hall – Héroult.

## 6.4 Χρήση Κρυολίθου στην παραγωγή κλίνκερ

Το δείγμα κρυολίθου που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας δεν προήλθε από το φυσικό υλικό του Καναδά αλλά από βιομηχανία επεξεργασίας αλουμινίου στην Βραζιλία, την ALBRAS – Alumínio Brasileiro S.A. Ανήκει στην ομάδα υλικών Spent potlining (SPL). Τα SPL αφορούν υλικά – απορρίματα που συνιστούν περιβαλλοντικές προκλήσεις εξαιτίας της τοξικότητάς τους. Σύμφωνα με το Διεθνές Ινστιτούτο Αλουμινίου (International Aluminium Institute) το 2019 παρήχθησαν 1,6 εκατομμύρια τόνοι SPL, καθιστώντας τα τον δεύτερο μεγαλύτερο όγκο αποβλήτων μετά τα υπολείμματα βωξίτη. Αυτό φυσικά δεν αποτελεί πρόβλημα για την τσιμεντοβιομηχανία' αντιθέτως. Συμπερασματικά με την αύξηση της παραγωγής αλουμινίου, αύξηση θα σημειώνεται και στα απορρίματα SPL.

Πιο αναλυτικά, υλικά σαν τα SPL συνιστούν μείγμα όλων των υλικών επένδυσης κυψελών που έχουν απόμεινει στην κάθοδο. Κατά την ηλεκτρόλυση, ο λιωμένος κρυόλιθος και τα άλατα λουμίνας.

Μέχρι τώρα δεν υπάρχει σαφής βιβλιογραφία που να συνδέει τον κρυόλιθο με το κλίνκερ και τα οφέλη που μπορεί η προσθήκη αυτού να προσδώσει στην φαρίνα. Παρόλα αυτά από την διαδικασία των πειραμάτων το κύριο συμπέρασμα που μπορεί να διεξαχθεί για αυτόν, είναι ότι λειτουργεί όπως και ο φθορίτης, κάτι αρκετά φυσιολογικό αν κανείς δει ότι συμπεριλαμβάνεται φθόριο (F) στον χημικό του τύπο, όπου το φθόριο έχει ευηκτικές ιδιότητες. Υλικά όπως ο κρυόλιθος τροφοδοτούνται στην φαρίνα σε μικρό ποσοστό με σκοπό την μείωση της εψησιμότητας. Και ενώ σαν ευτηκτικό υλικό ικανοποιεί τις απαιτήσεις των ευτηκτικών, η υψηλή περιεκτικότητά του σε Al και Na μπορεί να προκαλέσει προβλήματα.

Προβληματισμοί που ενδέχεται να προκύψουν λόγω αργιλίου από τον κρυόλιθο αφορούν μόνο την τελική, επιθυμητά προβλεπόμενη σύσταση του τόφφου, καθώς το αργίλο που εμπεριέχεται εντός του κρυολίθου (~15%). Αυτό πρακτικά σημαίνει πως για μια προσθήκη κρυολίτη 0,3% θα υπάρξει μια επιπλέον συνεισφορά αργιλίου κατά 0,045gr (0.045gr Al στα 100gr φαρίνας).

Η πραγματική ανησυχία έγκειται γύρω από την περιεκτικότητα σε Na του κρυολίθου. Το Na καταλαμβάνει ποσοστό 22% του συνολικού κρυολίθου, δηλαδή θα προσδώσει ένα 0,066gr με την προσθήκη 0,3% κρυολίθου (0,07gr Na στα 100gr φαρίνας).

Αυτό δεν θα προκαλούσε πρόβλημα αν σκοπός της παραγωγής δεν ήταν η παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντων low alkali. Πρόκειται για κλίνκερ και τσιμέντα με χαμηλά ποσοστά αλκαλίων (K,Na) – όχι παραπάνω από 0,6% συνολικώς – καθώς αυτά προσδίδουν καλύτερες αντοχές και δεν σχηματίζουν αλκαλοπυριτικές ενώσεις. Τα low alkali cements βρίσκουν εφαρμογή στο σκυρόδεμα και συνδέονται με τα αδρανή. Στόχος είναι ο έλεγχος της περιεκτικότητας των αλκαλίων καθώς αυτά αντιδρούν με τα αδρανή – που συνήθως έχουν υψηλό ποσοστό πυριτίου – και προκαλούν έντονες διαστολές (expansions) όπου αυτές με την σειρά τους μπορούν να διαταράξουν και να προκαλέσουν ζημιές στην ζωή και στην καλή λειτουργία του σκυροδέματος. Συνολικά προσδίδουν ένα 0,111gr Al και Na στα 100gr φαρίνας.

## Κεφάλαιο 7: Μεθοδολογία - Πειραματική Διαδικασία

Για να ελεγχθούν τα δείγματα ως προς την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση πραγματοποιήθηκε χρήση των οργάνων XRF, XRD, E5, TGA ενώ για να ελεγχθεί το ποσοστό της ελευθέρως ασβέστου και της εψησιμότητας πραγματοποιήθηκαν μια σειρά υγροχημικών πειραμάτων.

### 7.1 Απώλεια Πύρωσης – Loss of Ignition

Πρόκειται για την απώλεια μάζας του δείγματος που στην πραγματικότητα σχετίζεται με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νερό και πτητικά συστατικά που περιλαμβάνει το δείγμα και που χάνονται – απελευθερώνονται κατά την έψηση εντός θερμαινόμενο φούρνου για μία ώρα στους  $950 \pm 25$  °C. Είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης καθώς χωρίς αυτήν δεν καθιστάται εφικτός ο υπολογισμός της χημικής σύστασης του δείγματος (XRF).

Σε ζυγό ακριβείας, τοποθετείται πορσελάνινο κουπάκι και καταγράφεται το βάρος του πριν (τιμή  $X_1$ ), μετά την προσθήκη 1gr υλικού (τιμή  $X_2$ ), και αφότου ψηθεί για 1 ώρα στους  $950 \pm 25$  °C (τιμή  $X_3$ ). Ο χρόνος είναι ενδεικτικός καθώς η πρότυπη μέθοδος δεν αναφέρει συγκεκριμένη χρονική διάρκεια αλλά συνιστά ότι η μέτρηση θα πρέπει να λαμβάνεται μέχρι το βάρος του πορσελάνινου δοχείου να είναι σταθερό, δηλαδή να μην δέχεται περαιτέρω απωλειών. Γνωρίζοντας αυτά, θεωρείται ότι η 1 ώρα είναι αρκετός χρόνος μέχρι το πορσελάνινο δοχείο και κατ'επέκταση το δείγμα να αποκτήσουν σταθερό βάρος. Ο υπολογισμός της απώλειας πύρωσης υπολογίζεται από τον τύπο:

$$LOI = \left( \frac{X_2 - X_3}{X_2 - X_1} \right) \times 100$$

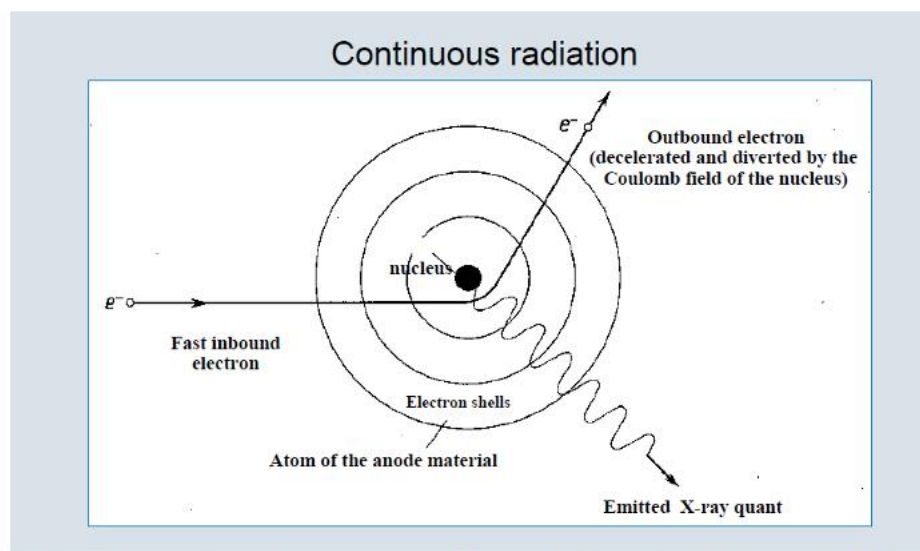
Υψηλή απώλεια πύρωσης μπορεί να υποδηλώνει μια προ-ενυδάτωση του δείγματος ή υψηλό ποσοστό σε ανθρακικά. Η απώλεια μπορεί να προσδιοριστεί και μέσω των οργάνων TGA και LECO, όπου στο τελευταίο προσδιορίζονται δύο απώλειες, μια στους 550°C και μια στους 0°C.

Η επιλογή των θερμοκρασιών δεν είναι τυχαία. Κάθε θερμοκρασιακό εύρος αντιστοιχίζεται με την απώλεια που προκύπτει από την διάσπαση διαφορετικών τύπου ενώσεων. Μέχρι τους 550°C η τιμή της απώλειας οφείλεται σε φυσικά δεσμευμένα νερά, χημικά – κρυσταλλικά δεσμευμένα νερά και ολικό οργανικό άνθρακα. Μεταξύ 550°C - 950°C πραγματοποιείται διάσπαση των ανθρακικών, των υδροξυλίων των αργιλικών, πτητικών τύπου SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, Cl<sup>-</sup>, και άλλων ενώσεων.

## 7.2 Φασματοσκοπία με Φθορισμό Ακτίνων X (XRF)

Η μέθοδος απαιτεί την ακτινοβολία του δείγματος υπό μορφή ακτίνων X. Οι ακτίνες X προκαλούν εκπομπή <<δευτερογενών >> ακτίνων X που χαρακτηρίζονται ως φθορίζουσες οι οποίες γίνονται αντιληπτές μέσω ανιχνευτών ενεργειακής διασποράς ή διασποράς μήκους κύματος.

Από την ενέργεια ή τα διάφορα μήκη κύματος γίνονται αντιληπτά τα χημικά στοιχεία ενώ οι συγκεντρώσεις αυτών καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X. Προκειμένου ένα δείγμα να προετοιμαστεί για να μετρηθεί στο XRF πρέπει να είναι με μορφή πέρλας ή ταμπλέτας.



Εικόνα 79: Απεικόνιση λειτουργίας των X ακτίνων (Bruker AXS presentation)



Η σημασία των ακτίνων X έχουν διπλό χαρακτήρα, έχουν τις ιδιότητες των κυμάτων δηλαδή δείχνουν τυπικά χαρακτηριστικά όπως η περίθλαση και έχουν και τις ιδιότητες των σωματιδίων, όπου είναι ικανά σύγκρουσης με άλλα σωματίδια και έτσι αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

### Διαδικασία Προετοιμασίας Δειγμάτων

Η διαδικασία παρασκευής περλών για την μέτρησή τους στο XRF είναι σχετικά απλή. Δείγματα όπως η φαρίνα δεν χρειάζονται πρόψηση σε σχέση με τα δείγματα του βαρύτη, φθορίτη και κρυόλιθο που μένουν σε προθερμαινόμενο κλίβανο για 1 ώρα στους  $950 \pm 25$  °C, ακριβώς όπως γίνεται και στην διαδικασία απώλειας πύρωσης.

Έπειτα από την έψηση γίνεται η προετοιμασία του μίγματος για την δημιουργία των περλών όπου απαιτούνται 1gr νιτρικού αμμωνίου, 6gr ευτηκτικού υλικού Lithium Tetraborate με Lithium Metaborate και Lithium Boride Fused (άνυδρο) και 2 gr δείγματος αν το υλικό δεν έχει ψηθεί όπως η φαρίνα ή 1 gr υλικού αν το υλικό είναι προψημένο όπως ακριβώς με τον βαρύτη και τον κρυόλιθο.

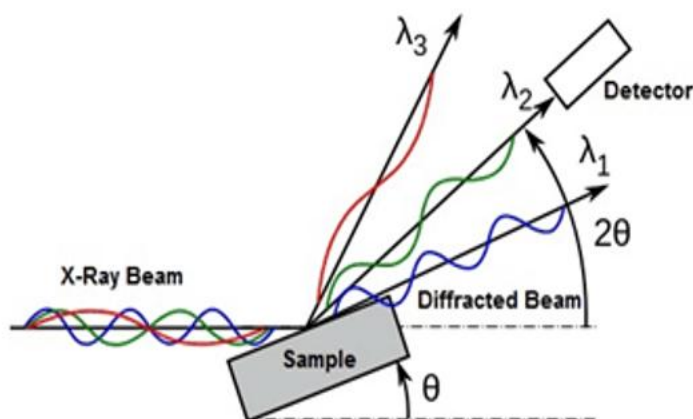
Το μίγμα τοποθετείται σε ειδικά κουπάκια πλατίνας μιας και η πλατίνα είναι ικανή να αντέξει τις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την δημιουργία των περλών. Οι πλατίνες τοποθετούνται στις ειδικές υποδοχές. Η διαδικασία πύρωσης και ψύξης κρατάει μισή ώρα. Με το πέρας της ψύξης, οι πέρλες είναι έτοιμες να εισαχθούν στο XRF για μέτρηση.

### 7.3 Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD)

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X, γνωστή και ως μέθοδο XRD γίνεται γνωστή η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος ανάλυσης που επιθυμείται. Για την διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο περιθλασιμετρίας ακτίνων X **BRUKER D8 ADVANCED**. Μέσω των προγραμμάτων **DIFFRAC CENTER** έγινε η ανάλυση των δειγμάτων, ενώ μέσω των **DIFFRAC EVA** και **TOPAS** (Total Patterns Analysis Solutions) πραγματοποιήθηκαν οι διαδικασίες αναγνώρισης των ορυκτών και προσδιορισμού των ποσοστιαίων συγκεντρώσεων τους αντίστοιχα.

Πρόκειται για μια γρήγορη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση φάσεων ενός κρυσταλλικού υλικού, ενώ παρέχει πληροφορίες για την δομή και την σύσταση του δείγματος. Το ατομικό επίπεδο του κρυστάλλου προκαλεί μια προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X που παρεμβαίνουν μεταξύ τους καθώς φεύγουν από τον κρύσταλλο.

Η περίθλαση χρησιμεύει στον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης, την ανάλυση της δομής, τον προσδιορισμό της τάσης στα μέταλλα και του μεγέθους των μορίων και τέλος την αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών.



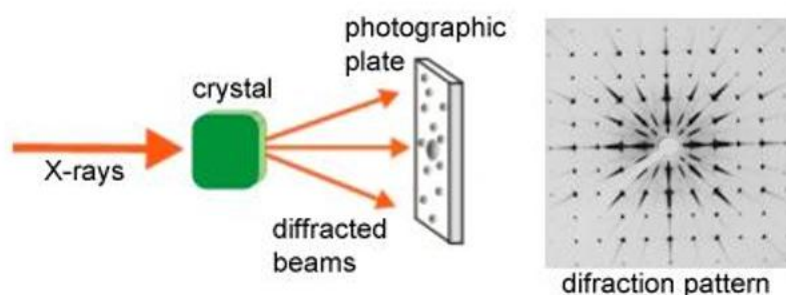
Εικόνα 80: Απεικόνιση προσπίπτουσων ακτίνων X σε δείγμα και τα πιθανά μήκη κύματος μετά την ανάκλαση.

Ο **Max von Laue** γεννήθηκε στις 9 Οκτωβρίου 1879 στην πόλη Pfaffendorf ( σημερινή Κόμπλεντζ) της Γερμανίας και αποτέλεσε σπουδαίο φυσικό επιστήμονα, αφού συνέβαλε σε πλήθος επιστημονικών ερευνών πάνω στην οπτική, στην κρυσταλλογραφία, την κβαντική θεωρία και την θεωρία της σχετικότητας. Μεγάλο επίτευγμα του φυσικού είναι ότι συσχέτισε τα κύματα που διαπερνούν τα μικρά διαστήματα σε μία οθόνη με την ιδέα ότι κάτι τέτοιο θα μπορούσε να συμβαίνει και με τις ακτίνες X διερχόμενες από έναν κρύσταλλο. Η ιδέα όντως αποδείχτηκε λαμπρή καθώς το 1914 βραβεύτηκε με το Νόμπερλ Φυσικής για την ανακάλυψη της σκέδασης των ακτίνων X και την δημιουργία ακτινοδιαγραμμάτων. (diffraction patterns).



Εικόνα 81: Φωτογραφία από το αρχείο Nobel Foundation.

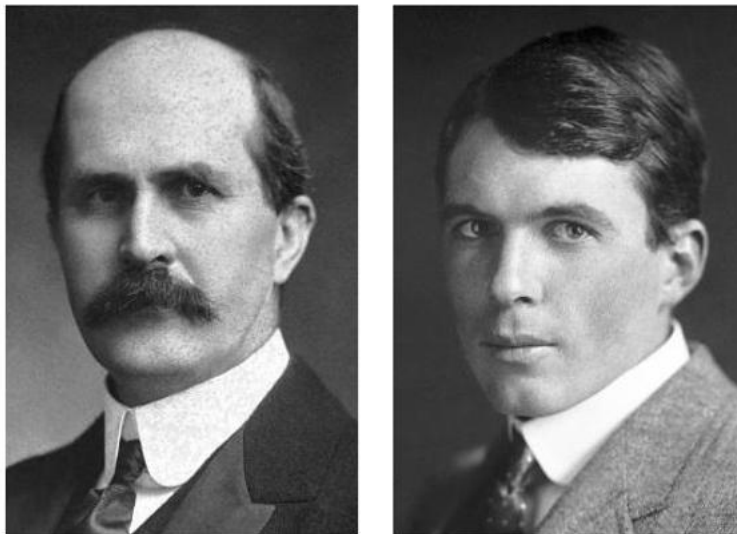
Το πείραμα απέδειξε ότι οι ακτίνες X θα μπορούσαν να περιγραφούν ως κύματα και με την βοήθεια της περίθλασης τα κύματα αυτά θα βοηθούσαν στον προσδιορισμό της δομής των κρυστάλλων.



Εικόνα 82: Απεικόνιση το πως οι ακτίνες X διαπερνούν τον κρύσταλλο μέσω των μικρών περασμάτων σύμφωνα με την παρατήρηση του Max von Laeu.

Παρόλα αυτά το πείραμα του διάσημου φυσικού δεν ξεκαθάριζε αν η δομή του κρυστάλλου ή το μήκος κύματος των ακτίνων X επηρέαζε το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης.

Την απάντηση έδωσαν οι **William Henry Bragg** και ο **William Lawrence Bragg** (πατέρας και γιος) που στήριχτηκαν πάνω στο πείραμα του Max von Laue και έπλασαν την θεωρία ότι κάθε επίπεδο κρυστάλλου αντικατοπτρίζει την ακτινοβολία που λαμβάνει σαν καθρέφτη και αναλύει αυτή την κατάσταση για περιπτώσεις εποικοδομητικής και καταστρεπτικής παρεμβολής. Οι William Henry και Lawrence Bragg βραβεύτηκαν και εκείνοι ένα χρόνο μετά με βραβείο Νόμπελ Φυσικής, με τον τελευταίο να μένει στην ιστορία μέχρι και σήμερα ως ο νεότερος άνθρωπος - αφού όταν το έλαβε ήταν μόλις 25 χρονών- που τιμήθηκε με βραβείο Νομπέλ για την έρευνά του.



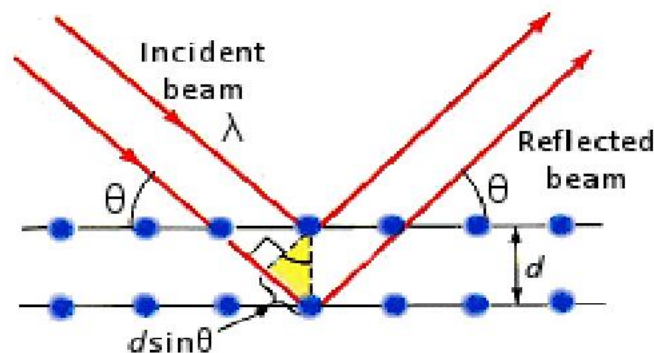
Εικόνα 83: William Henry Bragg (αριστερά) - William Lawrence Bragg (δεξιά). Αρχείο από το Nobel Foundation.

Για την απτή κατανόηση οι Bragg πρότειναν μια απλή εξίσωση, γνωστή και ως **νόμος του Bragg**. Ο τύπος εξηγεί ότι οι ακτίνες X παράγονται όταν ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων (μεγάλης ενέργειας) προσπίπτει σε υλικά. Τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων των ατόμων του υλικού απορροφούν την ενέργεια αυτή και μεταφέρονται σε υψηλότερες στιβάδες. Μετά από πολύ μικρό χρόνο μεταπηδούν και πάλι στην αρχική τους στιβάδα και εκπέμπουν έτσι την ενέργεια που είχαν δεσμεύσει. Αυτή η ενέργεια φαίνεται σαν ένα φάσμα συχνοτήτων αλλά κάποιες συχνότητες είναι αρκετά υψηλές, αυτές που ταυτίζονται με τις διάφορες μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των ατόμων του συγκεκριμένου υλικού που χρησιμοποιούμε για την παραγωγή των ακτίνων.

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

Οι ακτίνες X κατευθύνονται με μορφή δέσμης πάχους μερικών χιλιοστών, ή πλέον στα πιο μοντέρνα αναλυτικά μηχανήματα μερικών μικρών (μέχρι και 10  $\mu\text{m}$ ), πάνω σε σκόνη του δείγματος ή και σε μονοκρυστάλλους. Οι ακτίνες υπόκεινται περίθλαση, δηλαδή πολλαπλές ανακλάσεις μεταξύ των ατόμων του δείγματος που είναι περιοδικά τοποθετημένα μέσα στον κρύσταλλο όπως ήδη γνωρίζετε. όπου:

- $n = 1, 2, 3, \dots$  ακέραιος αριθμός
- $\lambda$  = το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου
- $\theta$  = είναι η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, και την ορίζει ο χρήστης του οργάνου μιας και εκείνος ελέγχει τον ρυθμό περιστροφής του δείγματος.
- $d$  = είναι οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και αυτό είναι το ζητούμενο. Ένας κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από περισσότερες της μιας πλεγματικές αποστάσεις που περιγράφουν την εσωτερική δομή του.



Εικόνα 84: Αναπαράσταση πρόσπτωσης ανάκλασης και περίθλασης των ακτίνων X.

Τα ευρήματα των William Henry Bragg και William Lawrence Bragg άνοιξαν τον δρόμο για την νέα επιστήμη της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό των μοριακών δομών από την κρυσταλλική μορφή μιας ένωσης.

## Διαδικασία Προετοιμασίας Δειγμάτων

Το υλικό πριν να προχωρήσει για ανάλυση οφείλει να είναι λεπτοαλεσμένο και ομογενοποιημένο προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά, έτσι μικρή ποσότητα αυτού τοποθετείται πάνω σε ειδικούς μικρο-υποδοχείς κόνεως (powder specimen holder) και με την βοήθεια μιας γυάλινης πλακέτας, η περιττή ποσότητα απορρίπτεται. Στόχος είναι το δείγμα να γίνει ομοιογενές με συμπαγή, ενιαία επιφάνεια χωρίς όμως οι κόκκοι να είναι προσανατολισμένοι προς μια κατεύθυνση. Απώτερος σκοπός αυτού είναι οι ακτίνες να πέσουν “άτακτα” και όχι προσανατολισμένα, στο δείγμα για να γίνει μια πιο αντιπροσωπευτική ορυκτολογική ανάλυση και να μην συλλεχθούν τα ίδια αποτελέσματα από όλη την επιφάνεια του υποδοχέα.

Εφόσον προετοιμαστεί το δείγμα κατάλληλα και τοποθετηθεί στην θέση επεξεργασίας, δηλώνεται ο τρόπος μέτρησης και η ονομασία του δείγματος. Η ανάλυση ολοκληρώνεται σε 38 λεπτά και τα αποτελέσματα αναλύονται μέσα από το TOPAS.

Το TOPAS είναι ένα πρόγραμμα προσαρμογής γραμμών ειδικά για την ανάλυση των δεδομένων περίθλασης. Βασίζεται στη μέθοδο Rietvelt και μέσω αυτού γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός - ανάλυση του ακτινοδιαγράμματος, ενώ δύναται ο προσδιορισμός ποσοστού άμορφων υλικών. Με την χρήση του TOPAS πραγματοποιείται ανάλυση μικροδομής, βελτιστοποιείται η κρυσταλλική δομή ενώ πραγματοποιείται ακόμη και εύρεση αγνώστων δομών (διαφορετική προσέγγιση σε διαφορετικού είδους δομές πχ. Οργανικά ή μη οργανικά).

## 7.4 E5 Panalytical (Epsilon 5)

Πρόκειται για μια μικρογραφία της όλης διαδικασίας του XRF οργάνου. Για την μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο E5 – Epsilon 5 της Malvern Panalytical.

Το δείγμα εισέρχεται με μορφή ταμπλέτας σε μίγμα κυρίως 2gr παραφίνης και 8gr υλικού. Το δείγμα γίνεται ομοιογενές και συμπαγές με την βοήθεια πρέσσας.



Εικόνα 85: E5 - TITAN A.E., Καμάρι

## 7.5 Μέθοδος προσδιορισμού ελευθέρως ασβέστου και εψησιμότητας

Για να ελεγχθεί η απόδοση από τις προσθήκες βαρύτη, φθορίτη και κρυόλιθου στη φαρίνα, αποφασίστηκε να γίνει ελεγχόμενη προσθήκη για να διεξαχθούν ουσιαστικά συμπεράσματα. Έτσι για τα πειράματα που ακολούθησαν έγινε προσθήκη 0,3% και 0,5% των ως άνω ορυκτών στη φαρίνα. Τα υλικά αναμίχθηκαν, ομογενοποιήθηκαν και αφέθηκαν για λίγο μέχρι να καθιζήσουν τα πιο λεπτόκοκκα τμήματα αυτού.

Πιο αναλυτικά για την προετοιμασία του μίγματος χρειάστηκαν ταψιά όπου σε αυτά εκχύθηκε υλικό συγκεκριμένης αναλογίας. Έτσι τα 99,7 ή 99,5 του μίγματος – ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης – αντιστοιχούν στα γραμμάρια φαρίνας ενώ τα υπόλοιπα 0,3 – 0,5 καλύπτουν τα γραμμάρια από την προσθήκη του κάθε υλικού. Αφού συμπληρωθούν τα 100 gr, το μίγμα εκχύνεται προσεκτικά σε πλαστική σακούλα δειγματοφορέων – καθαρίζοντας με ένα πινέλο ο,τι υλικό έχει απομείνει πάνω στην επιφάνεια του ταψιού. Η σακούλα ασφαλιζεται, αφού έχει δημιουργηθεί πρώτα κενό αέρος και κατά αυτόν τρόπο αναδεύεται για λίγο και αφήνεται να καθιζήσει το μίγμα, έτσι ώστε και η μέτρηση και όλη η διεξαγωγή του πειράματος να είναι αντιπροσωπευτική.

Το πλέον έτοιμο μίγμα περιχύνεται προσεκτικά σε ταψί και με προσθήκη απιονισμένου νερού δημιουργείται πηλός με σκοπό την δημιουργία μικρών σφαιριδίων (τουλάχιστον 16) διαμέτρου όχι πάνω από 2 cm. Σαν επόμενο βήμα ακολουθεί η παραμονή και ξήρανση αυτών των σφαιριδίων στους 100°C για 24 ώρες. Οι σφαίρες χωρίζονται ισόποσα σε 4 μέρη, τοποθετούνται σε μικρά πλατινένια ταψάκια και ακολουθεί η διαδοχική έψησή τους στους 1350, 1400, 1450 και στους 1500°C για 15 λεπτά ακριβώς. Η δεκαπεντάλεπτη ώρα παραμονής μέσα στο φούρνο αιτιολογείται, αν αναλογιστεί κανείς ότι η ώρα που χρειάζεται η προθερμασμένη φαρίνα να εισαχθεί στο εσωτερικό του περιστροφικού κλιβάνου, να ψηθεί και να βγει ως κλίνκερ, διαρκεί 15 λεπτά της ώρας. Με το πέρας της κάθε έψησης οι ψημένες, πλέον 'κλινκεροποιημένες' σφαίρες παραμένουν σε ξηραντήρα μέχρι την άλεσή τους. Η άλεση τους διαρκεί 1,5 λεπτό και μετά από κάθε άλεση, ακολουθεί καθαρισμός του σκεύους με χαλαζιακή άμμο, προκειμένου να αποφευχθούν αστοχίες στα αποτελέσματα από την ανάμειξη κλίνκερ διαφορετικών θερμοκρασιών. Έπειτα από τα παραπάνω βήματα, τά δείγματα είναι έτοιμα να προσδιοριστούν ως πρὸν την ελευθέρως (CaO) και κατ' επέκταση και το B.I. (Burnability Index).



Όσο μικρότερο είναι το B.I. τόσο καλύτερη είναι η εησιμότητα και ταυτόχρονα αυτό συνεπάγεται με την σημαντική ελάττωση της θερμικής κατανάλωσης, των εκπομπών και με την αύξηση της διάρκειας ζωής της θερμοδομής.

Για τον προσδιορισμό τη Ελευθέρας Ασβέστου χρειάστηκαν τα παρακάτω απαραίτητα σκεύη:

- 1 θερμόμετρο
- 1 αντλία αέρος
- 5 κωνικές φιάλες 250 ml
- 5 κωνικές filter φλάσκες 250ml
- 2 θερμαινόμενες συσκευές
- 2 μαγνητικοί αναδευτήρες
- Δείκτης βρωμοκρεζόλης
- 1 πλαστική πιπέτα
- 1 χρονόμετρο
- 1 πιατάκι ζύγισης
- 1 πινέλο
- 1 πορσελάνινο χωνί Buchner
- 5 ηθμοί
- 1 κρυσταλλωτήριο
- 1 ογκομετρικός σωλήνας 100ml
- 1 λαβίδα

### Διαδικασία

Πριν την αρχή της πειραματικής διαδικασίας θα χρειαστεί να παρασκευαστεί δείκτης βρωμοκρεζόλης. Για τον δείκτη απαιτούνται 0,05gr methyl red σε 40ml αιθανόλης και 0,05gr πράσινου της βρωμοκρεζόλης σε 40ml αιθανόλης. Αναμιγνύοντας τα δύο διαλύματα, συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 100ml. Στην συνέχεια σε κωνική φιάλη των 250 ml ζυγίζεται 1 gr κλίνκερ και κατόπιν προστίθενται 40 ml θερμής (80°C) αιθυλενογλυκόλης με την βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα ( η αιθυλενογλυκόλη έχει ήδη προθερμανθεί στους 80°C και υπόκειται σε ανάδευση με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα).

Το διάλυμα θερμαίνεται στους 65 – 70 °C και συγχρόνως αναδεύεται για 4 λεπτά με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Παραλλήλως γίνεται η προετοιμασία για την διήθηση. Συνδέεται η κωνική φλάσκα φίλτρου με την αντλία αέρος για να απορροφάται ο αέρας από το σύστημα, τοποθετείται πάνω της το πορσελάνινο χωνί Buchler και μέσα του ένας ηθμός. Η αντλία αέρος ανοίγει και το σύστημα τροφοδοτείται με ζεστή αιθυλενογλυκόλη ώστε ο ηθμός να είναι έτοιμος για την μετέπειτα διήθηση και να αποφευχθούν τυχόν κενά – περάσματα.

Το διάλυμα διηθείται και με το πέρας της διήθησης προστίθενται άλλα 30ml στον ογκομετρικό σωλήνα και έπειτα στην κωνική φιάλη για να γίνει έκπλυση τής και να καθαριστεί από το εναπομείνων υλικό και γίνεται εκ νέου διήθηση. Στο διήθημα προστίθενται 4 σταγόνες δείκτη βρωμοκραζόλης. Το διάλυμα αποκτά πρασινωπό χρώμα. Ακολουθεί τιτλοδότηση με HCl 0.1N μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει κοκκινωπό. Η τιτλοδότηση πρέπει να γίνεται με αργό ρυθμό όταν πλησιάζουμε στην αλλαγή του χρώματος. Το αποτέλεσμα προσδιορίζεται από τον τύπο:

$$\%fCaO = 0,28 \times V_{HCl}$$

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τις 4 θερμοκρασίες και για μια τυχαία θερμοκρασία για χάρην ακρίβειας και επαναληψιμότητας της μεθόδου. Με την συγκέντρωση της ελευθέρως ασβέστου των τεσσάρων θερμοκρασιών καταστείται δυνατός ο προσδιορισμός του Burnability Index (B.I.).

Το ποσοστό εψησιμότητας (BI) υπολογίζεται από τον τύπο:

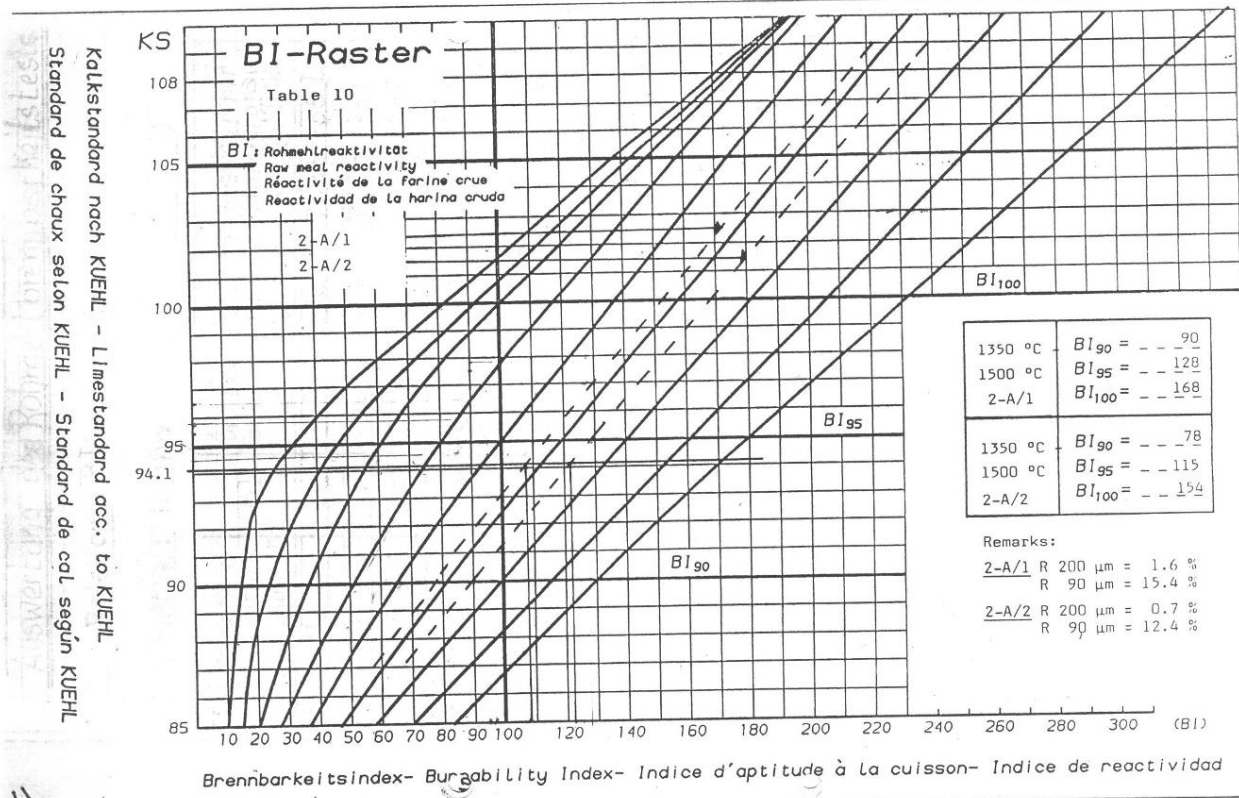
$$\% BI = \frac{3,74(X_{1350} + X_{1400} + 2 \times X_{1450} + 3 \times X_{1500})}{(X_{1350} - X_{1500})^{0,25}}$$

Ο δείκτης αυτός αναφέρεται στα ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και μέσω του υπολογισμού του, δίνεται μια πρώτη ένδειξη της εψησιμότητας (εύκολη, μέτρια, δύσκολη).

$$B. I. = \frac{C_3S}{C_3A + C_4AF}$$



Εικόνα 86: Υγροχημική ανάλυση BI

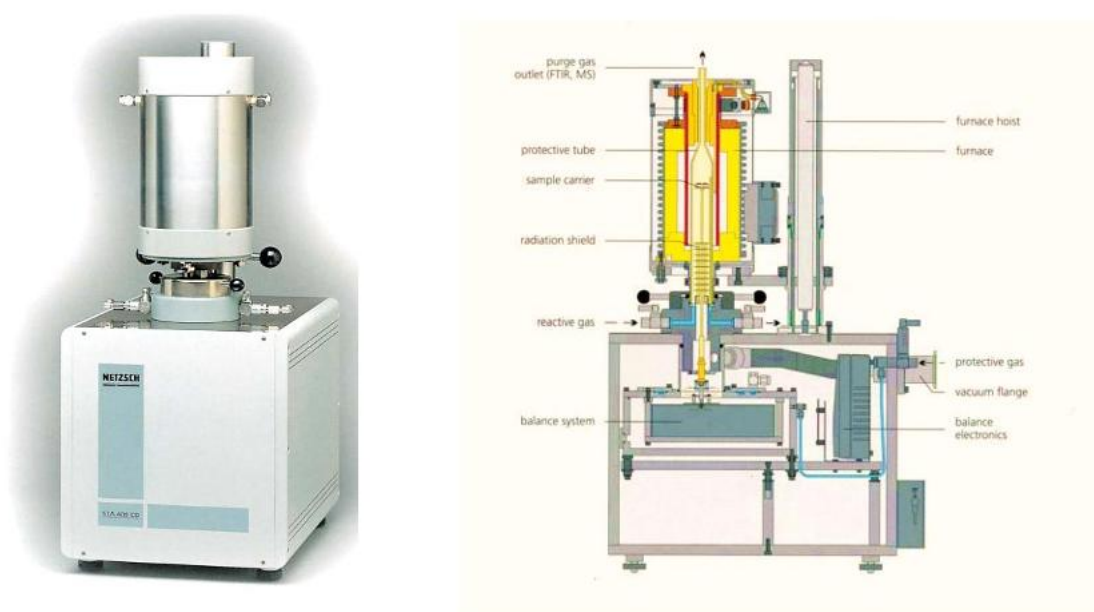


Εικόνα 87: Γραφική συσχέτιση μεταξύ LSF (y' άξονας) και Burnability Index - BI (x' άξονας).

## 7.6 Thermogravimetric Analysis – TGA

Πρόκειται για μέθοδο που αφορά την απώλεια βάρους όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Η θερμοβαρυσμική ανάλυση, όπως μεταφράζεται στα ελληνικά, παρακολουθεί την μεταβολή της μάζας καθώς η θερμοκρασία μεταβαίνει σε υψηλότερα επίπεδα, με ελεγχόμενο τρόπο (σταθερό ρυθμό δηλαδή). Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα μίγματα υλικών υλοποιήθηκαν από το μοντέλο NETZSCH Thermische Analyse STA 409 cell - TGA. Το διάγραμμα καμπύλης που σχηματίστηκε είχε ρυθμό αύξησης 5°C/λεπτό με θερμοκρασιακή αφετηρία την θερμοκρασία δωματίου και με ανώτατο όριο τους 1000°C. Ο άξονας x αντιπροσωπεύει την θερμοκρασία ή τον χρόνο ενώ ο άξονας y αντιστοιχεί στο ποσοστό απώλειας μάζας. Η απώλεια μάζας μπορεί να οφείλεται σε απώλεια υγρών, ελεύθερου νερού (100°C) και κρυσταλλικών νερών – φυσικά (100-300°C) και χημικά δεσμευμένων νερών (400-900°C) – υδροξυλίων αργιλικών (600-900°C) καθώς και σε διάσπαση ανθρακικών (900-1000°C).

Το TGA αποτελείται από ένα δοχείο αναφοράς και ένα δοχείο δείγματος όπου εκεί εισάγεται μια πολύ μικρή ποσότητα του υλικού που είναι προς μέτρηση. Και τα δύο δοχεία εισέρχονται σε ένα κουβούκλιο – κλίβανο όπου εκεί αρχίζει σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Η μάζα του δείγματος παρακολουθείται κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η απώλεια μάζας λόγω θέρμανσης μπορεί να λάβει χώρα σε διάφορες ατμόσφαιρες όπως άερας περιβάλλοντος, αδρανές αέριο, κενό, καθαρό οξυγόνο, οξειδωτικά ή αναγωγικά αέρια ενώ ποικιλία παρουσιάζει και στις πιέσεις, αφού οι μετρήσεις μπορούν να διεξαχθούν υπό υψηλή, σταθερή ή ελεγχόμενη πίεση. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ατμοσφαιρικό αέρα.



Εικόνα 88: Εσωτερικό και εξωτερικό TGA.

## Κεφάλαιο 8: Αποτελέσματα Αναλύσεων - Σχολιασμός

### 8.1 Απώλεια Πύρωσης - Loss of Ignition

Στον παρακάτω πίνακα αντιστοιχούνται τα υλικά με τις απώλειες πύρωσης τους. Όλες οι τιμές απώλειας θεωρούνται φυσιολογικές για τα υλικά που αντιπροσωπεύουν, μιας και τα ως άνω ορυκτά συνοδεύονται και από άλλες ορυκτές φάσεις.

<b>Δείγμα</b>	<b>Loss of Ignition</b>
Φαρίνα	35,17
Βαρύτης	5,33
Φθορίτης	9,55
Κρυόλιθος	16,24

## 8.2 Φασματοσκοπία με Φθορισμό Ακτίνων Χ (XRF)

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRF των δειγμάτων. Η φαρίνα παρουσιάζεται εντός των φυσιολογικών τιμών της. Η τιμή LSF  $\approx$  95 μαρτυρά ότι δεν εγκυμονούν κίνδυνοι δύσκολης έψησης ενώ οι δείκτες SIM και ALM είναι εντός ορίων επιβεβαιώνοντας την σωστή ορυκτολογική και χημική σύσταση της φαρίνας.

	<b>Φαρίνα</b>	<b>Βαρύτης</b>	<b>Φθορίτης</b>	<b>Κρυόλιθος</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	13,79	32,35	4,73	6,59
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,25	4,51	2,18	15,51
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,60	0,22	0,21	3,06
<b>CaO</b>	41,92	1,05	48,05	4,60
<b>MnO</b>	-	0,00	-	0,03
<b>MgO</b>	2,08	0,00	0,86	0,98
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,19	18,92	5,12	0,96
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,43	1,35	1,80	0,28
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,17	0,47	0,11	22,00
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,20	0,33	0,05	0,78
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,04	0,03	-	0,03
<b>SrO</b>	0,01	0,28	0,31	0,01
<b>BaO</b>	-	35,10	6,74	-
<b>Cl</b>	0,03	-	-	-
<b>F</b>	-	-	25,7	29,1
<b>LOI</b>	35,17	5,33	9,55	16,24
<b>Sum</b>	99,88	99,95	105,41	100,20
<b>LSF</b>	94,962	-	-	-
<b>SIM</b>	2,358	-	-	-
<b>ALM</b>	1,253	-	-	-

Πίνακας 5: Αποτελέσματα Δειγμάτων Ανάλυσης XRF

### 8.3 Περιθλασιμετρία Ακτινών X (XRD)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων αναλυτικά σε πίνακες και τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματά τους. Για κάθε υλικό παρουσιάζονται πέντε ακτινοδιαγράμματα' ένα στην φυσική κατάσταση του υλικού και τα υπόλοιπα τέσσερα αφορούν το υλικό έπειτα από την έψησή του για τις τέσσερις θερμοκρασίες ΒΙ, δηλαδή 1350, 1400, 1450 και 1500°C.

<b>Φαρίνα</b>	
Quartz	10,7
Calcite	70,8
Dolomite	7,15
Albite	1,37
Illite	3,23
Muscovite 2M1	2,68
Kaolinite (BISH)	2,44
Hematite	0,36
Goethite	1,15
Akermanite	0,12
Sum	100,0

Ο χαλαζίας παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα μπλέ. Εξασφαλίζει 10,70% του ολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 21°, 27°, 37°, 39°, 40.5°, 46°, 50°, 60°, 64°, 68°.

Ο ασβεστίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με κόκκινο χρώμα. Εξασφαλίζει 70,80% του ολικού δείγματος. Κορυφές βρίσκονται στις 23°, 25°, 30°, 32°, 36°, 39°, 43°, 47°, 49°, 56.5°, 57.5°, 61°, 65°, 66°.

Ο δολομίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα ελαφρύ μωβ. Εξασφαλίζει ένα 7,15% του ολικού δείγματος. Παρατηρείται μια κύρια κορυφή, μικρή, στις 31°.

Ο αλβίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα φούξια. Εξασφαλίζει 1,37% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 14°, 21°, 24°, 26°, 28°, 30°, 34°, 37°, 42°, 51°.

Ο ιλλίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα καφέ. Εξασφαλίζει 3,23 του συνολικού δείγματος. Διακρίνονται κορυφές στις 20°, 23°, 25.5°, 28.5°, 32°, 35°, 37.5°, 42°, 46°, 55°, 62°.

Ο μοσχοβίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πράσινο. Εξασφαλίζει ένα 2,68% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 9°, 18°, 20°, 23°, 24°, 25.5°, 26.5°, 27.5°, 30°, 32°, 35°, 37.5°, 42.5°, 45°, 46°, 56°, 61°, 62°.

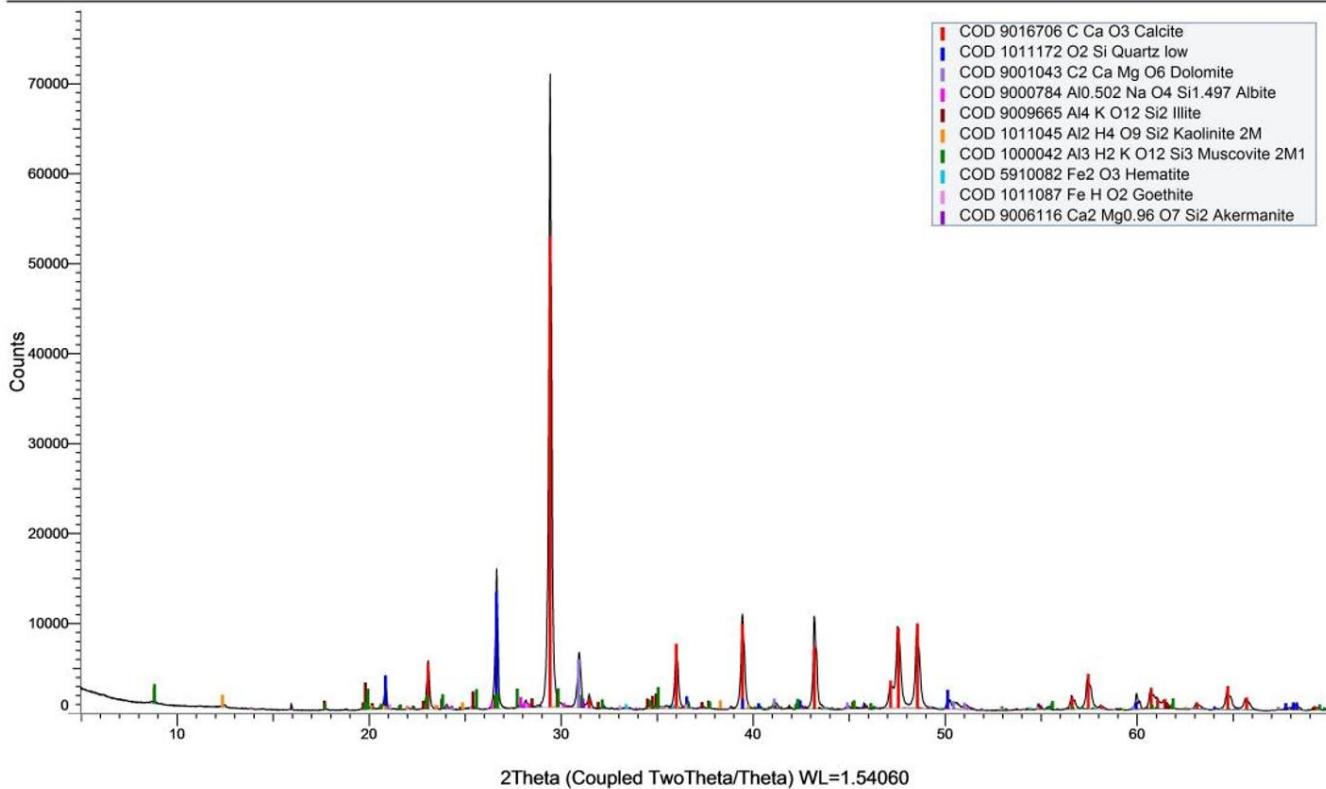
Ο καολινίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πορτοκαλί. Εξασφαλίζει ένα 2,44% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 12.5°, 20-25°, 35°, 38°, 40°, 55°, 63°.

Ο αιματίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με τυρκουάζ χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 0,36% του ολικού δείγματος. Κορυφές φαίνονται στις 24°, 33°, 36°, 41°, 49°, 54°, 63°, 64°.

Ο γκαιτίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με ροζ χρώμα. Εξασφαλίζει 1,15% του ολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 21°, 33°, 35°, 41°, 55°.

Ο ακερμανίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με μωβχρώμα. Εξασφαλίζει 0,12% του ολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 16°, 21, 24°, 29°, 31°, 36°, 45°, 52°.





Εικόνα 89 : Ακτινοδιάγραμμα XRD Φαρίνας.

Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας κατά την διαδικασία έψησης.

Φαρίνα	1350°C	1400°C	1450°C	1500°C
C <sub>3</sub> S	44,38	52,61	60,56	64,40
C <sub>3</sub> S M <sub>1</sub>	25,00	24,68	23,87	23,2
C <sub>2</sub> S_beta	22,64	15,84	10,59	8,58
C <sub>3</sub> A_cubic	3,68	3,17	2,35	1,20
C <sub>3</sub> A_orthrombic	3,81	2,97	2,35	2,60
C <sub>4</sub> AF	13,19	14,1	15,62	15,35
Portlandite	8,28	6,46	4,1	1,74
Periclase	1,62	1,52	1,07	0,48
Quartz	0,05	00,00	00,00	00,00
Arcanite	0,43	0,38	0,41	1,35
Langbeinite	0,46	0,95	0,75	0,93
Lime fCaO	0,23	0,23	0,60	1,75
Thenardite	1,23	1,66	1,60	1,65
C <sub>3</sub> S <M <sub>3 <td>19,38</td> <td>28,03</td> <td>36,69</td> <td>41,17</td> </sub>	19,38	28,03	36,69	41,17
Sum	100,0	100,00	100,00	100,00

Ο πίνακας περιγράφει τα ποσοστά των ορυκτών φάσεων μετά από την έψηση της στις 4 βασικές θερμοκρασίες (1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C).

Το ποσοστό C<sub>3</sub>S αυξάνεται καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία έψησης (κόκκινο χρώμα – 15°, 16°, 23°, 25°, 27.5°, 29.5°, 30°, 32-32.5°, 34°, 38.5-39°, 41-42°, 45.5°, 47°, 49.5-50°, 51.5°, 52°, 56-57°, 60°, 62-62.5°, 64°). Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται πτώση του M<sub>1</sub>, ενώ όσον αφορά το πολύμορφο M<sub>3</sub>, εκείνο, συνεχίζει την αυξητική του τάση. Τα M<sub>1</sub> και M<sub>3</sub> είναι πολύμορφα που είναι σταθερά σε υψηλότερες θερμοκρασίες και η παρουσία τους σε υψηλά ποσοστά μαρτυρά ένα καλύτερο πιο ποιοτικό κλίνκερ. Το ίδιο ισχύει και για την σιδηρο-αργιλική φάση – C<sub>4</sub>AF – brownmillerite μεγαλώνει καθώς μεγαλώνει και η θερμοκρασία (φούξια χρώμα – 12°, 17°, 23°, 24°, 29°, 32°, 33-34°, 36°, 38°, 41°, 43°, 47°, 48°, 49.5°, 52.5°, 55°, 56.5°, 58°, 59°, 60°, 61°). Ομοίως λειτουργεί και ο langbeinite (χρώμα πετρόλ – 21.5°, 28°, 33°).

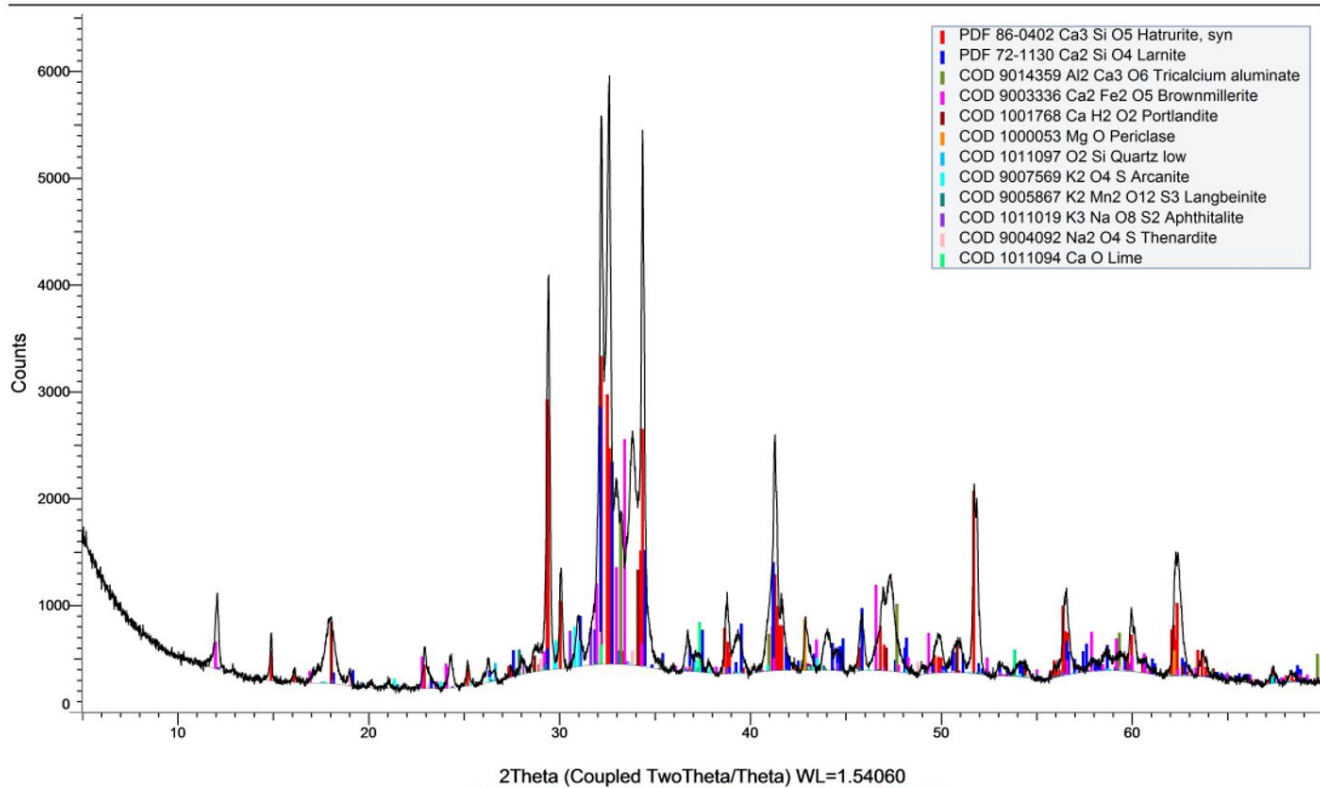
Αντιστρόφως συμβαίνει με όλες τις υπόλοιπες φάσεις σχεδόν. Όσο προχωράει η έψηση, υποχωρεί το ποσοστό της ελευθέρως ασβέστου (λαχανί χρώμα - 32°, 37°, 54°) το ίδιο συμβαίνει και με το ποσοστά του μελίτη – C<sub>2</sub>S (μπλέ χρώμα – 18°, 19°, 23.5°, 26.5°, 27.5°, 28°, 29.5°, 31°, 32-33°, 34°, 35°, 35.5°, 36.5°, 37.5°, 39-40°, 41-42°, 42.4°, 43°, 44-45°, 46°, 48°, 50-51°, 52°, 53°, 54°, 56-60°, 60.5°, 62.5°), της αργιλικής φάσης – C<sub>3</sub>A (λαδί χρώμα – 33°, 41°, 48°, 59°) του περικλάστου (μπορντό χρώμα - 27.5°, 30°, 33°, 34.3°, 38.5°, 41.5°, 42.8°, 46°, 50°, 56°,

62°, 63.5°), του αρκανίτη (τυρκουάζ χρώμα – 21.5°, 24°, 29.5-30.5°, 37°, 32°, 37°, 38°, 41°, 43°, 48°, 54°, 57°, 58°), του arphthalite (χρώμα μωβ - 24°, 30.5°, 31.5-32°, 34°, 37°, 41.5°, 44.5°, 50°, 57.5°), τον thenardite (χρώμα ροζ - 23°, 24°, 28-29°, 32°, 34°, 38°, 49°, 55°, 59.5°).

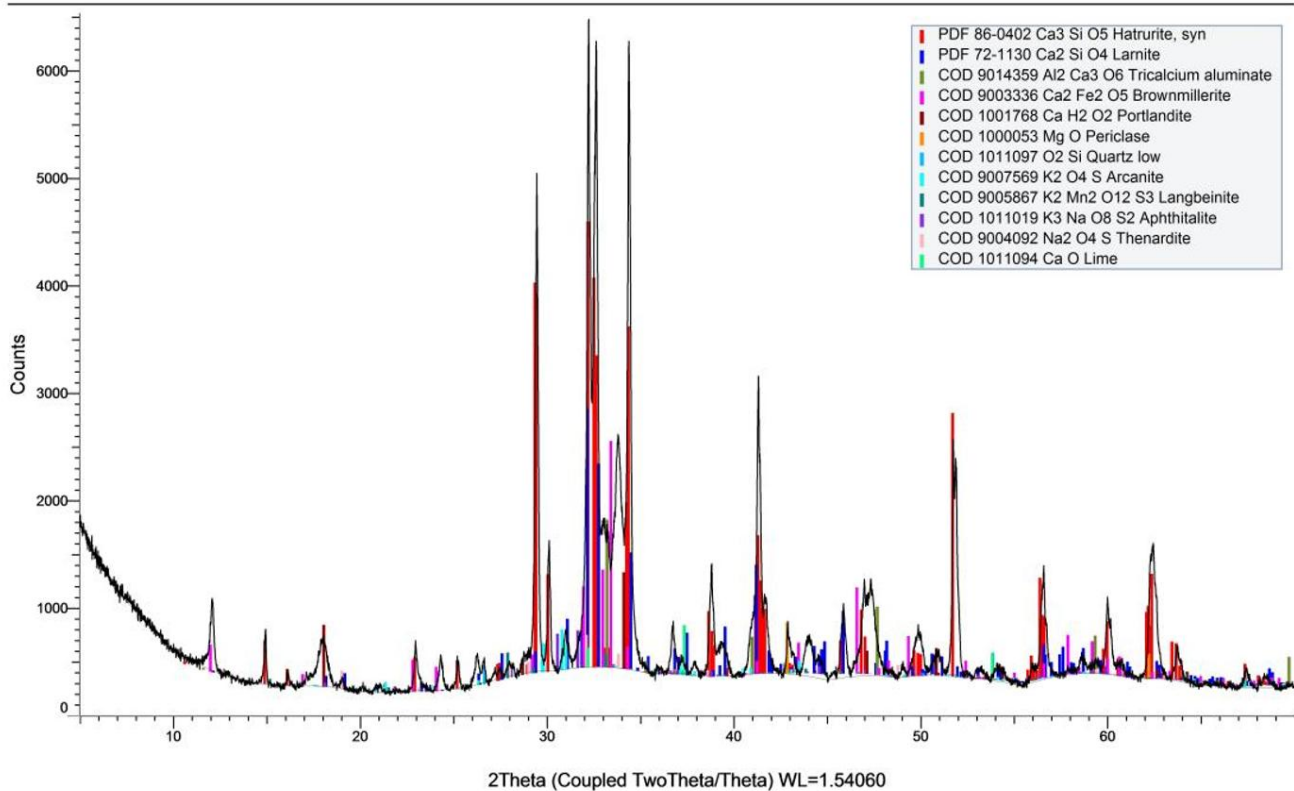
Ο πορτλανδίτης δείχνει να μειώνεται καθώς πλησιάζει στους 1500°C (καφέ χρώμα - 19°, 29°, 34°, 47°, 51°).

Στους 1500°C το ποσοστό του χαλαζία είναι μηδενικό (γαλάιο χρώμα – 26°, 37°, 46°).

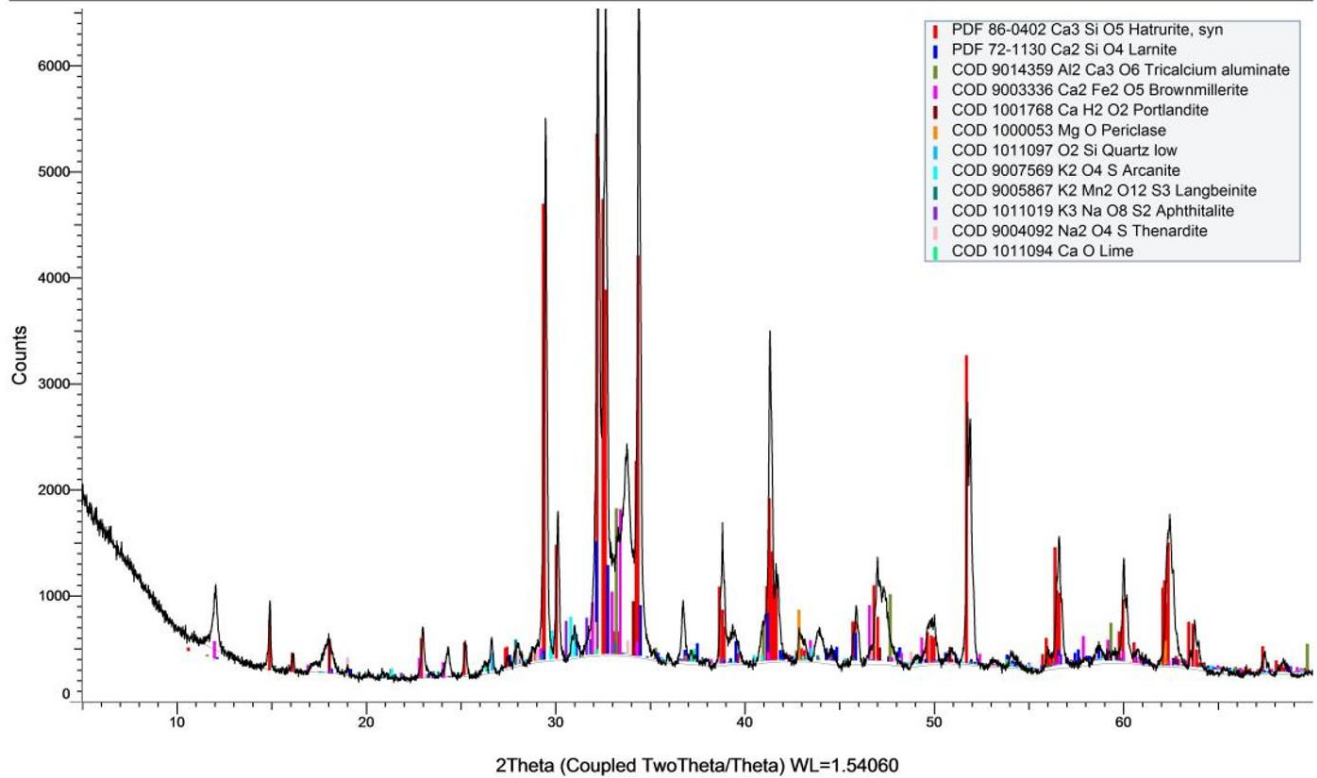
Συμπερασματικά η προσθήκη βαρύτη κατά 0,3% δείχνει να βελτιώνει την ποιότητα του κλίνκερ και να επιδρά θετικά στην φαρίνα.



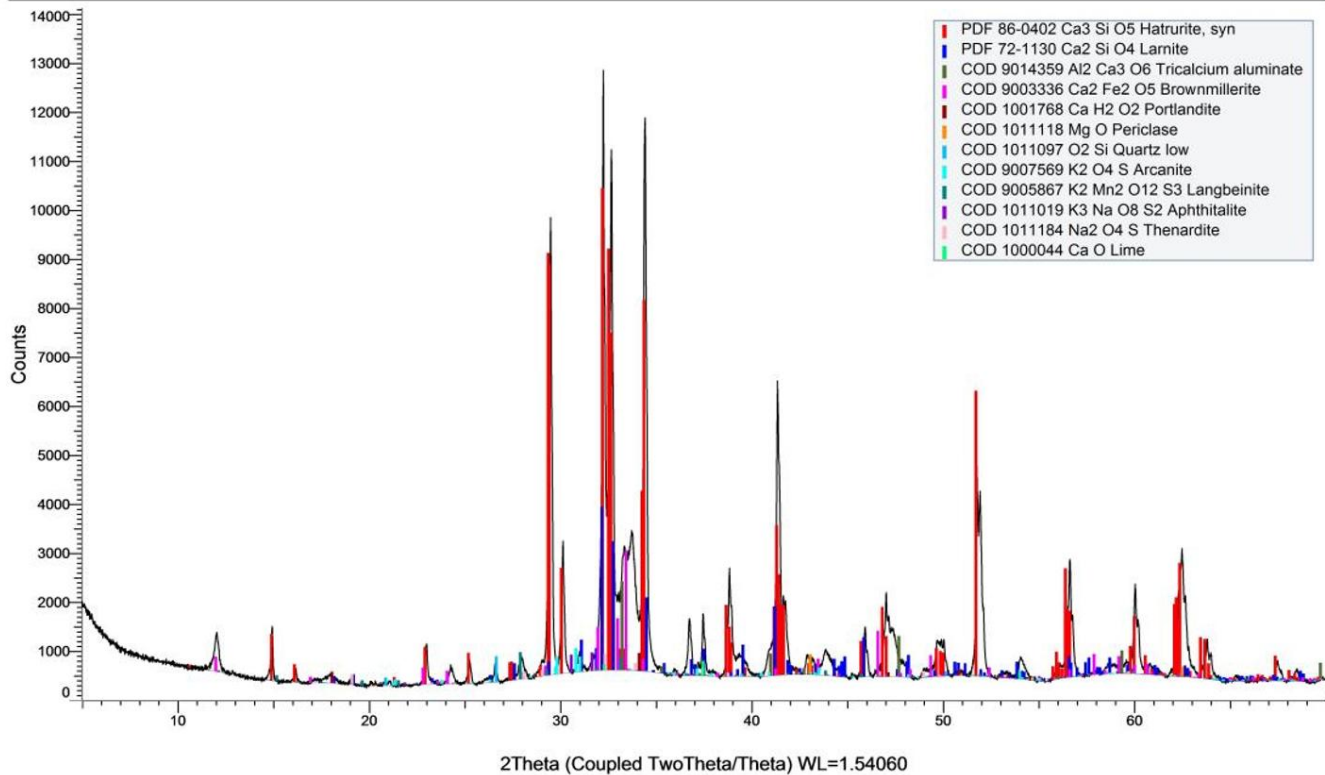
Εικόνα 90: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φαρίνα στους 1350°C.



Εικόνα 91: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φαρίνα στους 1400°C.



Εικόνα 92: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φαρίνα στους 1450°C.



Εικόνα 93: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φαρίνα στους 1500°C.

## Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτος XRD του Βαρύτη

<b>Βαρύτης – XRD Analysis</b>	
<b>Barite</b>	46,50
<b>Dolomite</b>	0,19
<b>Siderite</b>	0,26
<b>Periclase</b>	1,09
<b>Quartz</b>	39,17
<b>Alunite</b>	12,12
<b>Diopside</b>	0,52
<b>Hematite</b>	0,15
<b>Sum</b>	100,0

Ο βαρύτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με πράσινο χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 46,50% του ολικού δείγματος. Παρουσιάζει κορυφές στις μοίρες 20-21°, 23°, 25-27°, 29°, 31.5°, 33°, 36°, 38.5-40°, 41°, 43-44°, 47°, 49°, 51-53°, 55-56°, 58°, 61°, 63°, 66-67°.

Ο δολομίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα τυρκουάζ. Εξασφαλίζει ένα 0,19% του ολικού δείγματος. Παρατηρείται μια κύρια κορυφή, μικρή, στις 31°.

Ο σιδερίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πράσινο. Εξασφαλίζει ποσοστό 0,26%. Παρουσιάζει μια μικρή κορυφή στις 32°.

Το περίκλαστο παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πορτοκαλί. Εξασφαλίζει ένα 1,09% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 37°, 43°, 62°.

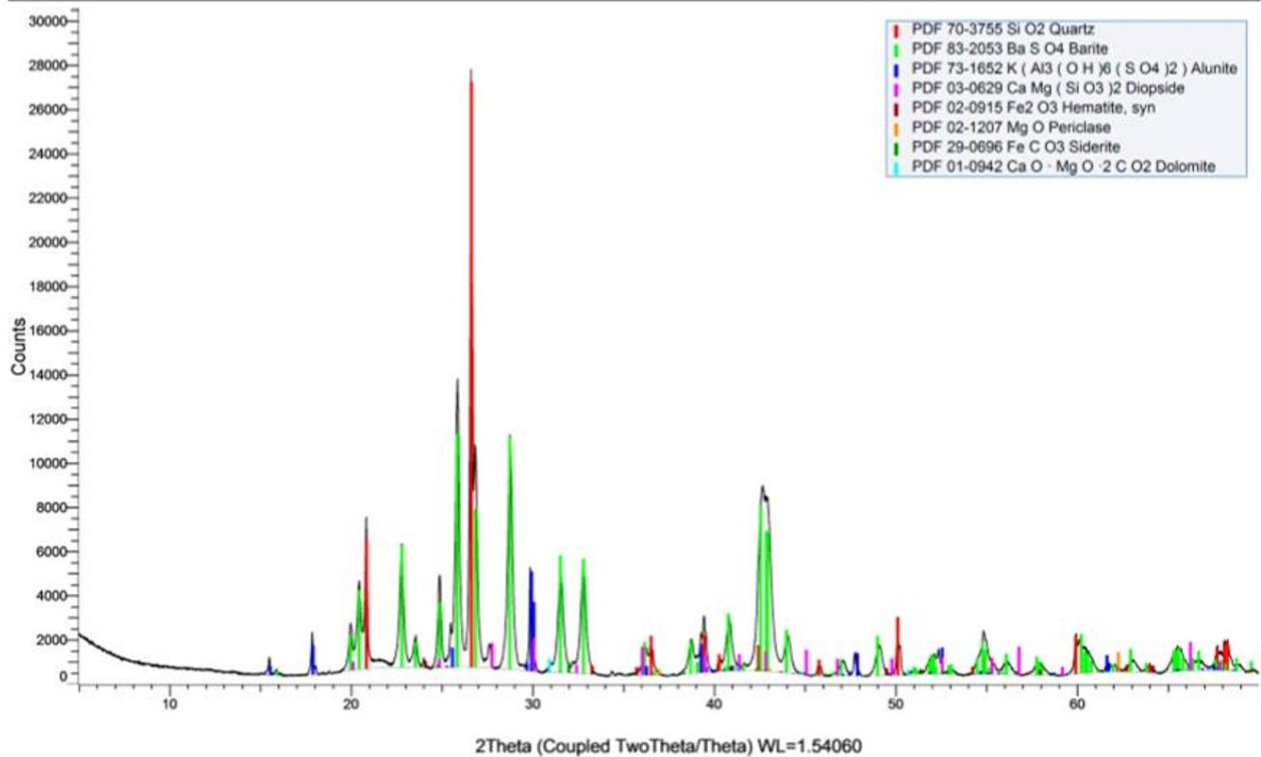
Ο χαλαζίας παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα κόκκινο. Εξασφαλίζει 39,17% του ολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 21°, 24°, 27°, 37°, 39°, 40.5°, 46°, 50°, 54°, 60°, 64°.

Ο αλουνίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με έντονο μπλε χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 12,12% του συνολικού δείγματος. Παρουσιάζει κορυφές στις 15.5°, 18°, 26°, 30°, 36°, 39°, 41°, 48°, 52.5°, 62°.

Ο διοψίδιος παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα φούξια. Εξασφαλίζει 0.52% του ολικού δείγματος. Κορυφές παρατηρούνται στις 20°, 25°, 28°, 30°, 32°, 36°, 39°, 41-43, 50°, 52°, 55°, 57°, 59°, 66°.

Ο αιματίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με μπορντό χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 0,15% του ολικού δείγματος. Κορυφές φαίνονται στις 24°, 33°, 36°, 41°, 49°, 54°, 63°, 64°.





Εικόνα 94: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη.

Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας με προσθήκης 0,3% Βαρύτη.

0,3%	Φαρίνα & Βαρύτης 1350°C	Φαρίνα & Βαρύτης 1400°C	Φαρίνα & Βαρύτης 1450°C	Φαρίνα & Βαρύτης 1500°C
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
C3S	42,51	49,38	55,79	59,88
C3S <M1>	23,59	24,85	25,38	23,91
C2S_beta	24,08	18,37	13,50	11,17
C3A_cubic	3,26	2,59	2,77	2,08
C3A_orthorhombic	3,85	3,03	3,00	3,48
C4AF	14,13	16,13	16,69	17,37
Portlandite	0,43	0,09	0,00	0,77
Periclase	1,53	1,22	1,16	0,94
Quartz	0,35	0,42	0,55	0,04
Arcanite	0,71	0,62	0,58	0,36
Langbeinite	0,24	0,25	0,32	0,40
Aphthitalite	0,12	0,00	0,00	0,00
Lime	7,24	6,44	4,11	2,48
Thenardite	1,56	1,47	1,55	1,06
C3S <M3> HKL	18,92	24,53	30,41	35,97
<b>SUM</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Ο πίνακας περιγράφει τα ποσοστά των ορυκτών φάσεων μετά από την προσθήκη 0,3% βαρύτη στην φαρίνα και μετά την έψησή του μίγματος στις 4 βασικές θερμοκρασίες (1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C).

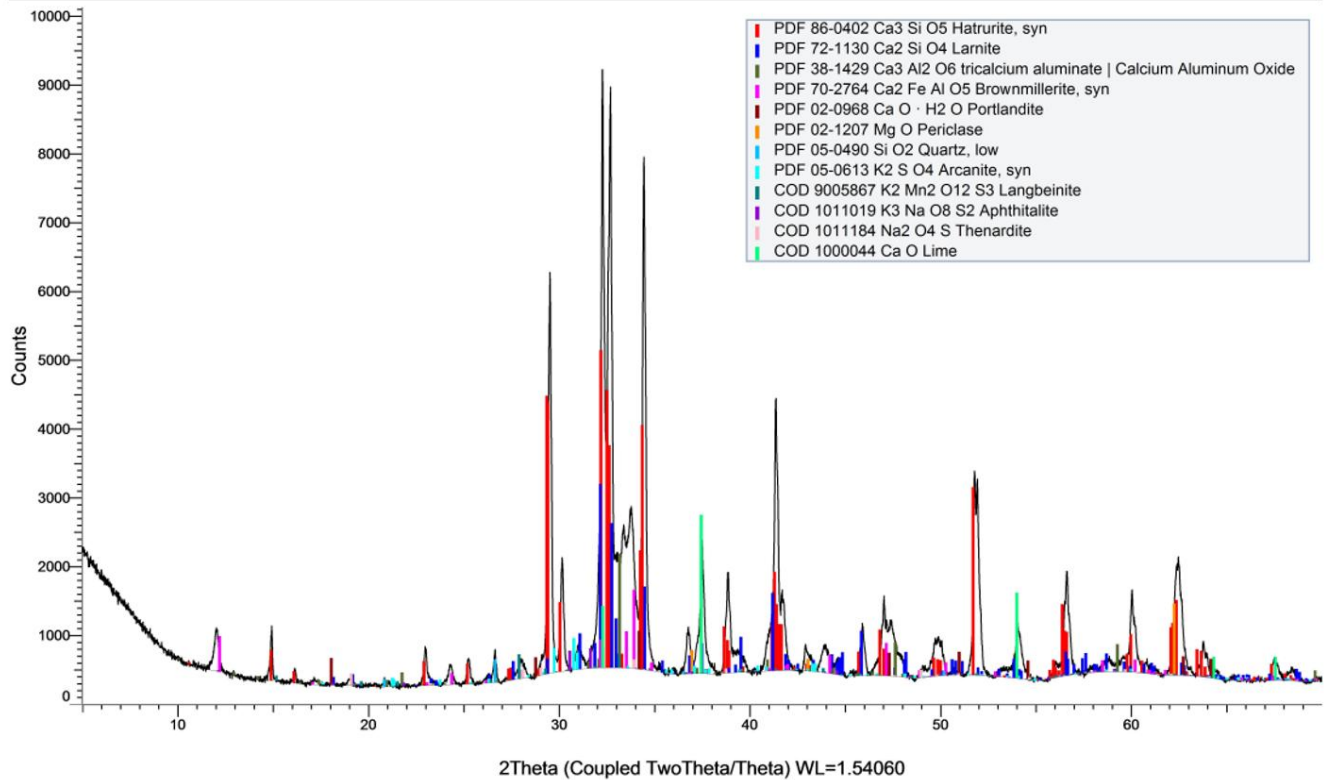
Όπως είναι φυσικό με την αύξηση της θερμοκρασίας ανεβαίνει και το ποσοστό C<sub>3</sub>S, αυτό άλλωστε φαίνεται και από τα διαγράμματα που ακολουθούν (κόκκινο χρώμα – 15°, 16°, 23°, 25°, 27.5°, 29.5°, 30°, 32-32.5°, 34°, 38.5-39°, 41-42°, 45.5°, 47°, 49.5-50°, 51.5°, 52°, 56-57°, 60°, 62-62.5°, 64°). Μέχρι τους 1450°C παρατηρείται και μια αύξηση του M<sub>1</sub>, ενώ όσον αφορά το πολύμορφο M<sub>3</sub>, εκείνο, συνεχίζει την αυξητική του τάση. Το ίδιο ισχύει και για την σιδηροαργλική φάση – C<sub>4</sub>AF – brownmillerite μεγαλώνει καθώς μεγαλώνει και η θερμοκρασία (φούξια χρώμα – 12°, 17°, 23°, 24°, 29°, 32°, 33-34°, 36°, 38°, 41°, 43°, 47°, 48°, 49.5°, 52.5°, 55°, 56.5°, 58°, 59°, 60°, 61°). Ομοίως λειτουργεί και ο langbeinite (χρώμα πετρόλ – 21.5°, 28°, 33°

Αντιστρόφως συμβαίνει με όλες τις υπόλοιπες φάσεις σχεδόν. Όσο προχωράει η έψηση, υποχωρεί το ποσοστό της ελευθέρως ασβέστου (λαχανί χρώμα - 32°, 37°, 54°) το ίδιο συμβαίνει και με το ποσοστά του μπελίτη - C<sub>2</sub>S (μπλέ χρώμα - 18°, 19°, 23.5°, 26.5°, 27.5°, 28°, 29.5°, 31°, 32-33°, 34°, 35°, 35.5°, 36.5°, 37.5°, 39-40°, 41-42°, 42.4°, 43°, 44-45°, 46°, 48°, 50-51°, 52°, 53°, 54°, 56-60°, 60.5°, 62.5°), της αργιλικής φάσης - C<sub>3</sub>A (λαδί χρώμα - 33°, 41°, 48°, 59°) του περικλάστου (μπορντό χρώμα - 27.5°, 30°, 33°, 34.3°, 38.5°, 41.5°, 42.8°, 46°, 50°, 56°, 62°, 63.5°), του αρκανίτη (τυρκουάζ χρώμα - 21.5°, 24°, 29.5-30.5°, 37°, 32°, 37°, 38°, 41°, 43°, 48°, 54°, 57°, 58°), του arphthalite (χρώμα μωβ - 24°, 30.5°, 31.5-32°, 34°, 37°, 41.5°, 44.5°, 50°, 57.5°), τον thenardite (χρώμα ροζ - 23°, 24°, 28-29°, 32°, 34°, 38°, 49°, 55°, 59.5°).

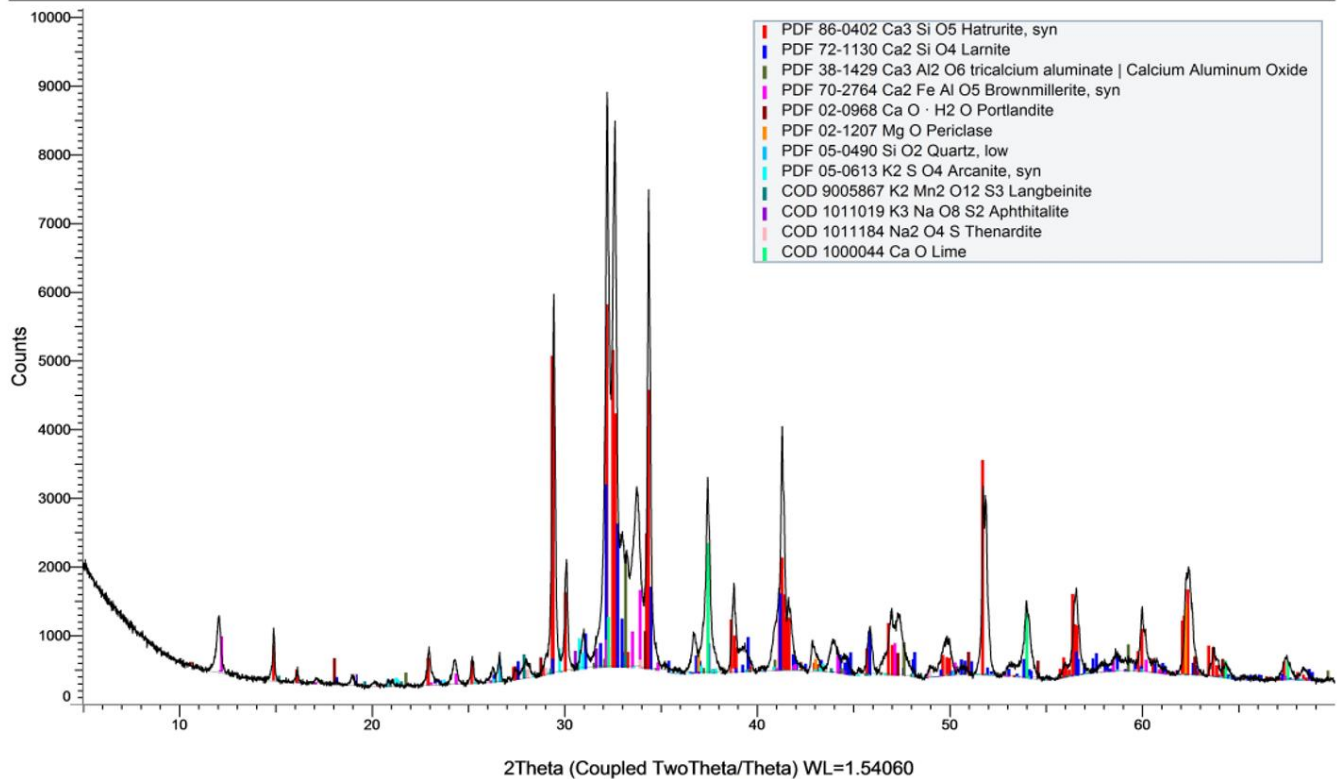
Ο πορτλανδίτης δείχνει να μειώνεται καθώς πλησιάζει στους 1500°C (καφέ χρώμα - 19°, 29°, 34°, 47°, 51°).

Στους 1500°C το ποσοστό του χαλαζία είναι μηδενικό (γαλάιο χρώμα - 26°, 37°, 46°).

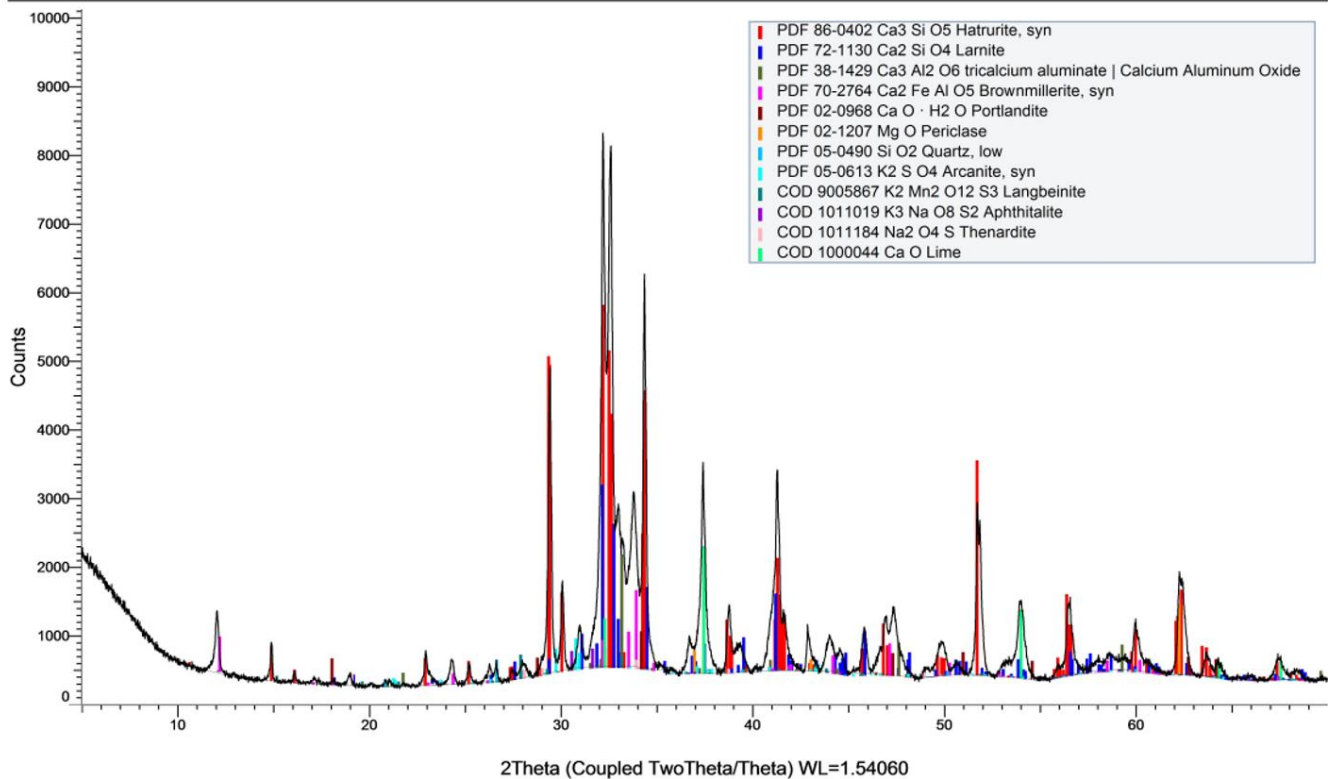
Συμπερασματικά η προσθήκη βαρύτη κατά 0,3% δείχνει να βελτιώνει την ποιότητα του κλίνκερ και να επιδρά θετικά στην φαρίνα.



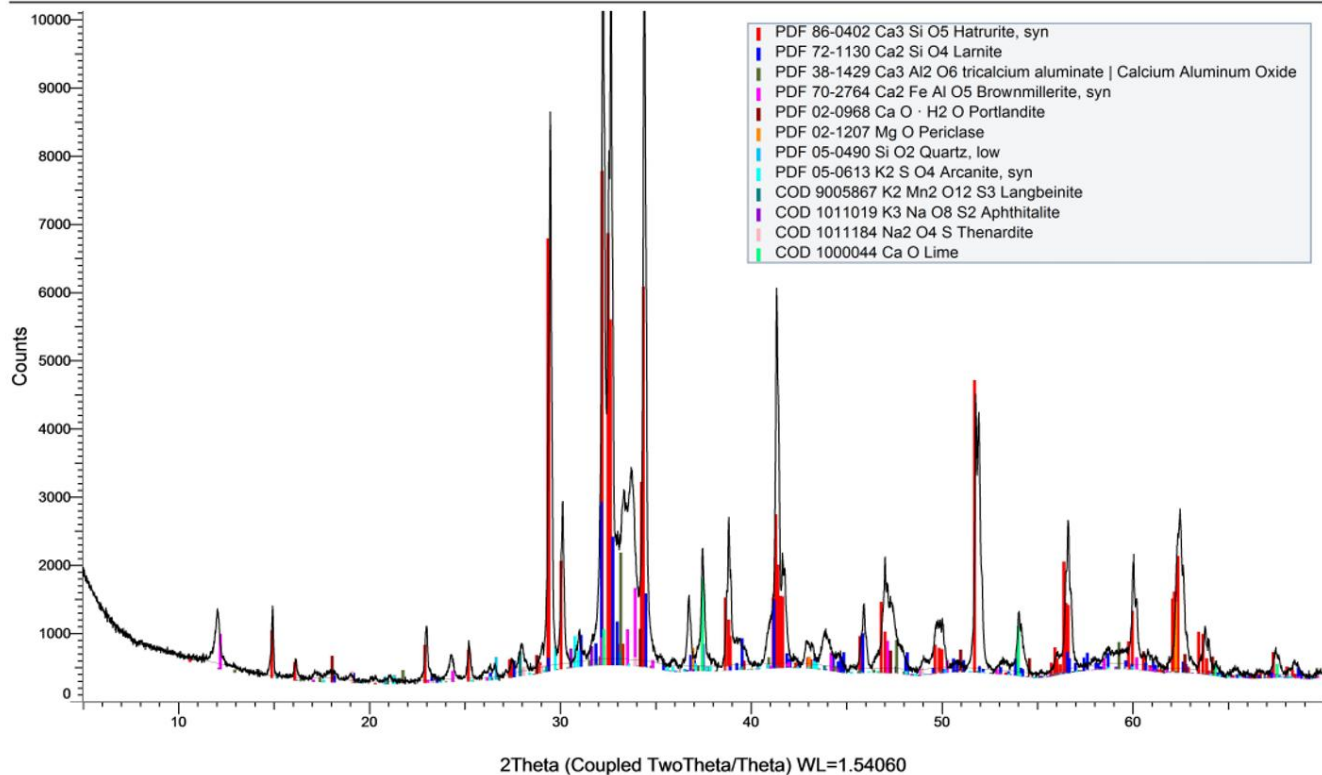
Εικόνα 95: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτης προσθήκης 0,3% στους 1350°C.



Εικόνα 96: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,3% στη φάρμα στους 1400°C.



Εικόνα 97: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,3% στη φάρμα στους 1450°C.



Εικόνα 98: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,3% στη φάρινα στους 1500°C.

Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας με προσθήκη 0,5% Βαρύτη.

0,5%	Φαρίνα & Βαρύτης 1350°C	Φαρίνα & Βαρύτης 1400°C	Φαρίνα & Βαρύτης 1450°C	Φαρίνα & Βαρύτης 1500°C
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
C3S	39,23	46,01	57,13	61,09
C3S <M1>	24,19	24,37	25,25	23,29
C2S_beta	27,46	21,08	13,72	10,33
C3A_cubic	3,55	2,75	2,60	2,37
C3A_orthorhombic	3,63	2,75	2,70	3,46
C4AF	13,55	15,98	16,20	17,19
Portlandite	0,31	0,29	0,24	0,88
Periclase	1,64	1,25	0,95	1,01
Quartz	0,13	1,26	0,40	0,04
Arcanite	0,66	0,71	0,53	0,36
Langbeinite	0,22	0,31	0,27	0,40
Aphthitalite	0,08	0,07	0,01	0,00
Lime	7,91	5,87	3,72	1,69
Thenardite	1,62	1,69	1,53	1,17
C3S <M3> HKL	15,04	21,63	31,88	37,80
<b>SUM</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

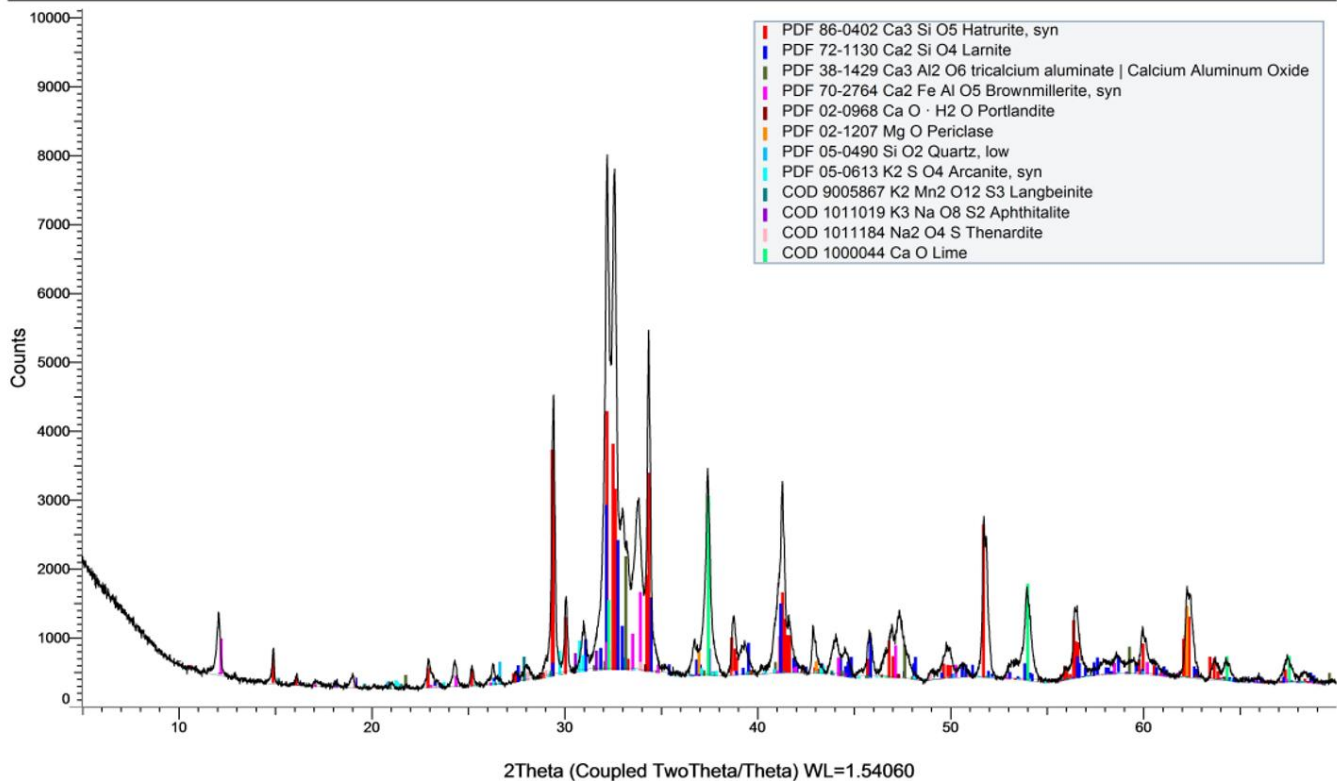
Ο πίνακας περιγράφει τα ποσοστά των ορυκτών φάσεων μετά από την προσθήκη 0,5% βαρύτη στην φαρίνα και μετά την έψησή του μίγματος στις 4 βασικές θερμοκρασίες (1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C).

Τα αποτελέσματα των ακτινοδιαγραμμάτων που αφορούσαν την προσθήκη βαρύτη κατά 0,5% στην φαρίνα σε σχέση με εκείνα που η προσθήκη ήταν 0,3% δεν παρουσίασαν αισθητές διαφορές.

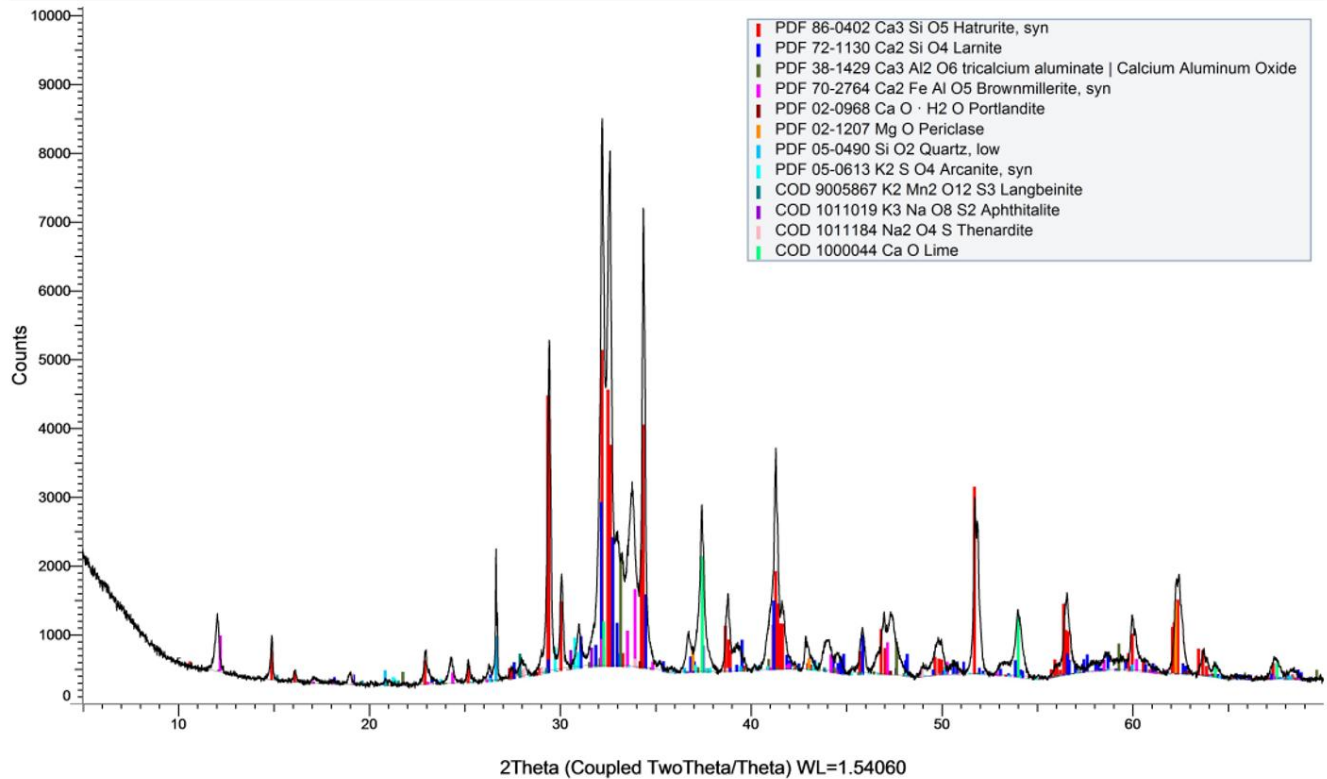
Οι διαφορές είχαν όμως θετικό πρόσημο. Τα ακτινοδιαγράμματα που αφορούσαν την προσθήκη 0,5% εμφανίζονταν με αυξημένο αλίτη σε σχέση με εκείνα που αφορούσαν την προσθήκη 0,3, ενώ και η ελευθέρα άσβεστος παρουσίασε περαιτέρω μείωση από 2,48% σε 1,69%. Μείωση φαίνεται να έχει και ο μπελίτης από 11,17% σε 10,33%.



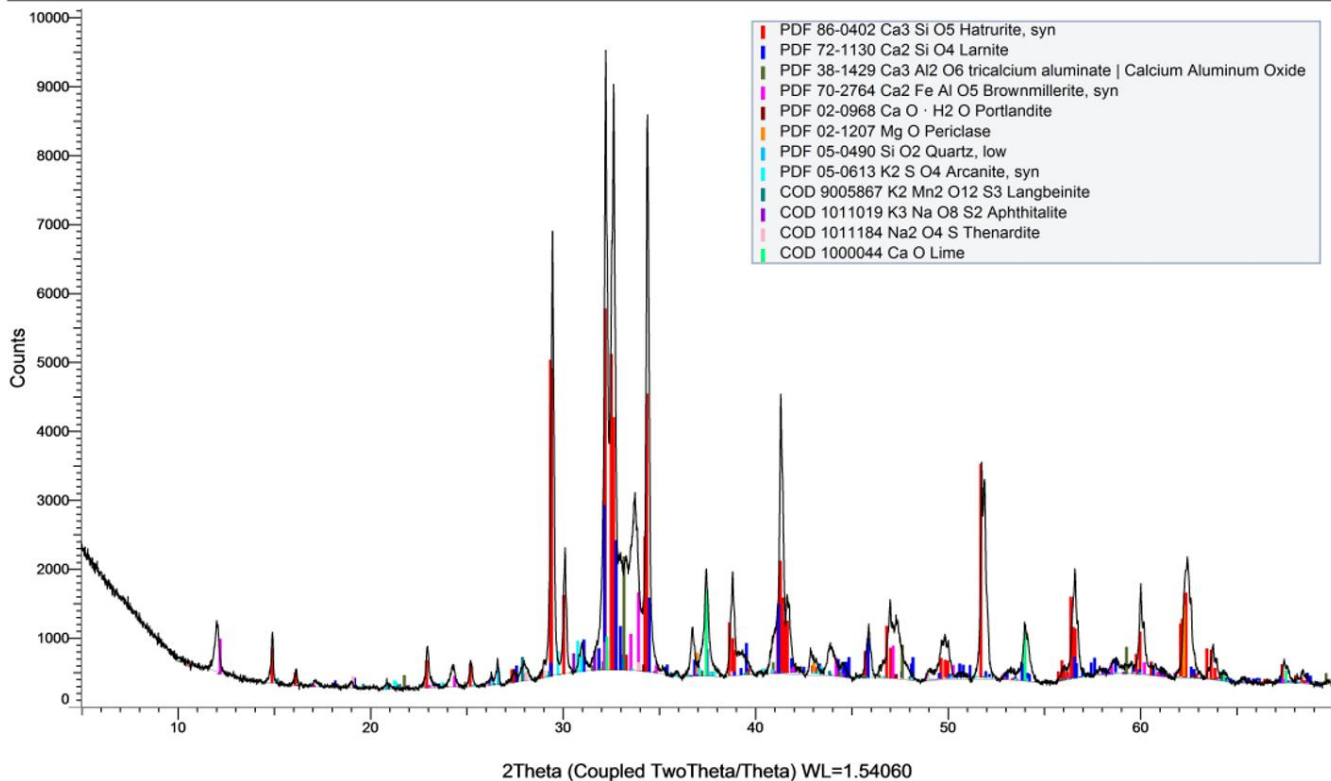




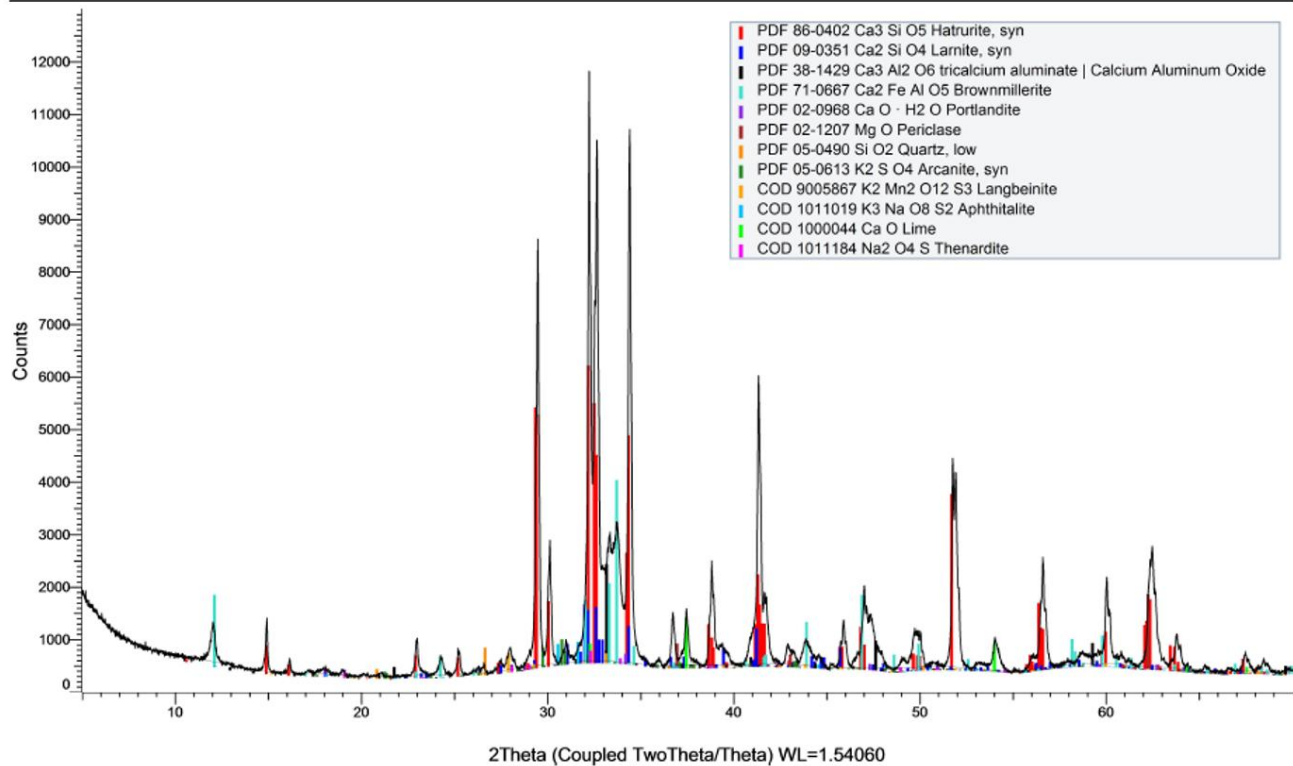
Εικόνα 996: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,5% στη φάρμα στους 1350°C.



Εικόνα 100: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,5% στη φαρίνα στους 1400°C.



Εικόνα 101: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,5% στη φάρινα στους 1450°C.



Εικόνα 102: Ακτινοδιάγραμμα XRD Βαρύτη προσθήκης 0,5% στη φάρινα στους 1500°C.

## Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD του Φθορίτη

<b>Φθορίτης – XRD Analysis</b>	
Fluorite	52,8
Calcite	19,34
Barite	13,75
Quartz	1,35
Gypsum	0,46
Muscovite	4,34
Sanidine Na 0,1	2,11
Diopside	4,29
Kaolinite	1,56
SUM	100,0

Ο φθορίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με κόκκινο χρώμα. Εξασφαλίζει το 52,80% του ολικού δείγματος. Κορυφές φαίνονται στις 28°, 47°, 56°, 69°.

Ο ασβεστίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με μπλε χρώμα. Εξασφαλίζει 19,34% του ολικού δείγματος. Κορυφές βρίσκονται στις 23°, 25°, 30°, 32°, 36°, 39°, 43°, 47°, 49°, 56,5°, 57,5°, 61°, 65°, 66°.

Ο βαρύτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με φούξια χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 13,75% του ολικού δείγματος. Παρουσιάζει κορυφές στις μοίρες 20-21°, 23°, 25-27°, 29°, 31,5°, 33°, 36°, 38.5-40°, 41°, 43-44°, 47°, 49°, 51-53°, 55-56°, 58°, 61°, 63°, 66-67°.

Ο χαλαζίας παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πράσινο. Εξασφαλίζει 1,35% του ολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 21°, 27°, 37°, 39°, 42,5°, 46°, 50°, 60°, 68°.

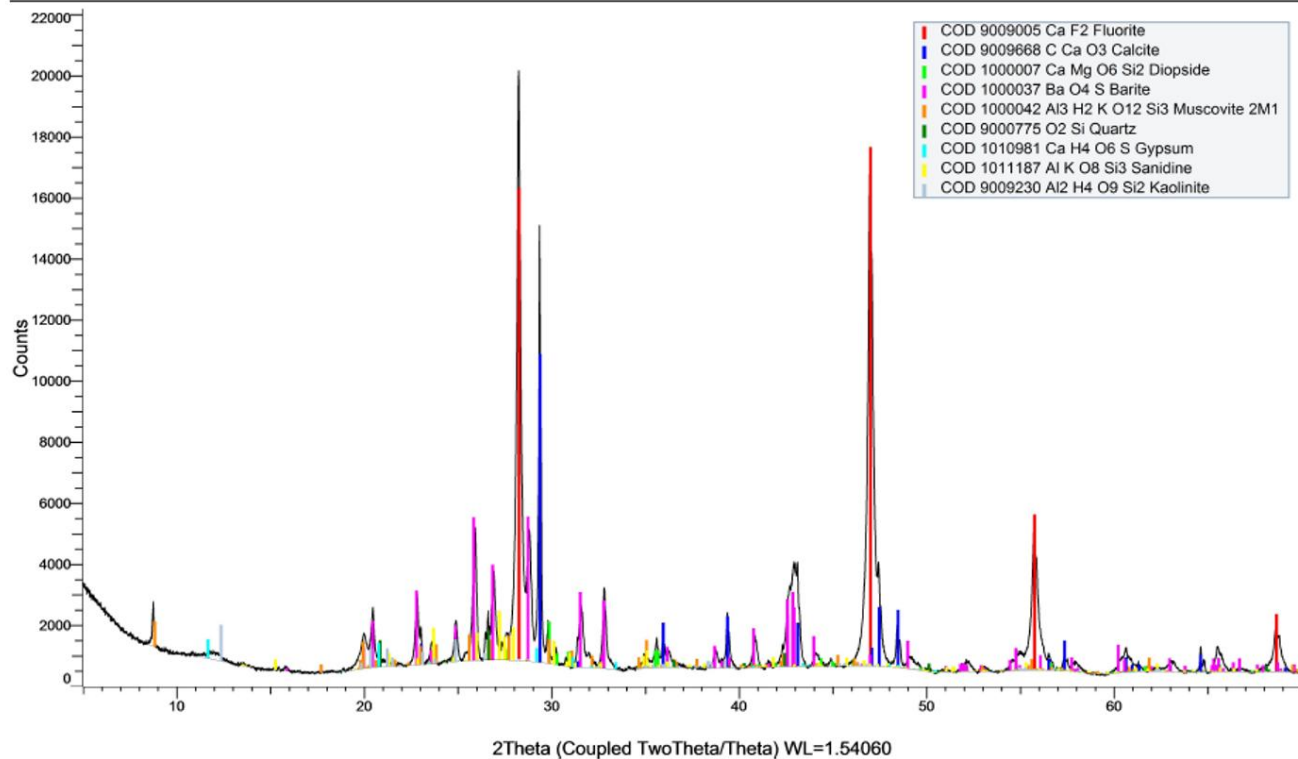
Η γύψος παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με τυρκουάζ χρώμα. Εξασφαλίζει 0,46% του συνολικού δείγματος. Υπάρχουν κορυφές στις 12°, 21°, 29°, 31°, 33,5°, 36°, 41°, 44°, 48°, 51°.

Ο μοσχοβίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πορτοκαλί. Εξασφαλίζει ένα 4,34% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 9°, 18°, 20°, 24,5°, 25,5°, 26,5°, 27°, 28°, 29,5°, 30,5°, 31,5°, 35°, 37,5°, 45°.

Το σανίδινο παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα κίτρινο. Εξασφαλίζει ένα 2,11% του συνολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 15°, 21°, 24°, 26°, 27°, 28°, 31°, 33°, 35°, 37°, 42°, 44°, 46°, 51°, 62°.

Ο διοψίδιος παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα λαχανί. Εξασφαλίζει 4,29% του ολικού δείγματος. Κορυφές παρατηρούνται στις 20°, 25°, 28°, 30°, 32°, 36°, 39°, 41-43, 50°, 52°, 55°, 57°, 59°, 66°.

Ο καολινίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα γκρί. Εξασφαλίζει 1,56% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 12.5°, 20-25°, 35°, 38°, 40°, 55°, 63°.



Εικόνα 103: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη.



Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας με προσθήκη 0,3% Φθορίτη.

0,3%	Φαρίνα & Φθορίτης 1350°C	Φαρίνα & Φθορίτης 1400°C	Φαρίνα & Φθορίτης 1450°C	Φαρίνα & Φθορίτης 1500°C
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
C3S	<b>41,30</b>	<b>58,13</b>	<b>59,20</b>	<b>60,97</b>
C3S <M1>	20,87	25,33	23,41	32,34
C2S_beta	26,52	13,80	11,53	9,41
C3A_cubic	2,87	2,15	1,91	1,95
C3A_orthorhombic	2,87	2,06	2,50	2,84
C4AF	14,73	16,62	17,99	19,74
Portlandite	0,96	0,55	0,19	0,65
Periclase	1,47	1,15	0,94	1,26
Quartz	0,20	0,29	0,47	0,00
Arcanite	0,52	0,47	0,48	0,42
Langbeinite	0,32	0,16	0,26	0,30
Aphthitalite	0,03	0,00	0,00	0,03
Lime	6,76	3,48	3,24	1,36
Thenardite	1,47	1,15	1,31	1,08
C3S <M3> HKL	20,43	32,81	35,79	28,63
<b>SUM</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Σε σχέση με την προσθήκη 0,3% που είχε πραγματοποιηθεί στον βαρύτη, η προσθήκη 0,3% φθορίτη φαίνεται να λειτουργεί πιο ευνοητικά, αφού το ποσοστό C<sub>3</sub>S παρουσιάζει αύξηση κατά 1,09% (κόκκινο χρώμα – 15°, 16°, 23°, 25°, 27.5°, 29.5°, 30°, 32-32.5°, 34 °, 38.5-39°, 41-42°, 45.5°, 47°, 49.5-50°, 51.5°, 52°, 56-57°, 60°, 62-62.5°, 64°). Το ποσοστό του πολυμόρφου M<sub>1</sub> συνεχίζει να μεγαλώνει καθόλη την διάρκεια της έψησης σε αντίθεση με την αντίστοιχη προσθήκη βαρύτη όπου πριν φτάσει τους 1500°C, το ποσοστό M<sub>1</sub> ελαττώνεται. Αυτή η αντίδραση διακρίνεται στα ποσοστά M<sub>3</sub>.

Η σιδηρο-αργλική φάση – C<sub>4</sub>AF – brownmillerite αυξάνει το ποσοστό της κατά 2,37% (φούξια χρώμα – 12°, 17°, 23°, 24°, 29°, 32°, 33-34°, 36°, 38°, 41°, 43°, 47°, 48°, 49.5°, 52.5°, 55°, 56.5°, 58°, 59°, 60°, 61°) . Ο langbeinite παρουσιάζεται κατά 0,10 μικρότερος (χρώμα πετρόλ – 21.5°, 28°, 33°).

Η προσθήκη φθορίτη λειτουργεί πιο δραστικά από τον βαρύτη ειδικότερα όσον αφορά την ελευθέρα άσβεστο αφού υπάρχει διαφορά της τάξης του 1,12% (λαχανί χρώμα - 32°, 37°, 54°) το ίδιο συμβαίνει και με το ποσοστά του μπελίτη – C<sub>2</sub>S, μείωση κατά 1,69% (μπλέ χρώμα – 18°, 19°, 23.5°, 26.5°, 27.5°, 28°, 29.5°, 31°, 32-33°, 34°, 35°, 35.5°, 36.5°, 37.5°, 39-40°, 41-42°, 42.4°, 43°, 44-45°, 46°, 48°, 50-51°, 52°, 53°, 54°, 56-60°, 60.5°, 62.5°).

Το ίδιο ισχύει και για την αργλική φάση –  $C_3A$  (λαδί χρώμα – 33°, 41°, 48°, 59°). Το περικόλαστο εμφανίζεται αυξημένο σε σχέση με το περικόλαστο του βαρύτη 0,3%, κατά 0,32% (μπορντό χρώμα - 27.5°, 30°, 33°, 34.3°, 38.5°, 41.5°, 42.8°, 46°, 50°, 56°, 62°, 63.5°).

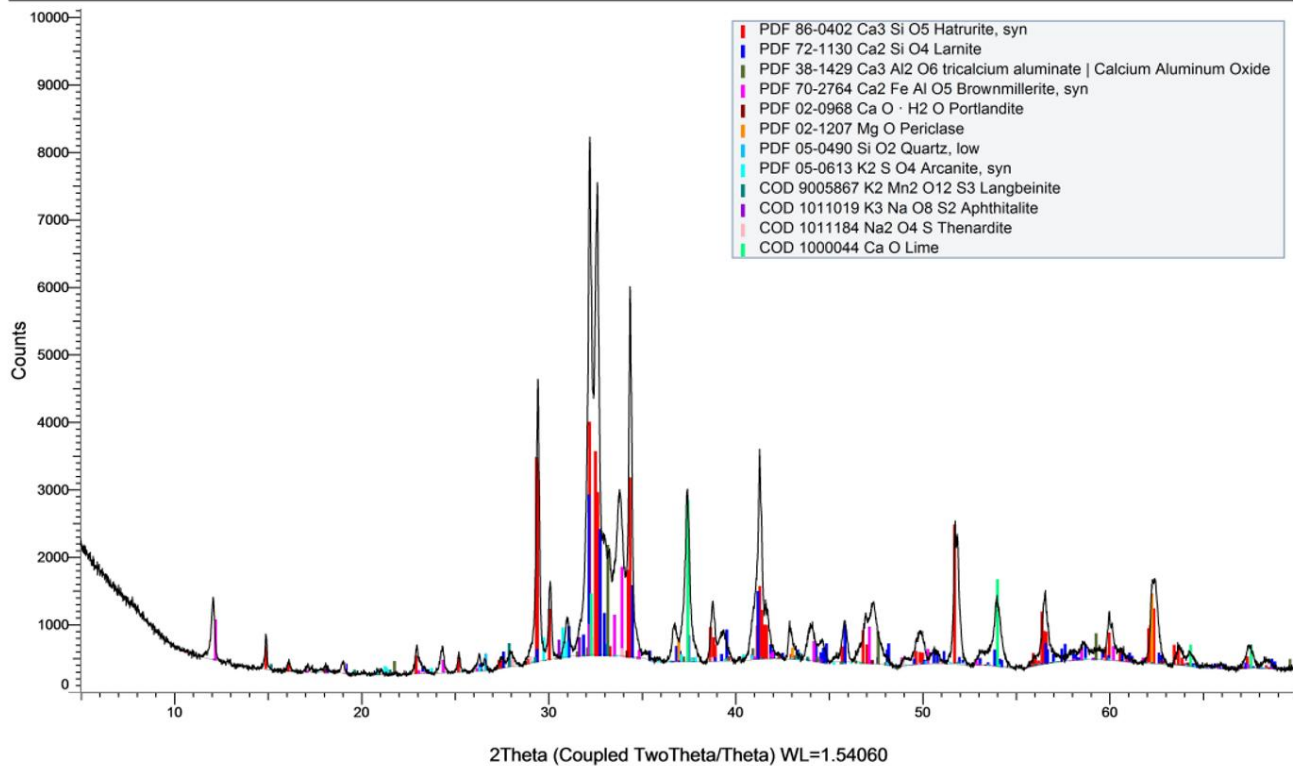
Ο αρκανίτης εντοπίζεται με τυρκουάζ χρώμα ( 21.5°, 24°, 29.5-30.5°, 37°, 32°, 37°, 38°, 41°, 43°, 48°, 54°, 57°, 58°), ο arphthalite με έντονο μωβ (24°, 30.5°, 31.5-32°, 34°, 37°, 41.5°, 44.5°, 50°, 57.5°), και ο thenardite με ροζ (23°, 24°, 28-29°, 32°, 34°, 38°, 49°, 55°, 59.5°).

Και εδώ ο πορτλανδίτης δείχνει να μειώνεται, τουλάχιστον μέχρι τους 1450°C, αλλά πάλι στους 1500°C σημειώνει το μεγαλύτερο ποσοστό του σε σύγκριση με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες (καφέ χρώμα - 19°, 29°, 34°, 47°, 51°).

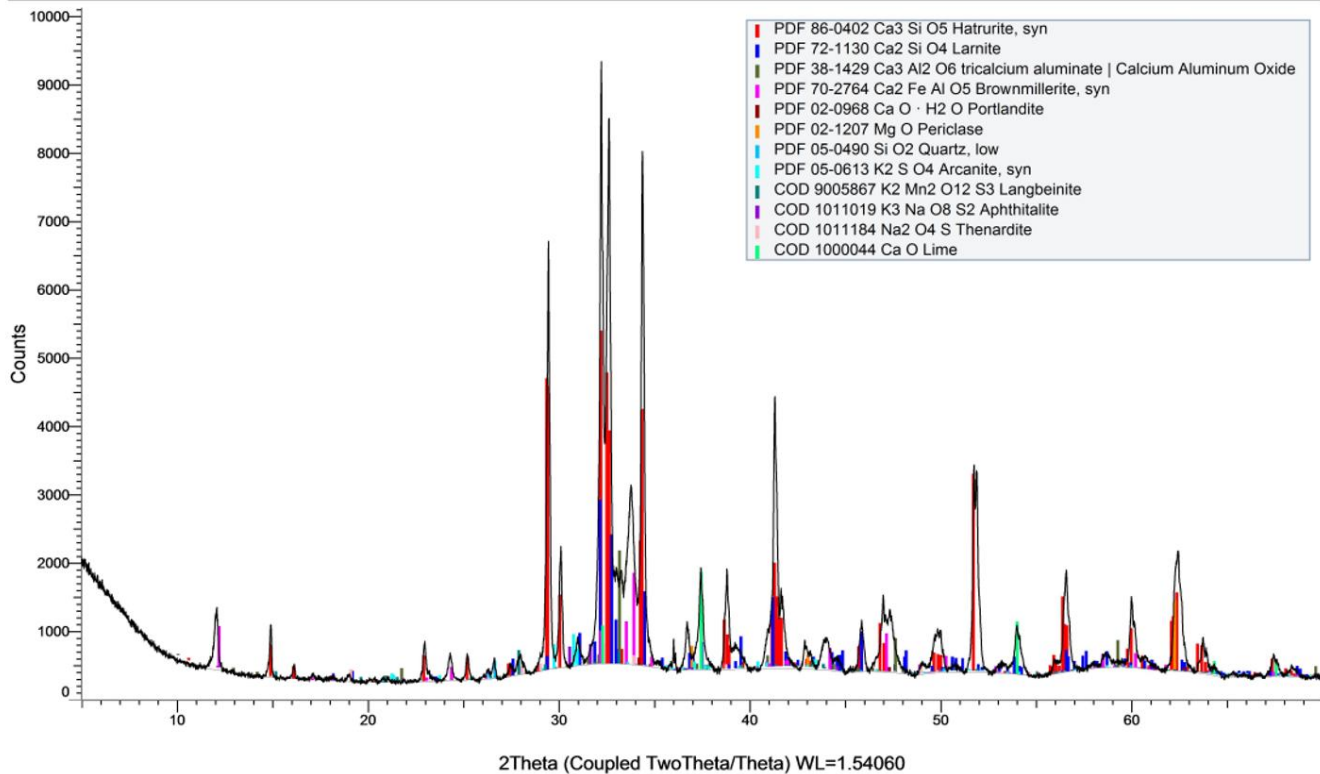
Και εδώ ο χαλαζίας καθώς συνεχίζεται η έψηση μηδενίζει το ποσοστό (γαλάιο χρώμα – 26°, 37°, 46°).

Συμπερασματικά η προσθήκη φθορίτη 0,3% είναι πιο δραστική και φέρνει πιο θετικά αποτελέσματα στο κλίνκερ και στην ποιότητά του από ότι η προσθήκη βαρύτη κατά 0,3%. Οπότε είναι προτιμότερη η προσθήκη φθορίτη αντί για βαρύτη.

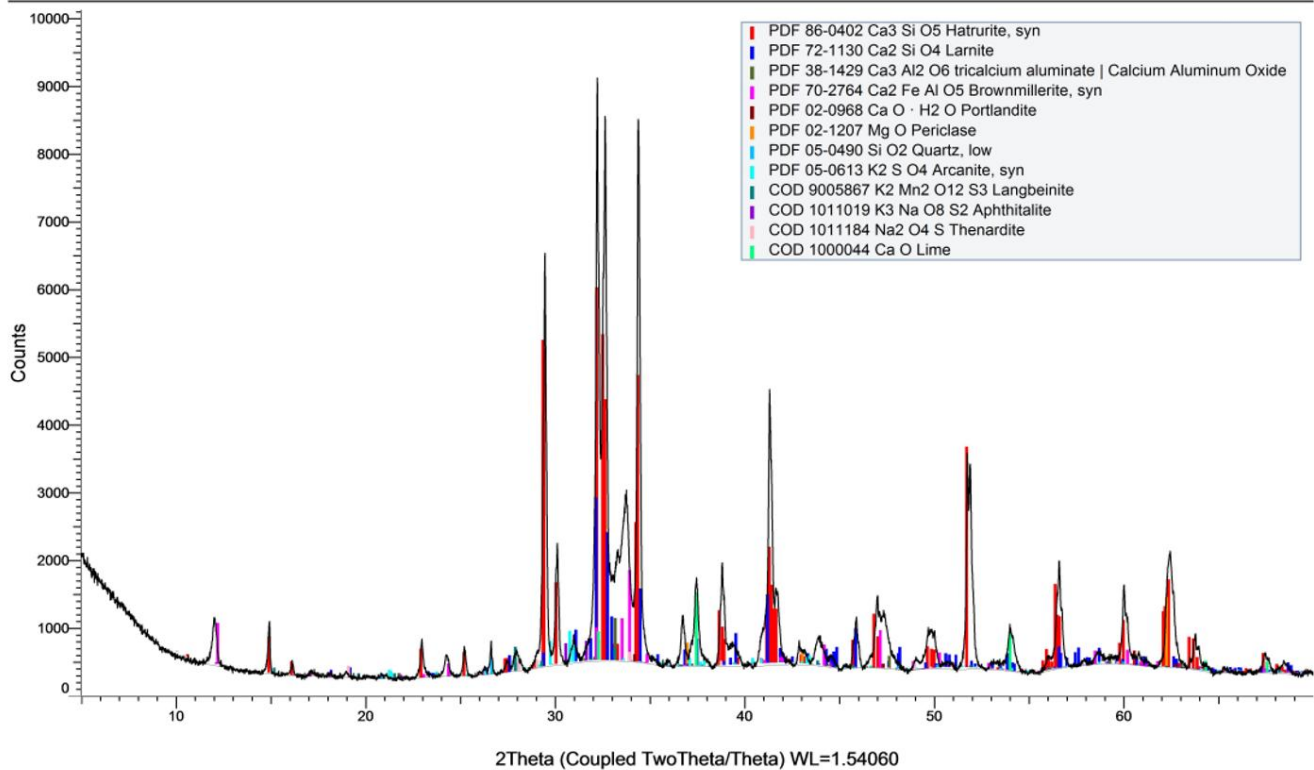




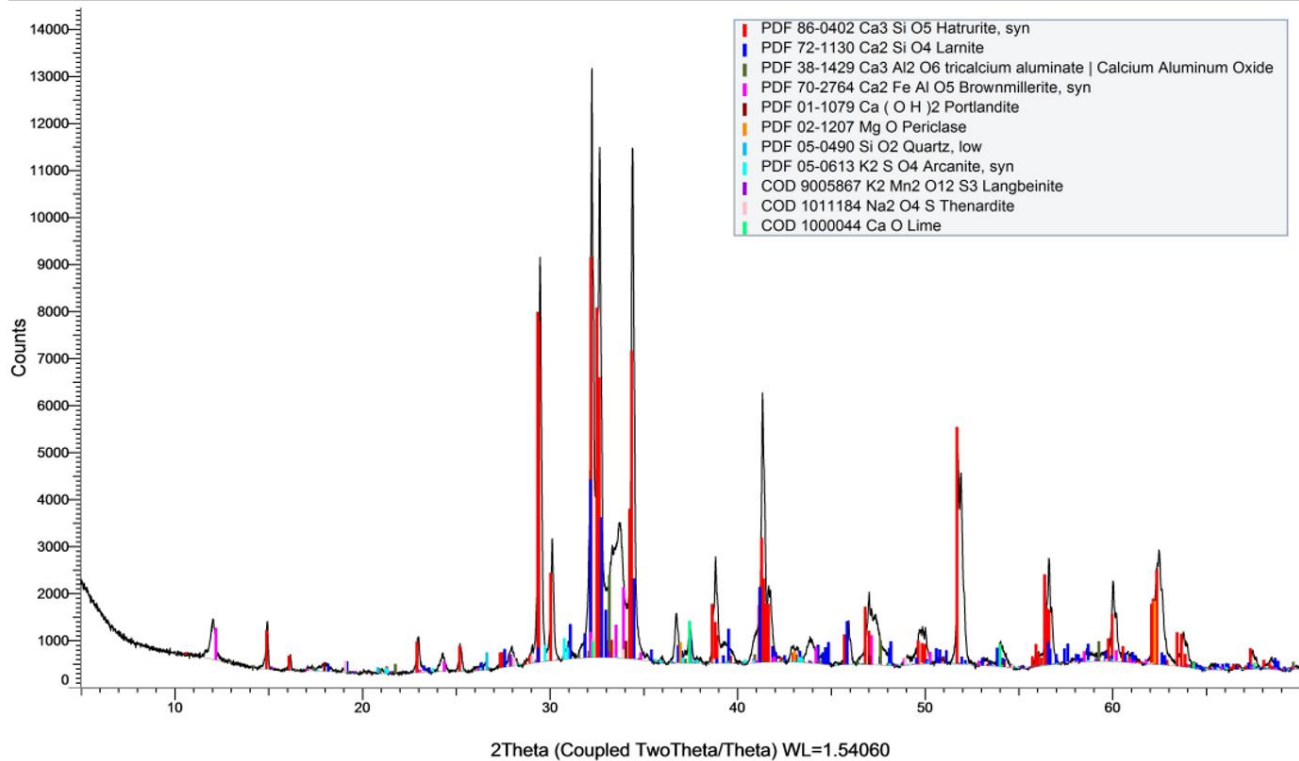
Εικόνα 1047: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη προσθήκης 0,3% στην φαρίνα στους 1350°C.



Εικόνα 105: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθοριτή προσθήκης 0,3% στην φάρινα στους 1400°C.



Εικόνα 106: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθοριτή προσθήκης 0,3% στην αρίνα στους 1450°C.



Εικόνα 107: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη προσθήκης 0,3% στην φαρίνα στους 1500°C

Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας με προσθήκη 0,5% Φθορίτη.

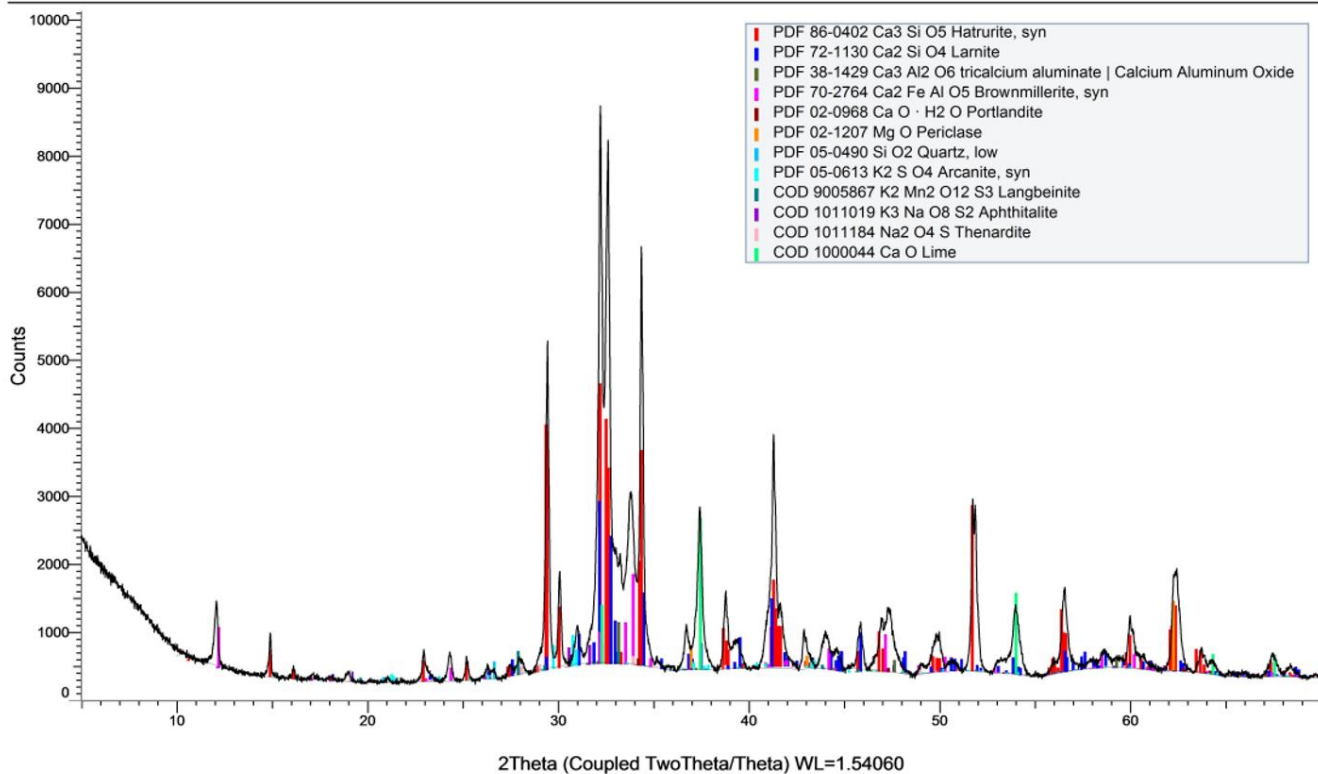
0,5%	Φαρίνα & Φθορίτης 1350°C	Φαρίνα & Φθορίτης 1400°C	Φαρίνα & Φθορίτης 1450°C	Φαρίνα & Φθορίτης 1500°C
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
<b>C3S</b>	<b>46,30</b>	<b>59,70</b>	<b>54,76</b>	<b>62,91</b>
C3S <M1>	22,00	24,67	24,96	25,20
C2S_beta	23,47	11,77	16,09	9,49
C3A_cubic	2,76	2,45	2,32	1,92
C3A_orthorhombic	2,65	2,72	2,30	2,84
C4AF	14,16	16,24	15,37	17,98
Portlandite	0,68	0,15	0,61	0,71
Periclase	1,48	0,93	1,10	0,88
Quartz	0,17	0,59	0,56	0,04
Arcanite	0,56	0,62	0,45	0,46
Langbeinite	0,18	0,25	0,26	0,41
Aphthitalite	0,12	0,02	0,00	0,00
Lime	6,04	3,15	4,64	1,23
Thenardite	1,44	1,42	1,55	1,15
C3S <M3> HKL	24,30	35,03	29,80	37,70
<b>SUM</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Ενώ τα ποσοστά C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A δεν παρουσιάζουν αισθητή διαφορά με την προσθήκη 0,3% φθορίτη, οι αξιοσημείωτες μεταβολές εντοπίζονται στις φάσεις C<sub>3</sub>S όπου η φάση του αλίτη έχει αυξηθεί κατά 1,94%, με επικράτηση του πολύμορφου M<sub>3</sub> αντί του M<sub>1</sub>. Μικρή μείωση εντοπίζεται και στην ελευθέρα άσβεστο. Επίσης η σιδηρο-αργλική φάση, C<sub>4</sub>AF μειώνεται κατά 1,76%.

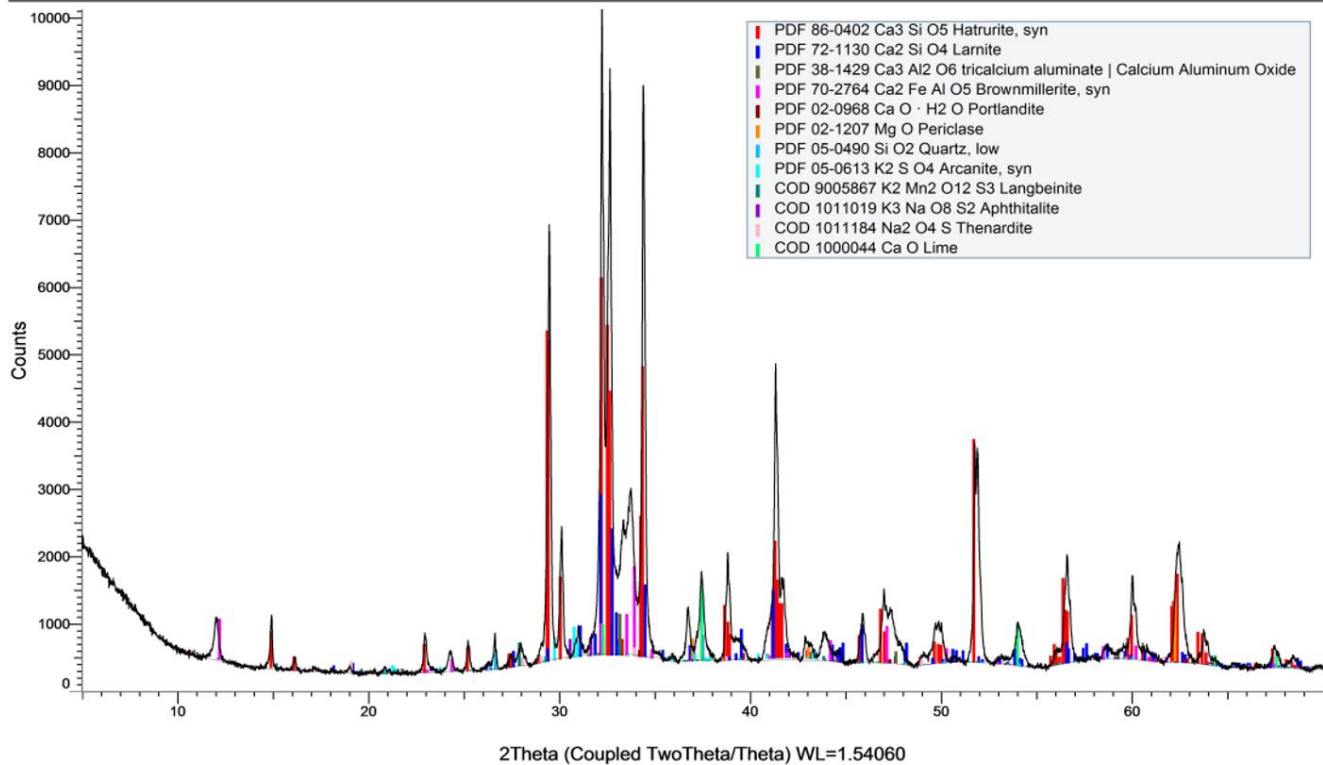
Σε σχέση τώρα με την προσθήκη βαρύτη σε ίδιο ποσοστό, ο φθορίτης πάλι φαίνεται να έχει πάλι την καλύτερη επίδραση. Ο αλίτης είναι μεγαλύτερος με προσθήκη φθορίτη, το M<sub>3</sub> φαίνεται να παραμένει ίδιο, ενώ την ουσιαστική αύξηση την προκαλεί το M<sub>1</sub> πολύμορφο. Η ελευθέρα άσβεστος φαίνεται να έχει φτάσει σε χαμηλότερα επίπεδα με τον φθορίτη έναντι του βαρύτη. Ο μπελίτης είναι εμφανώς χαμηλότερος και το ίδιο συμβαίνει και με την αργλική φάση. Η σιδηρο-αργλική φάση έχει υποστεί ελαφριά αύξηση.



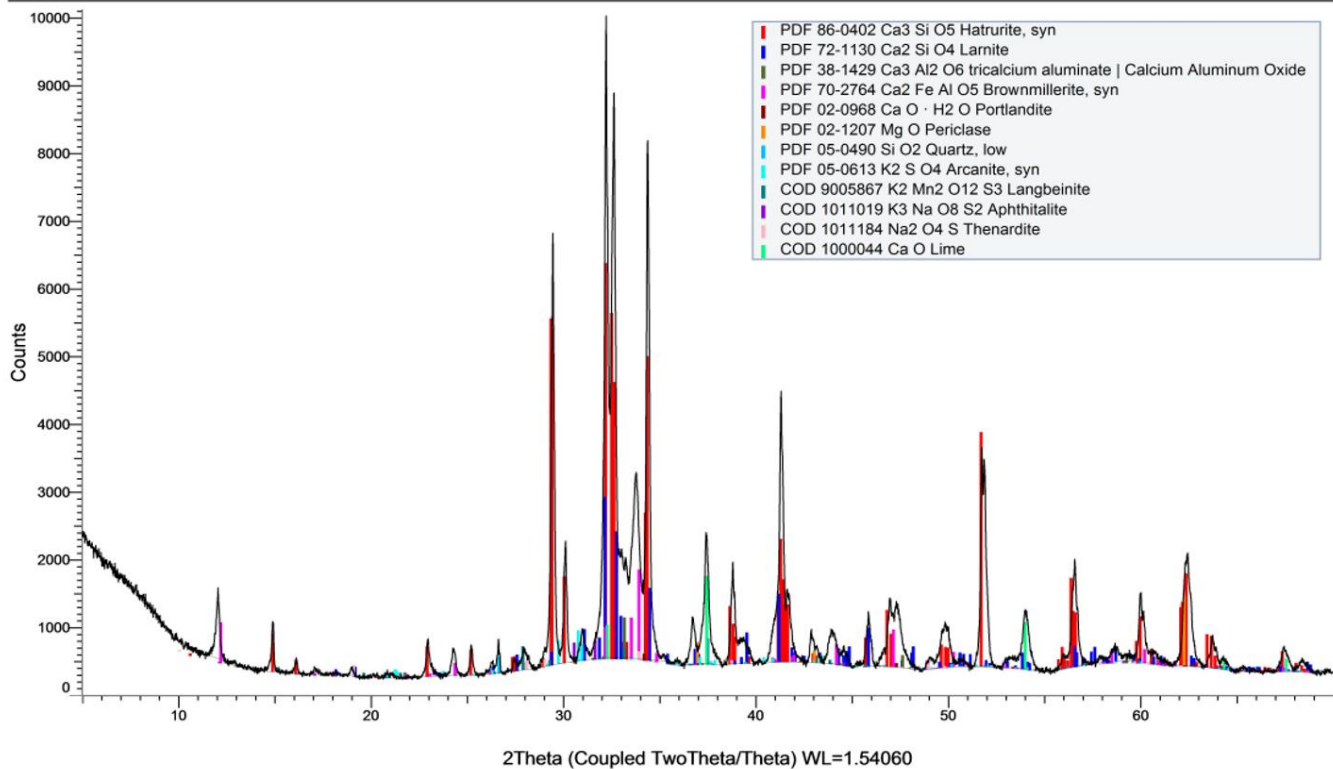




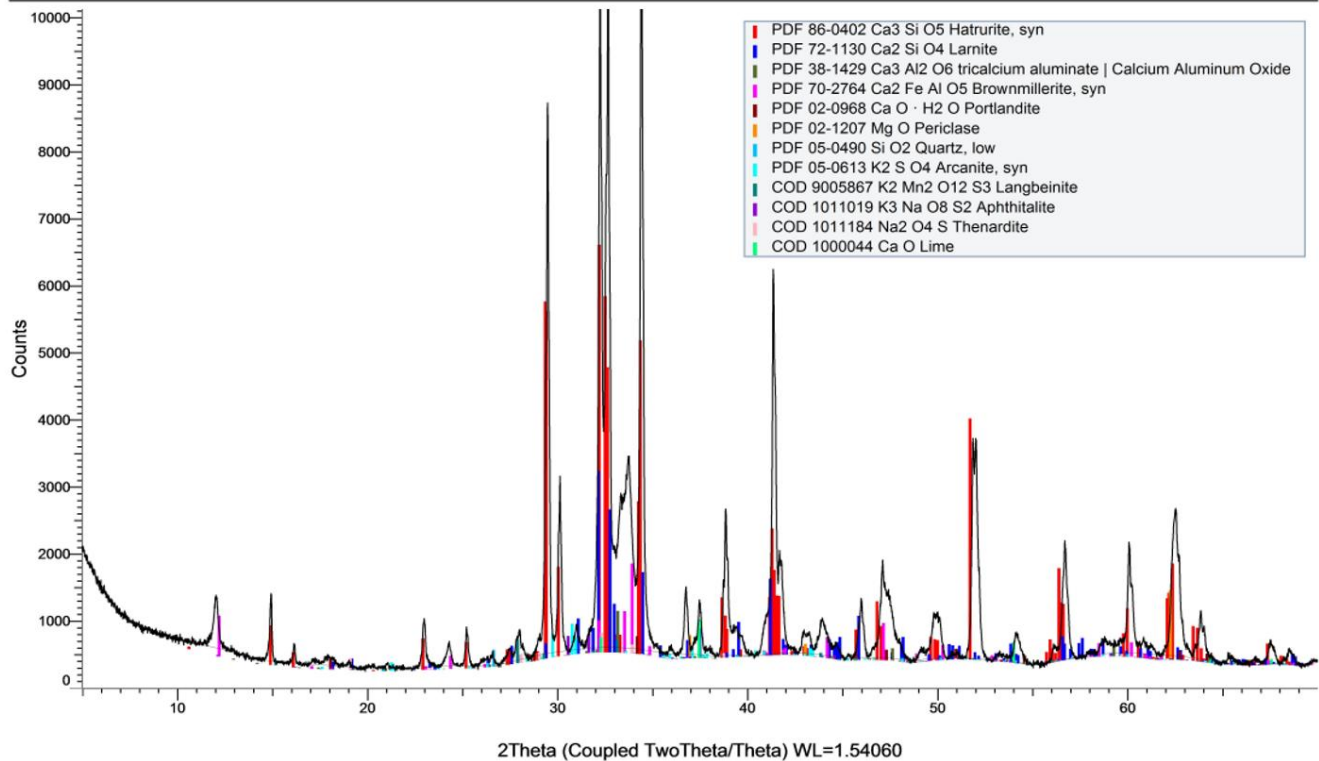
Εικόνα 108: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη προσθήκης 0,5% στην φαρίνα στους 1350°C.



Εικόνα 109: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη προσθήκης 0,5% στην φαρίνα στους 1400°C.



Εικόνα 110: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη προσθήκης 0,5% στην φαρίνα στους 1450°C.



Εικόνα 111: Ακτινοδιάγραμμα XRD Φθορίτη προσθήκης 0,5% στην φάρινα στους 1500°C.

## Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD του Κρυολίθου

<b>Κρυόλιθος – XRD Analysis</b>	
Villiaumite	17,14
Cryolite	33,3
Gibbsite	4,3
Quartz	24,31
Muscovite 2M1	9,57
Tobermorite	0,03
Anhydrite	1,32
Fluorite	3,56
Dolomite	1,44
Maghemite	1,66
Grossular	3,39
Sum	100,0

Ο villiaumite παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με φούξια χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 17,14% του ολικού δείγματος. Παρουσιάζει κορυφές στις μοίρες 39°, 56°.

Ο κρυόλιθος παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα κόκκινο. Εξασφαλίζει ένα 33,3% του ολικού δείγματος. Κορυφές βρίσκονται στις 19°, 20°, 23°, 32.5-33°, 36°, 37°, 38-38.5°, 40-42°, 47°, 48°, 52.5-53.5°, 57.5°.

Ο γκιμπσίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα μπλέ. Εξασφαλίζει ποσοστό 4,30%. Παρουσιάζει κορυφές στις 18°, 20.5°, 37.5°, 51°.

Ο χαλαζίας παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα λαχανί. Εξασφαλίζει 24,31% του ολικού δείγματος. Κορυφές διακρίνονται στις 21°, 27°, 37°, 39°, 42.5°, 46°, 50°, 60°, 68°.

Ο μοσχοβίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα μπορντό-καφέ. Εξασφαλίζει ένα 9,57% του ολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 9°, 18°, 20°, 24,5°, 25.5°, 26.5°, 27°, 28°, 29.5°, 30.5°, 31.5°, 35°, 37.5°, 45°.

Ο tobermorite παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με τυρκουάζ χρώμα. Εξασφαλίζει ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 0,03% του συνολικού δείγματος. Παρουσιάζει κορυφές στις 7.8°, 16°, 29°, 30°, 32°, 40°, 42.5°, 43.5°, 45°, 50°, 55°.

Ο ανυδρίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με χρώμα πορτοκαλί. Εξασφαλίζει 1.32% του ολικού δείγματος. Κορυφές παρατηρούνται στις 21°, 23°, 26°, 31.5°, 36.5°, 39°, 41°, 41.8°, 43°, 49°, 52°, 56°, 61°, 62°.

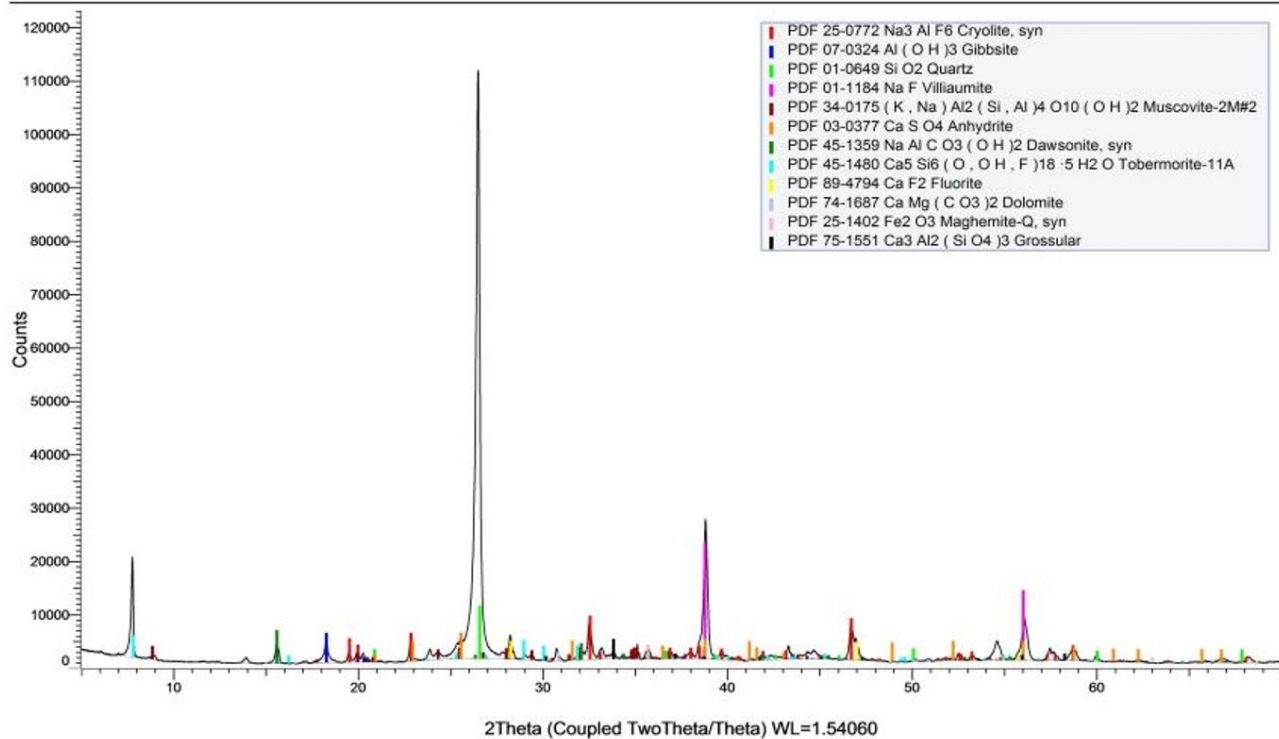
Ο φθορίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με κίτρινο χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 3,56% του ολικού δείγματος. Κορυφές φαίνονται στις 28°, 47°, 56°, 69°.

Ο δολομίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με γκρί χρώμα. Εξασφαλίζει 1,44% του ολικού δείγματος. Παρατηρείται μια κύρια κορυφή, μικρή, στις 31°.

Ο μαγκαιμίτης παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με ροζ χρώμα. Εξασφαλίζει ένα 1,66% του συνολικού δείγματος. Παρατηρούνται κορυφές στις 30.2°, 35.7°, 54°, 57°, 63°.

Ο γροσσουλάριος παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με μαύρο χρώμα. Εξασφαλίζει ποσοστό 3,39% του ολικού δείγματος. Κορυφές υπάρχουν στις 30°, 34°, 35.5°, 37°, 39°, 42°, 47°, 53.5°, 56°, 58°.

Ο dawsonite παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα με πράσινο χρώμα. Δυστυχώς ήταν δύσκολο να γίνει ποσοτικοποίηση στο εν λόγω ορυκτό. Εμφανίζεται στις κορυφές 15.5°, 26.5°, 32°, 34°, 36°, 42°, 45.5°, 53°, 54°, 55°, 67°.



Εικόνα 112: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυολίθου.



Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας με προσθήκη 0,3% Κρυολίθου.

0,3%	Φαρίνα & Κρυολίτης 1350°C	Φαρίνα & Κρυολίτης 1400°C	Φαρίνα & Κρυολίτης 1450°C	Φαρίνα & Κρυολίτης 1500°C
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
C3S	45,33	53,85	59,58	62,66
C3S <M1>	22,46	25,00	23,36	24,34
C2S_beta	21,55	15,89	11,42	8,40
C3A_cubic	2,83	2,23	2,46	2,04
C3A_orthorhombic	4,64	3,23	3,65	4,18
C4AF	14,39	16,28	15,91	17,38
Portlandite	0,34	0,32	0,17	0,74
Periclase	1,42	1,27	1,00	1,12
Quartz	0,57	0,38	0,36	0,10
Arcanite	0,49	0,55	0,49	0,39
Langbeinite	0,13	0,33	0,35	0,37
Aphthitalite	0,04	0,03	0,00	0,00
Lime	7,05	4,49	3,18	1,54
Thenardite	1,23	1,14	1,44	1,09
C3S <M3> HKL	22,87	28,85	36,22	38,32
<b>SUM</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Για προσθήκη 0,3% συμπερασματικά, καλύτερη επίδραση έχει ο κρυόλιθος από τα 3 ορυκτά. Ο αλίτης συγκεντρώνει ποσοστό με προσθήκη κρυολίθου 62,66, ακολουθεί ο φθορίτης με ποσοστό 60,97% και τελευταίος ακολουθεί ο βαρύτης με ποσοστό 59,88%. Συγκεντρώνει επίσης το υψηλότερο ποσοστό M<sub>3</sub> (38,32%) (κόκκινο χρώμα – 15°, 16°, 23°, 25°, 27.5°, 29.5°, 30°, 32-32.5°, 34°, 38.5-39°, 41-42°, 45.5°, 47°, 49.5-50°, 51.5°, 52°, 56-57°, 60°, 62-62.5°, 64°).

Η σιδηρο-αργλική φάση – C<sub>4</sub>AF – brownmillerite (17,38%) παραμένει ίδια με εκείνη του βαρύτη (17,37%) και μικρότερη από εκείνη του φθορίτη (19,74%) (φούξια χρώμα – 12°, 17°, 23°, 24°, 29°, 32°, 33-34°, 36°, 38°, 41°, 43°, 47°, 48°, 49.5°, 52.5°, 55°, 56.5°, 58°, 59°, 60°, 61°). Ο langbeinite είναι σχεδόν ίδιος και για τα 3 ορυκτά ποικίλλει μεταξύ 0,30-0,40% (χρώμα πετρόλ – 21.5°, 28°, 33°).

Το μικρότερο ποσοστό μελίτη – C<sub>2</sub>S, σημειώνεται με την προσθήκη 0,3% κρυολίθου (8,40%) ακολουθεί ο φθορίτης (9,41%) και τελευταίος ακολουθεί ο βαρύτης (11,17(μπλέ χρώμα – 18°, 19°, 23.5°, 26.5°, 27.5°, 28°, 29.5°, 31°, 32-33°, 34°, 35°, 35.5°, 36.5°, 37.5°, 39-40°, 41-42°, 42.4°, 43°, 44-45°, 46°, 48°, 50-51°, 52°, 53°, 54°, 56-60°, 60.5°, 62.5°).

Η αργλική φάση – C<sub>3</sub>A εμφανίζεται αυξημένη με την προσθήκη κρυολίθου 0,3% ακολουθεί ο βαρύτης ενώ την καλύτερη επίδραση έχει ο φθορίτης (λαδί χρώμα – 33°, 41°, 48°, 59°).

Η προσθήκη κρυολίθου (1,54%) λειτουργεί πιο δραστικά από τον βαρύτη (2,48%), αλλά όχι τόσο ευνοϊκά όσο ο φθορίτης (1,36%) στο ποσοστό συμμετοχής της ελευθέρως ασβέστου (λαχανί χρώμα - 32°, 37°, 54°)

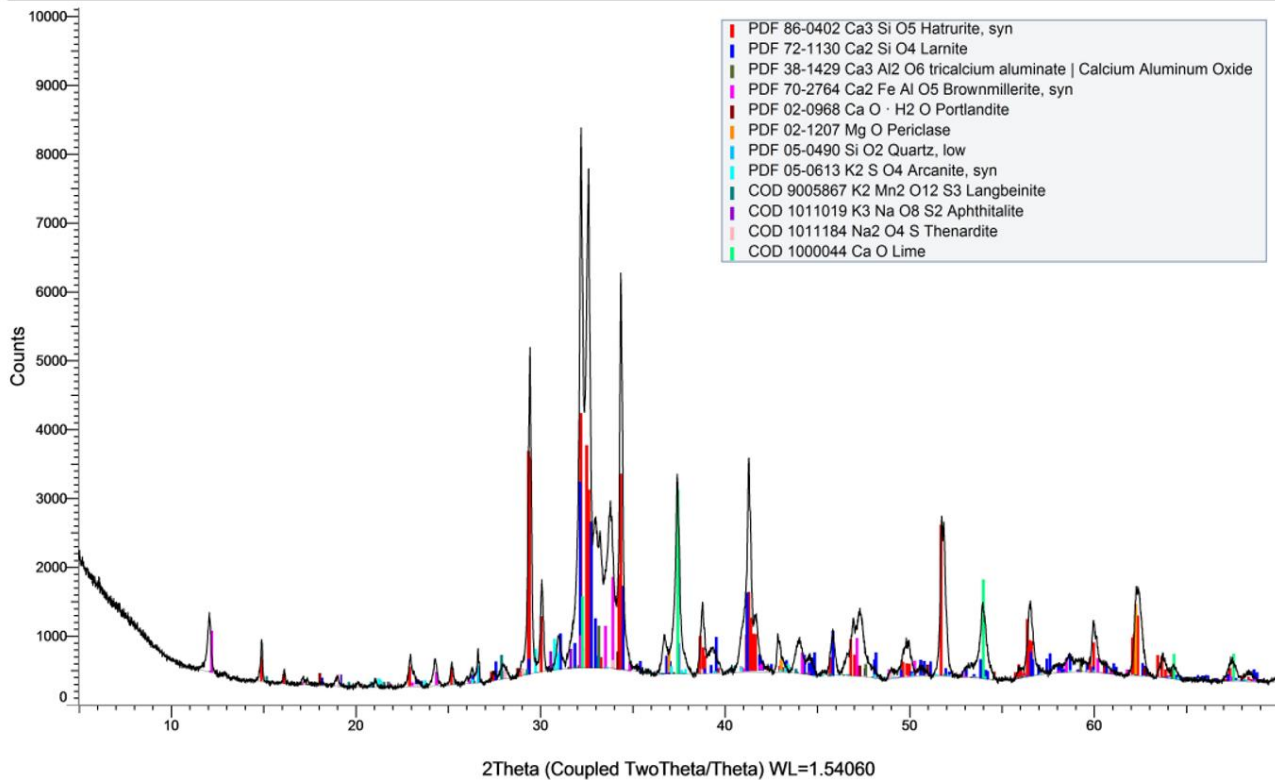
Το περικόλαστο έχει το μικρότερο ποσοστό του όταν προστίθονται 0,3% βαρύτη (0,94%), ακολουθεί η σε λιγώ μεγαλύτερο ποσοστό ο κρυόλιθος (1,12%) ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρείται με την προσθήκη φθορίτη κατά 0,3% (1,26%) (μπορντό χρώμα - 27.5°, 30°, 33°, 34.3°, 38.5°, 41.5°, 42.8°, 46°, 50°, 56°, 62°, 63.5°).

Τα ποσοστά αρκανίτη, arhthitalite, thenardite είναι σχεδόν ίδια για τις προσθήκες και των 3 ορυκτών. Εντοπίζονται στο ακτινοδιάγραμμα με τυρκουάζ χρώμα χρώμα ( 21.5°, 24°, 29.5-30.5°, 37°, 32°, 37°, 38°, 41°, 43°, 48°, 54°, 57°, 58°), με έντονο μωβ (24°, 30.5°, 31.5-32°, 34°, 37°, 41.5°, 44.5°, 50°, 57.5°), και με ροζ (23°, 24°, 28-29°, 32°, 34°, 38°, 49°, 55°, 59.5°) αντίστοιχα.

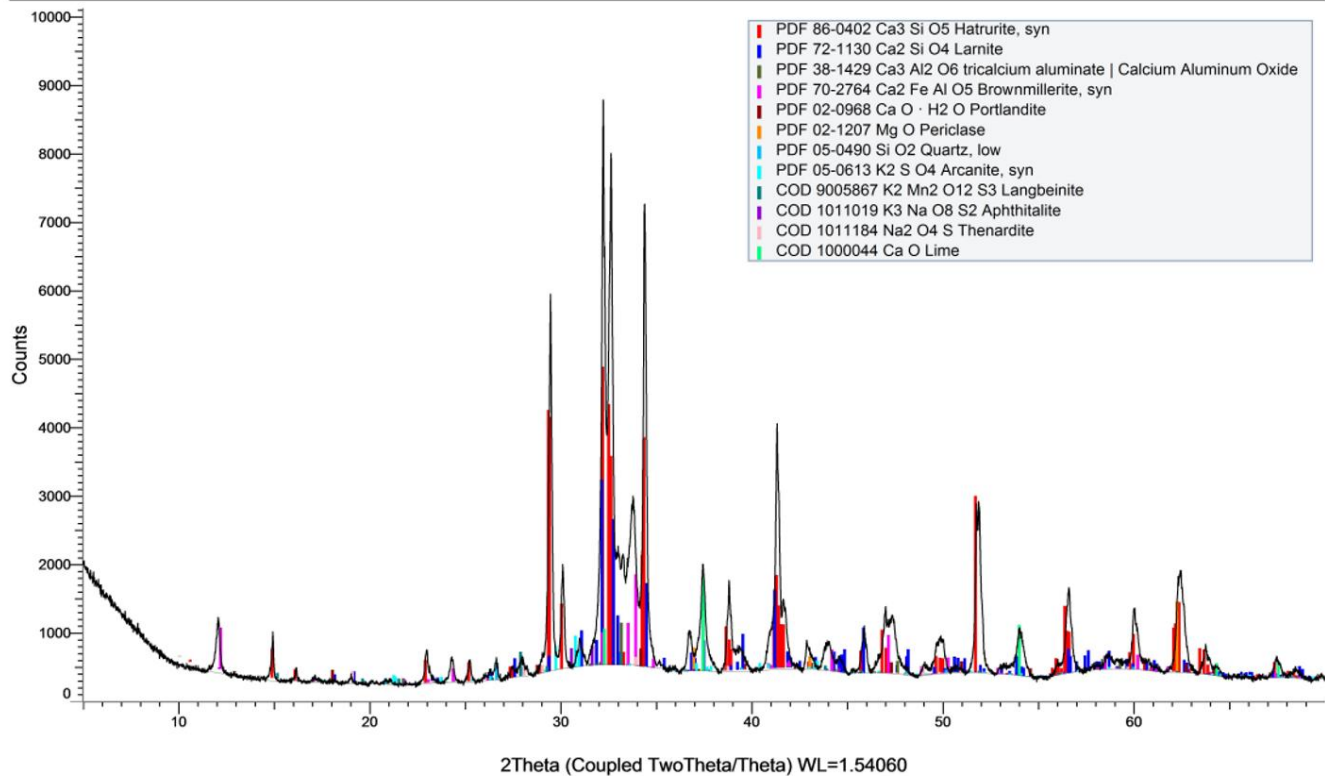
Και εδώ ο πορτλανδίτης δείχνει να μειώνεται, τουλάχιστον μέχρι τους 1450°C, αλλά πάλι στους 1500°C σημειώνει το μεγαλύτερο ποσοστό του σε σύγκριση με τις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Τα ποσοστά είναι σχεδόν ίδια, για 0,3% φθορίτη αντιστοιχούν 0,65% πορτλανδίτη, για ποσοστό 0,3% κρυολίθου αντιστοιχούν 0,74% και για ποσοστό 0,3% βαρύτη αντιστοιχούν 0,77% (καφέ χρώμα - 19°, 29°, 34°, 47°, 51°).

Ο χαλαζίας έχει μηδενικό ποσοστό με την προσθήκη φθορίτη, φτάνει τα 0,04% με την προσθήκη βαρύτη και τα 0,10% με την προσθήκη κρυολίθου (γαλάζιο χρώμα – 26°, 37°, 46°).

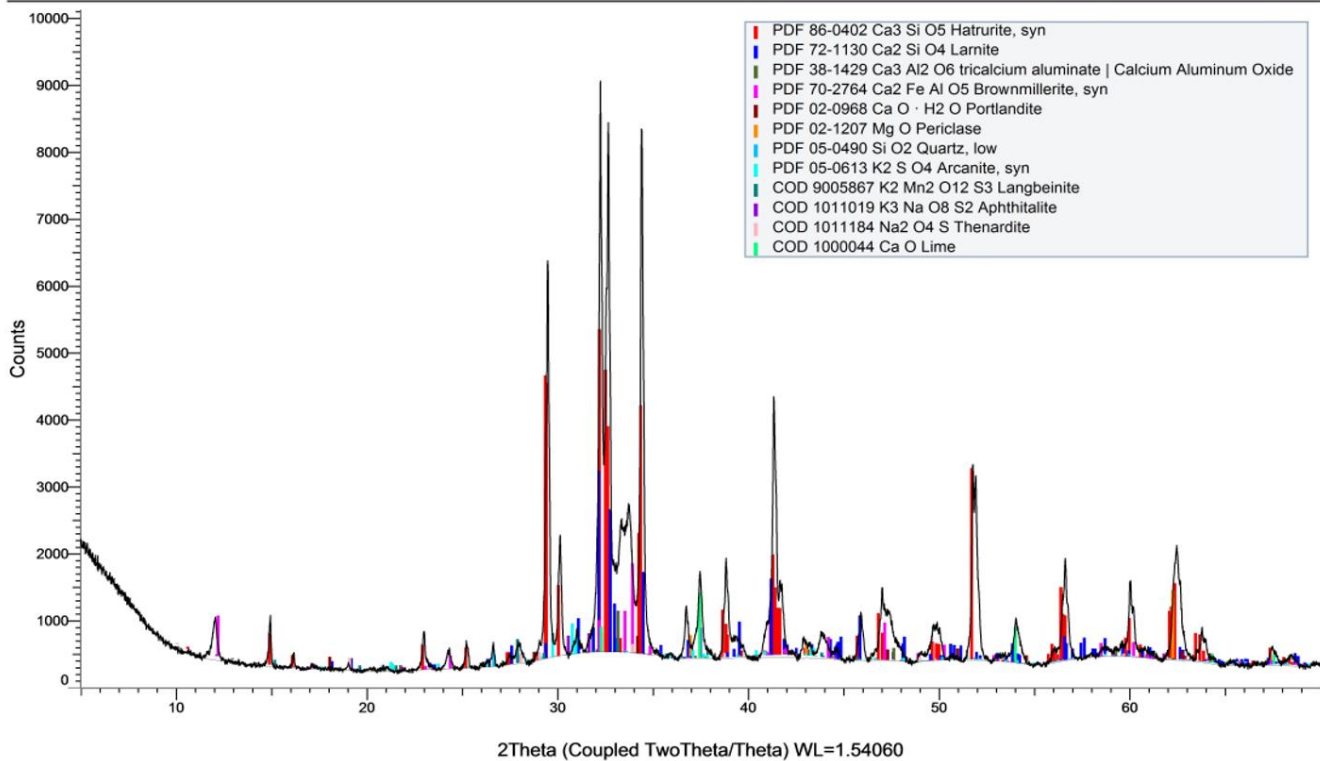
Συμπερασματικά η προσθήκη κρυολίθου από όλες τις προσθήκες που έγιναν στην φαρίνα 0,3%, είναι η καλύτερη και πιο ευνοϊκή.



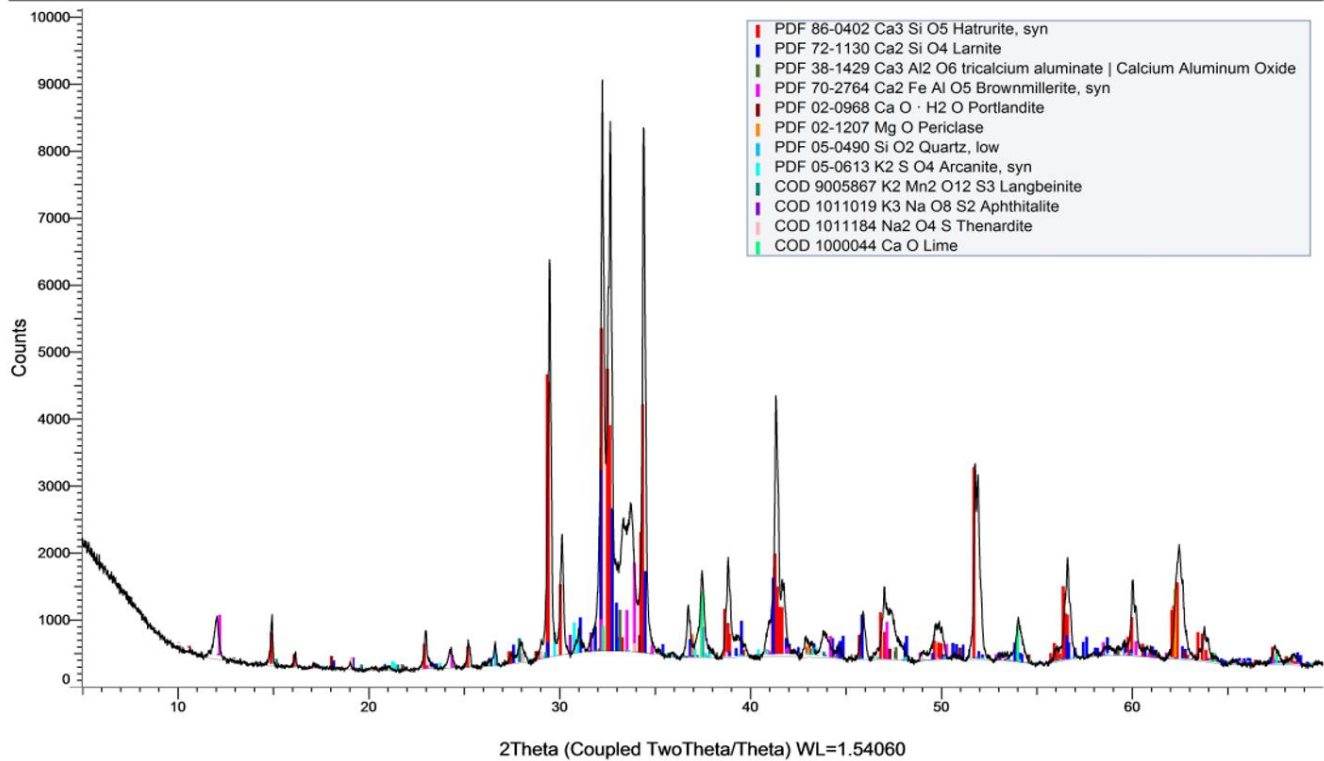
Εικόνα 113: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυολίθου προσθήκης 0,3% στην φάρμα στους 1350°C.



Εικόνα 114: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυολίθου προσθήκης 0,3% στην αρίνα στους 1400° C.



Εικόνα 115: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυολίθου προσθήκης 0,3% στην αρίνα στους 1450° C



Εικόνα 116: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυσταλλίτου προσθήκης 0,3% στην φαρίνα στους 1500° C.

Αποτελέσματα Ποσοτικοποίησης Ακτινοδιαγραμμάτων XRD της Φαρίνας με προσθήκη 0,5% Κρυολίθου.

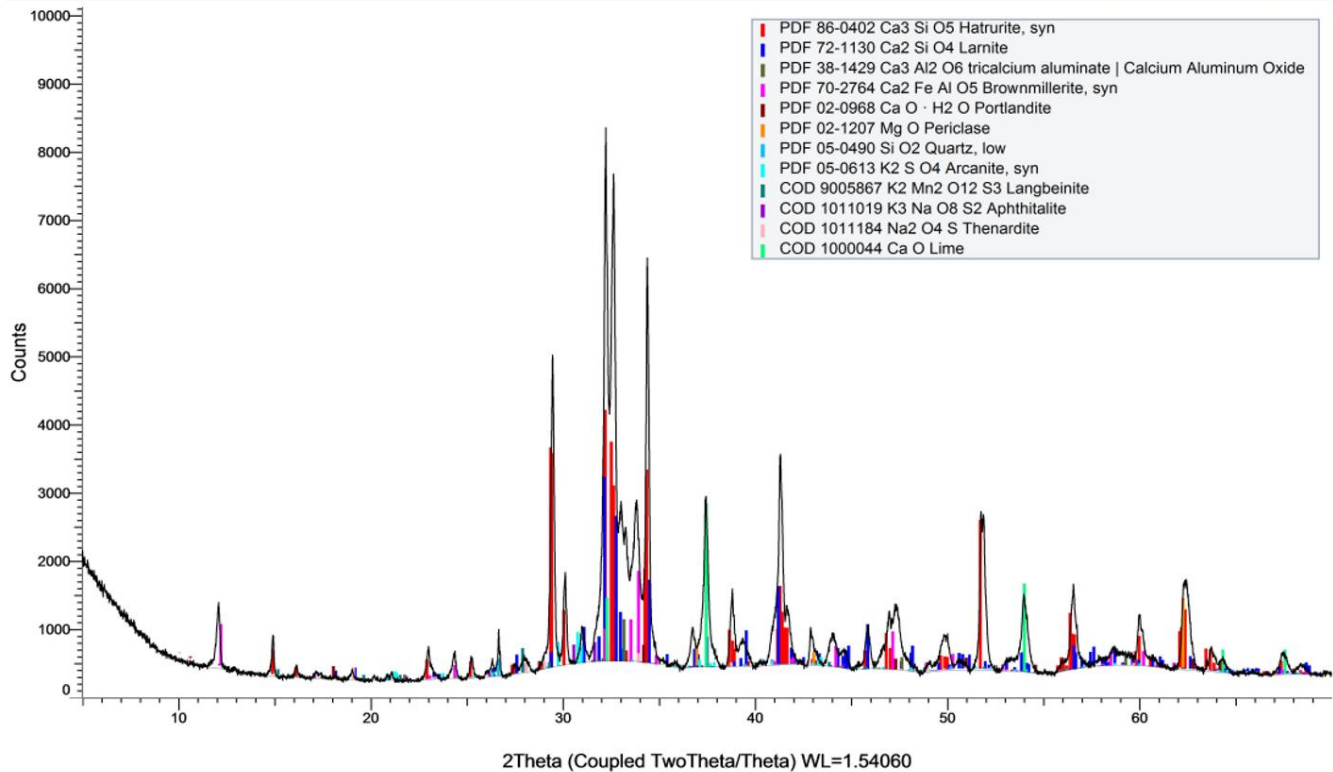
0,5%	Φαρίνα & Κρυολίτης 1350°C	Φαρίνα & Κρυολίτης 1400°C	Φαρίνα & Κρυολίτης 1450°C	Φαρίνα & Κρυολίτης 1500°C
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
C3S	46,23	54,19	59,14	62,77
C3S <M1>	22,40	23,83	24,09	23,58
C2S_beta	21,59	15,54	11,39	8,10
C3A_cubic	3,03	2,35	2,18	1,89
C3A_orthorhombic	4,64	3,45	3,27	4,23
C4AF	14,01	15,73	16,99	17,57
Portlandite	0,23	0,47	0,16	1,01
Periclase	1,40	1,31	1,03	0,95
Quartz	0,70	0,55	0,67	0,28
Arcanite	0,52	0,47	0,48	0,44
Langbeinite	0,23	0,28	0,30	0,48
Aphthitalite	0,00	0,00	0,00	0,00
Lime	6,53	4,30	3,06	1,15
Thenardite	0,91	1,37	1,33	1,14
C3S <M3> HKL	23,83	30,36	35,04	39,18
SUM	100,00	100,00	100,00	100,00

Από την προσθήκη 0,5% κρυολίθου στο μίγμα της φαρίνας προκύπτουν θετικά οφέλη. Έχει το δευτερο μεγαλύτερο ποσοστό C<sub>3</sub>S (62,77), έπειτα από τον φθορίτη (62,91%) και μετά τον βαρύτη (61,09%).

Το ποσοστό της ελευθέρως στους 1500°C είναι το χαμηλότερο για τον κρυόλιθο (1,15%), αμέσως έπεται ο φθορίτης (1,23%) και ακολουθεί ο βαρύτης (1,69%).

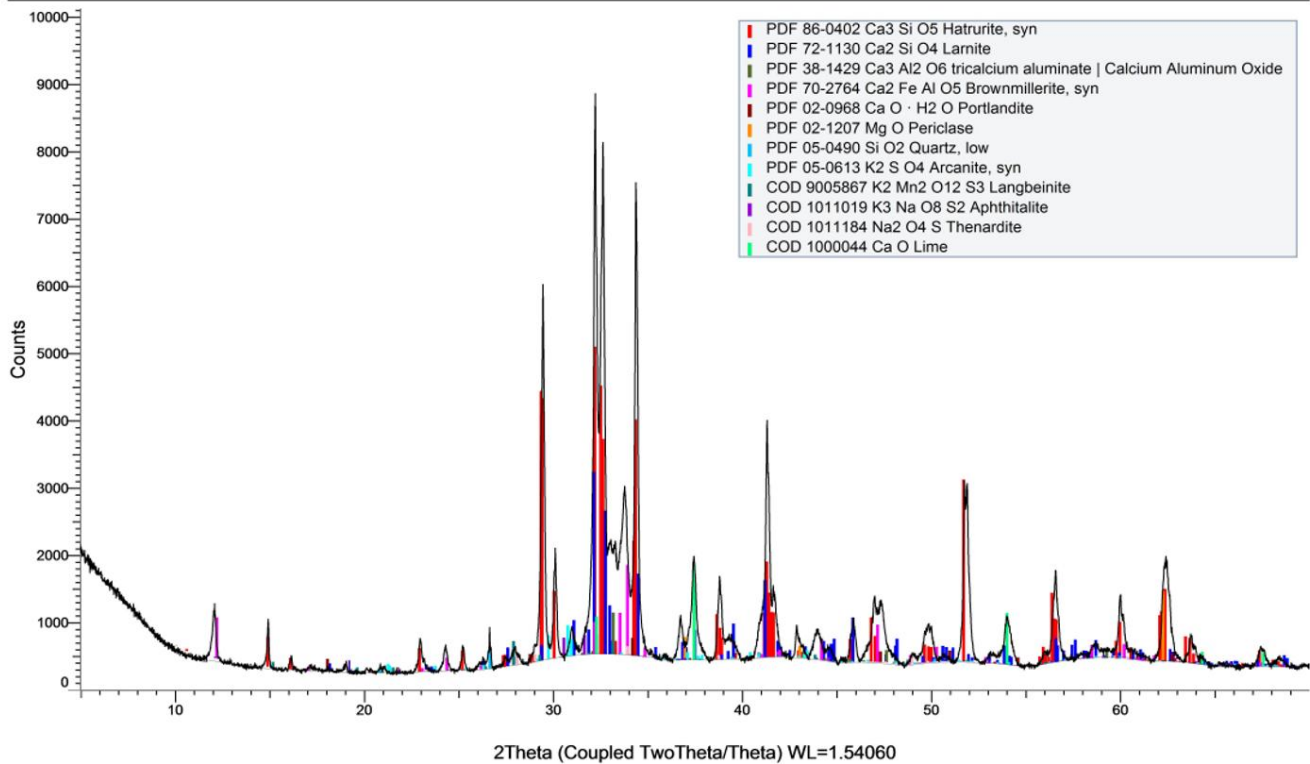
Επίσης σημειώνει το χαμηλότερο ποσοστό μπελίτη σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά (8,10% για κρυόλιθο, 9,49% για φθορίτη και 10,33% για βαρύτη).

Και για τα τρία ορυκτά το ποσοστό του χαλαζία είναι ανύπαρκτο καθώς προχωράει η έψηση, γεγονός πολύ θετικό για την ποιότητα του κλίνκερ.

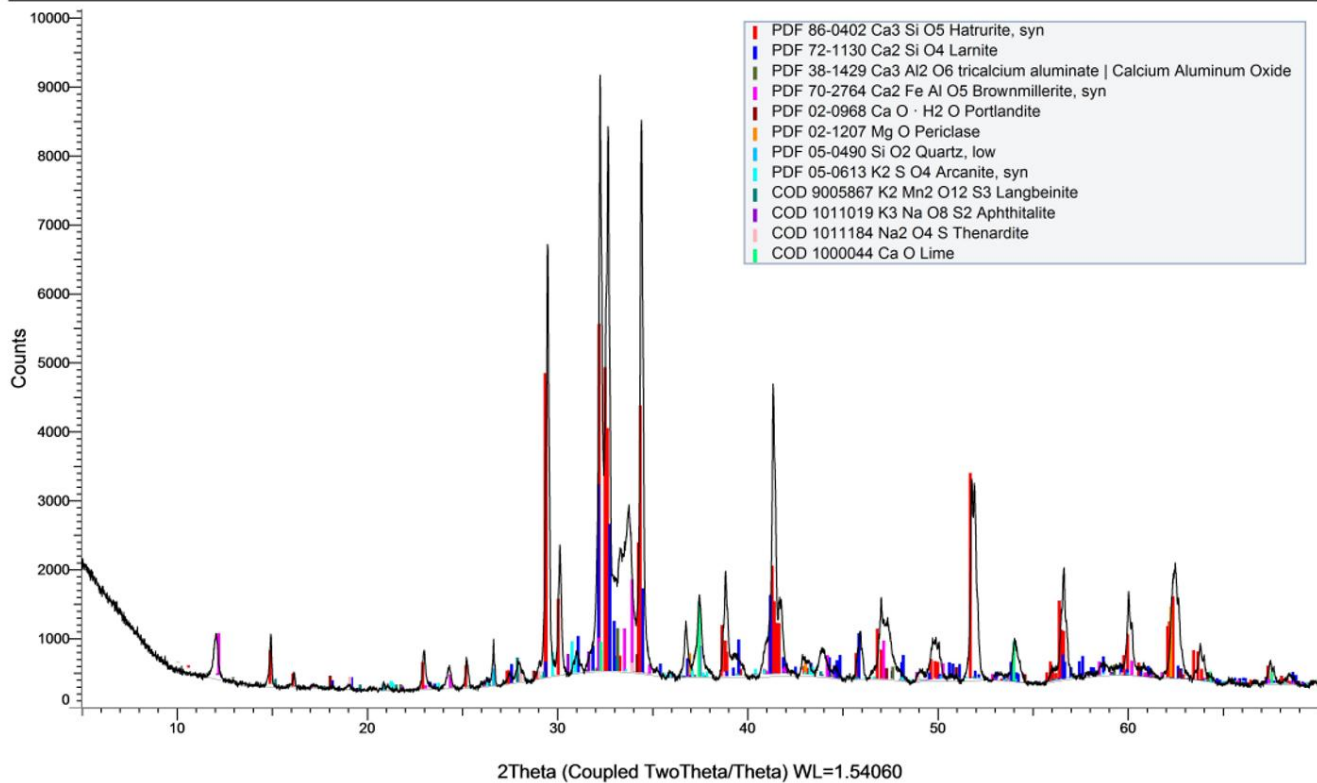


Εικόνα 117: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυσλίθου προσθήκης 0,5% στην φαρίνα στους 1350 C.

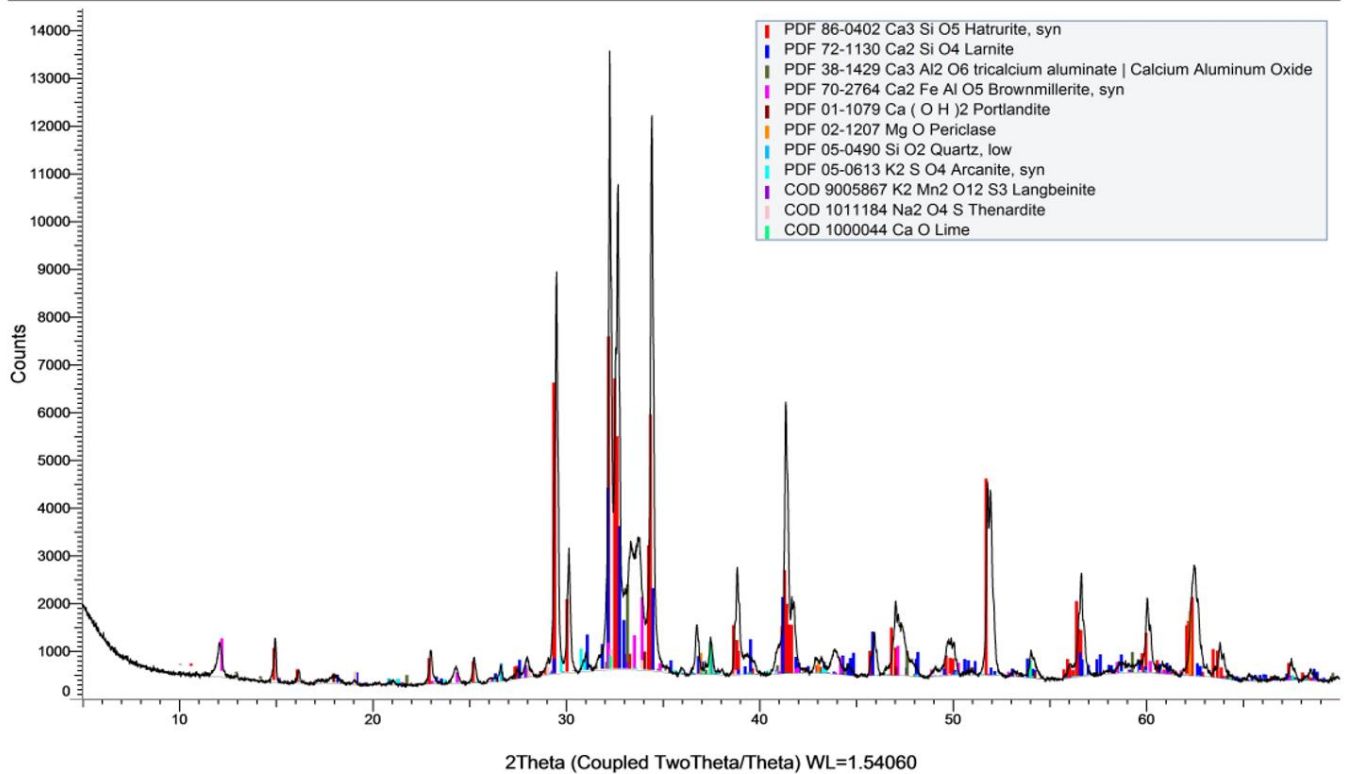




Εικόνα 118: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυσλλίθου προσθήκης 0,5% στην φαρίνα στους 1400 C.



Εικόνα 1198: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυολίθου προσθήκης 0,5% στην φαρίνα στους 1450 C.



Εικόνα 1209: Ακτινοδιάγραμμα XRD Κρυολίθου προσθήκης 0,5% στην αρίνα στους 1500 C.

Εν κατακλείδι από τα ακτινοδιαγράμματα που πραγματοποιήθηκαν για βαρύτη, φθορίτη και κρυόλιθο, για τις τέσσερις θερμοκρασίες (1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C) και για τις δύο προσθήκες 0,3 και 0,5% παρατηρήθηκε ότι την καλύτερη επίδραση για προσθήκη 0,5% έχει ο φθορίτης, ενώ για την προσθήκη 0,3% φαίνεται να επιδρά καλύτερα ο κρυόλιθος.

Στο Burnability Index σαν ιδανικότερη προσθήκη για την παραγωγή μιας πιο εύψηστης φαρίνας, θεωρείται ο κρυόλιθος για 0,5% και ο φθορίτης για 0,3%.

Η σύνδεση μεταξύ XRD και ποσοστού C3S με το BI δεν έχουν άμεση σύνδεση. Επίσης οι διαφορές αριθμητικά στο XRD είναι μηδαμινές για να υπάρχει ασφάλεια για διεξαγωγή οποιαδήποτε αντιπροσωπευτικού πορίσματος σε θέμα σύγκρισης.

## 8.4 E5 (Epsilon 5) - Panalytical

	Φαρίνα	Βαρύτης	Φθορίτης	Κρυόλιθος
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0	0,0	1,571	0,0
SO <sub>3</sub>	0,1207	15,7498	2,852	0,46
K <sub>2</sub> O	0,492	1,093	0,574	0,297
CaO	4,2	0,632	30,841	4,16
TiO <sub>2</sub>	0,221	1,222	0,322	0,204
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,268	0,296	2,761	2,628
SiO <sub>2</sub>	14,748	35,07	15,32	11,383
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,028	6,11	8,014	24,28
MnO	0,095	0,0	0,141	0,022
MgO	2,927	0,0	0,183	1,981
Na <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,0	1,981
Cl	0,0322	0,0	0,009	0,297
V	71,2	558	257,1	43,0
Cr	300,6	0,0	0,0	136,0
Co	16,7	3,3	12,5	37,0
Ni	54	4,9	4,1	163,0
Cu	68	31,9	57,1	36,0
Zn	325,7	64,2	186,1	22,0
As	6,7	33,7	417,3	6,0
Se	3,1	7,5	8,4	2,0
Zr	43,645	55,5	115,1	109,0
Mo	11,3	7,0	9,6	5,0
Ag	0,4	220,3	55,9	0,5
Cd	0,6	0,6	5,1	0
Sn	7,7	0,0	0,0	3
Sb	3,1	58,4	92,1	3
Tl	5,3	6,5	5,5	12,0
Pb	89,3	407,6	784,5	0,0

Τα αποτελέσματα με μπλε δεν επηρεάζουν την ποιότητα του κλίνκερ καθώς η προσθήκη των υλικών: βαρύτη, φθορίτη και κρυολίθου στην φαρίνα είναι τόσο μικρή για να προκαλέσει οποιοδήποτε πρόβλημα τόσο ποιοτικό όσο και υγείας.

## 8.5 Μέθοδος προσδιορισμού ελευθέρως ασβέστου και εψησιμότητας

Με τον υπολογισμό της ελευθέρως ασβέστου στη φαρίνα από τον τύπο προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Θερμοκρασία Έψησης	Φαρίνα
1350 °C	6,83
1400 °C	4,956
1450 °C	3,248
1500 °C	2,576
<b>BI</b>	<b>67,7</b>

Η τιμή BI=67,7 επιβεβαιώνει τα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF της φαρίνας. Απώτερος σκοπός των πειραμάτων μετά την έψηση της φαρίνας είναι οι προσθήκες 0,3% και 0,5% των δειγμάτων με την φαρίνα, να οδηγήσουν σε περαιτέρω μείωσης της τιμής BI, κάτι που εύστοχα παρατηρείται και στους παρακάτω πίνακες.

Θερμοκρασία Έψησης	Φαρίνα + Βαρύτης 0,3%	Φαρίνα + Βαρύτης 0,5%
1350 °C	8,12	8,092
1400 °C	5,908	3,712
1450 °C	3,836	3,584
1500 °C	2,744	2,576
<b>BI</b>	<b>73,5</b>	<b>63,5</b>

Με μοναδική εξαίρεση την προσθήκη κατά 0,3% βαρύτη στην φαρίνα (BI=73,5) όπου παρατηρήθηκε αύξηση της εψησιμότητας, δηλαδή δυσχέρεια των αντιδράσεων και της όλης διαδικασίας μέσα στον κλίβανο, η προσθήκη που ακολούθησε με 0,5% βαρύτη, έδειξε να πετυχαίνει το σκοπό της με μείωση της έψησης κατά 4,2%. Αυτό πρακτικά σημαίνει μείωση της τροφοδοσίας σε ενέργεια, δηλαδή σε καύσιμα, στο κλίβανο, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση χρημάτων και την εξασφάλιση καλύτερων περιβαλλοντικών συνθηκών.

Η προσθήκη φθορίτη 0,3% και 0,5% στην φαρίνα έριξε το ποσοστό εψησιμότητας κατά 3,0 και 2,8% αντίστοιχα, δεδομένο επίσης σημαντικό που αποδεικνύει πως ο φθορίτης επηρεάζει θετικά την διαδικασία έψησης.

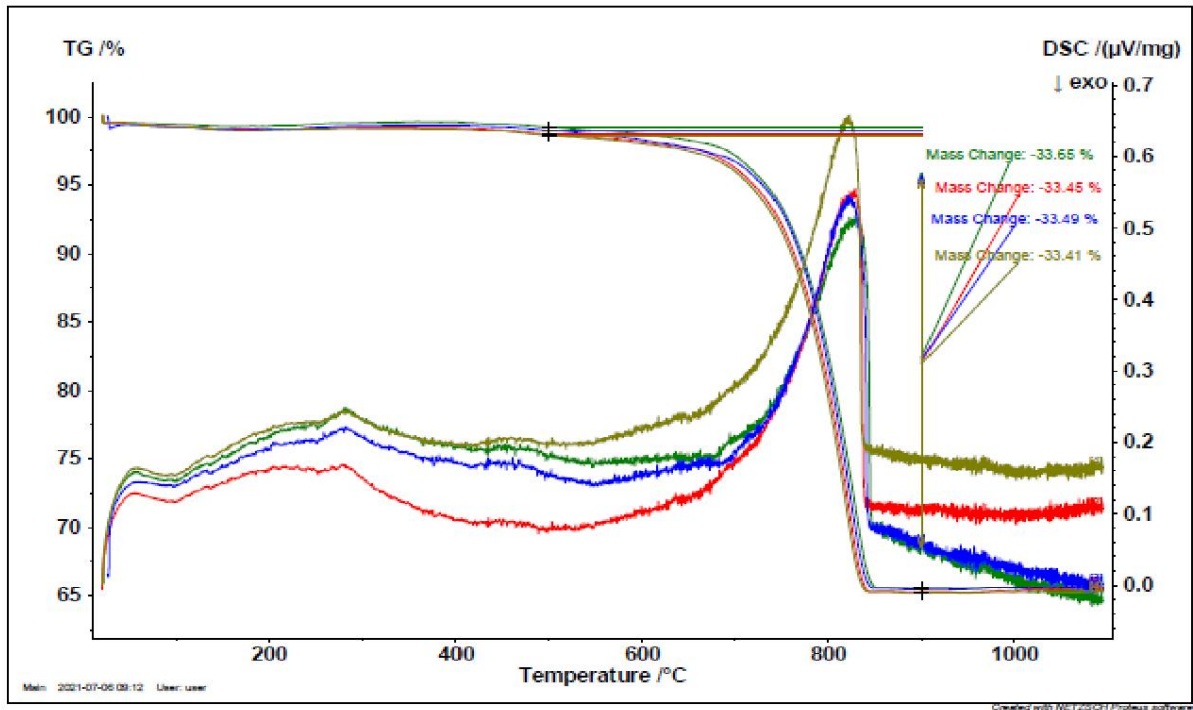
Θερμοκρασία Έψησης	Φαρίνα + Φθορίτης 0,3%	Φαρίνα + Φθορίτης 0,5%
1350 °C	6,468	5,88
1400 °C	4,536	4,424
1450 °C	3,36	3,08
1500 °C	2,324	2,408
<b>BI</b>	<b>64,7</b>	<b>64,9</b>

Ο κρυόλιθος στη φαρίνα μειώνει θεαματικά το ποσοστό BI σε 65,3% για 0,3% κρυολίθου και σε 60,6% για 0,5% κρυολίθου.

Θερμοκρασία Έψησης	Φαρίνα + Κρυόλιθος 0,3%	Φαρίνα + Κρυόλιθος 0,5%
1350 °C	5,768	5,432
1400 °C	4,76	3,976
1450 °C	3,472	2,772
1500 °C	2,184	2,24
<b>BI</b>	<b>65,3</b>	<b>60,6</b>

Συμπερασματικά σε σχέση με όλες τις προσμίξεις που έγιναν παρατηρείται ότι την καλύτερη επίδοση για προσθήκη 0,3% έχει ο φθορίτης σε σύγκριση με τα άλλα δύο υλικά, ενώ για προσθήκη 0,5% προτιμότερο θα ήταν η χρήση του κρυόλιθου μιας και το ποσοστό έψησης μειώνεται κατά 7,1%, σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Η προσθήκη βαρύτη θα ήταν προτιμητέο να ακολουθηθεί με ταυτόχρονη προσθήκη φθορίτη, μιας και έχει διαπιστωθεί ότι τα δύο ορυκτά όταν συνδυαστούν, μειώνεται το σημείο τήξης.

## 8.6 TGA





Η θερμοβαρομετρική καμπύλη του TGA δείχνει τις καμπύλες που έχουν διαμορφωθεί για ρυθμό μεταβολής 5°C/min για τα μίγματα:

- ✚ 0,5%βαρύτη + φαρίνα (λαδί γραμμή)
- ✚ 0,5%φθορίτη + φαρίνας (κόκκινη γραμμή)
- ✚ 0,5%κρυολίθου +φαρίνας (μπλέ γραμμή) και
- ✚ φαρίνας (πράσινη γραμμή)

Η βάση αναφοράς αποτελεί η πράσινη γραμμή που αντιστοιχεί στην φαρίνα και παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό CO<sub>2</sub> (33,65%). Στους 200°C πραγματοποιείται μια μικρή ενδόθερμη αντίδραση. Η δεύτερη και πιο σημαντική ενδόθερμη πραγματοποιείται από τα 500-800°C όπου εκεί τα δείγματα χάνουν βάρος και συνεπώς διοξείδιο του άνθρακα. Από τα 550°C και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παρατηρείται αυξητική πτώση βάρους. Το βάρος αρχίζει να σταθεροποιείται στους 950°C όπου συνεχίζει μέχρι τους 1000-1050°C

Παρατηρείται ότι η κόκκινη και μπλε καμπύλη δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές (φθορίτης και κρυόλιθος) και τα ποσοστά είναι σχεδόν ίδια. Την μεγαλύτερη διαφορά παρουσιάζει ο βαρύτης που έχει την μεγαλύτερη πτώση σε ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα (33,41%) σε σχέση με τον φθορίτη (33,45%), κρυόλιθο (33,49%) και φαρίνα (33,65%).

Η διαφορά αυτή του βαρύτη ιδιαιτέρως από την φαρίνα (0,24%). Σαν ποσοστό είναι μικρό αλλά αν αναχθούν στους εκατομμύρια τόνους που παράγονται από τις εκπομπές των κλιβάνων τότε υπάρχει σημαντική διαφορά.

## Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα & Προτάσεις

Από την εκπόνηση των πειραματικών διαδικασιών προέκυψε ότι οι προσθήκες σε μικρή ποσότητα των ορυκτών βαρύτη / φθορίτη/ κρυολίθου στην φαρίνα είχαν θετική επίδραση. Όπως θα αναλυθεί εκτενώς στη συνέχεια η συνεισφορά των τριών αυτών ορυκτών στην φαρίνα είναι αξιόλογη. Αν η εταιρία αποφασίσει να προχωρήσει στη χρήση οποιοδήποτε υλικού από αυτά θα πρέπει πρώτα να συντάξει μια οικονομοτεχνική μελέτη προκειμένου να υπολογιστούν με ακρίβεια έσοδα-έξοδα, τυχόν απώλειες και τεχνικά ζητήματα που μπορεί να προκύψουν από αυτό το εγχείρημα

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαπιστώθηκε η μείωση του burnability index με την ταυτόχρονη ανάλογη μείωση των δεικτών LSF, SIM, AIR, που άλλωστε αυτός ήταν και ο απώτερος στόχος αυτής της πτυχιακής εργασίας. Η διαδικασία της έψησης είναι μια άκρως σημαντική διεργασία που επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες και η σωστή διεκπεραίωση της συμβάλλει τόσο στην διεξαγωγή ενός ποιοτικού κλίνκερ όσο και στην εξασφάλιση της καλής οικονομίας και της ασφαλούς λειτουργίας του κλιβάνου.

Όταν η φαρίνα κρίνεται ως εύηστη οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εσωτερικά του κλιβάνου είναι πιο άμεσες και γίνονται με σχετική διευκόλυνση. Η θερμική ενέργεια που πρέπει να καλυφθεί είναι λιγότερη σε σχέση με τη μη εμπλουτισμένη φαρίνα καθώς οι θερμοκρασίες σχηματισμού κλίνκερ έχουν μειωθεί και η ανάγκη τροφοδότησης μεγάλων ποσοτήτων σε καύσιμα, πλέον δεν είναι αναγκαίες. Με άλλα λόγια, η πτώση της θερμοκρασίας σχηματισμού του κλίνκερ από την προσθήκη βοηθά και ενισχύει την εξοικονόμηση θερμικής ενέργειας και εν τέλη καυσίμων.

Η χαμηλότερη πλέον θερμική ενέργεια εσωτερικά του κλιβάνου δεν τον καταπονεί τόσο όπως πρώτα. Οι συντηρήσεις είναι πιο επιλεκτικές, η θερμοδομή και η πυρίμαχη επένδυση του δεν καταπονείται τόσο όσο πριν, γεγονός άκρως θετικό τόσο για την <<υγεία>> του κλιβάνου όσο και από οικονομικής απόψεως, χωρίς φυσικά αυτό να σημαίνει ότι οι προβλεπόμενες συντηρήσεις, εξαιτίας αυτού, θα παραλείπονται.

Φυσικά θετικό αποτέλεσμα σημειώνεται και όσον αφορά τις εκπομπές των αερίων κατά την καύση. Σίγουρα οι προσθήκες σε μικρά ποσοστά επηρεάζουν σε αισθητό βαθμό την πορεία της έψησης και το τελικό προϊόν. Ο περιορισμός και το είδος των καυσίμων συντελεί σε πτώση των βλαβερών αέριων εκπομπών της τσιμεντοβιομηχανίας. Πράγματι αυτό δεν είναι καθόλου εύκολος στόχος, ιδιαίτερα για μια βαριά βιομηχανία όπως αυτή του τσιμέντου. Η ελάττωση των εκπομπών είναι ένα δύσκολο κατόρθωμα που οι Ευρωπαϊκές Βιομηχανίες έχουν να έρθουν αντιμέτωπες. Παρακάτω παρατίθενται ένα σύνολο προτάσεων που συμβάλλουν στον στόχο αυτό.

### 9.1 Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων

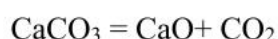
Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3, η τσιμεντοβιομηχανία και πιο συγκεκριμένα ο ΤΙΤΑΝΑΣ, παίρνει πολύ σοβαρά το ρόλο του όσον αφορά την προστασία του περιβάλλοντος. Το ήθος του σαν εταιρία και η περιβαλλοντική ευθύνη που καταδεικνύει τόσα χρόνια τον έχουν στρέψει σε πιο πράσινες, εναλλακτικές λύσεις. Μια τέτοια λύση αποτελεί και η χρήση εναλλακτικών καυσίμων καθώς η προσφορά τους σε διοξείδιο του άνθρακα δεν κυμαίνεται στα ίδια ποσοστά με την προσφορά των συμβατικών υλικών καύσης. Τα εναλλακτικά καύσιμα δεν επηρεάζουν δυσμενώς το περιβάλλον αλλά ούτε και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Με την περαιτέρω αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων με εναλλακτικά επιτυγχάνεται περιορισμός των εκπομπών CO<sub>2</sub>.

Κατά αυτόν τον τρόπο τα εργοστάσια τσιμέντου συνεισδέρουν στην βιώσιμη ανάπτυξη μέσω της μείωσης τα παγκόσμιας επιβάρυνσης των αερίων του θερμοκηπίου. Τα σκουπίδια μπορεί να κατατάσσονται φαινομικά σε υλικά που έχουν χάσει πλέον την αξία τους αλλά στην πραγματικότητα μπορούν να προσδώσουν πολλά περισσότερα και να προσφέρουν ακόμη για το καλό της κοινωνίας. Η ενέργεια που απελευθερώνουν μέσω της καύσης τους συναγωνίζεται τα θετικά αποτελέσματα της ανακύκλωσης πολλώ δε μάλλον της υγειονομικής ταφής.

Πρόκειται για ένα βήμα που υποστηρίζεται πλήρως από τα Νομοθετικά Πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης αφού περιορίζει τόσο το μείζον θέμα των εκπομπών αλλά ταυτόχρονα συμβάλλει και στην διαχείριση των αποβλήτων.

## 9.2 Χρήση Εναλλακτικών Πρώτων Υλών (Supplementary Cementitious Materials) για Παραγωγή Τσιμέντου Χαμηλής Ενέργειας & Εκπομπών σε CO<sub>2</sub>

Η ιδέα για την παραγωγή τύπου/ων τσιμέντου χαμηλότερης ενέργειας και εκπομπών CO<sub>2</sub> οφείλουν να πληρούνται κάποια βασικά κριτήρια, έτσι ώστε η ιδέα να καταλήξει υλοποιήσιμη. Πρώτο και ίσως πιο σημαντικό κριτήριο είναι ο περιορισμός της απελευθέρωσης CO<sub>2</sub>. Οι αέριες εκπομπές CO<sub>2</sub> μπορεί να προέρχονται τόσο από την καύση του άνθρακα μέσω των καυσίμων, όσο και από την διάσπαση του άνθρακα από τις ίδιες τις πρώτες ύλες κατά την διαδικασία παραγωγής του Portland Cement



Τα χαμηλής ενέργειας και εκπομπών τσιμέντα παράγουν λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα, αφού η δημιουργία τους απαιτεί ελάχιστη ενέργεια σε σχέση με πριν και αυτό αποτελεί το δεύτερο κριτήριο, για την βάση δημιουργίας τέτοιων τύπων τσιμέντων. Τα Θειοαλουμινικά Τσιμέντα (Calcium Sulfoaluminate Cement, CSA) πλούσια σε ασβέστιο είναι τσιμέντα χαμηλής ενέργειας και εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η εξοικονόμηση ενέργειας – θερμικής και ηλεκτρικής – φτάνει το 25% ενώ η μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> πλησιάζει το 20 – 30 %. Για την παραγωγή του απαιτείται λιγότερος ασβεστόλιθος και χαμηλότερη κατανάλωση καυσίμου. Η πρόκληση σε αυτών των τύπων τα τσιμέντα είναι ότι λόγω των εναλλακτικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεσή τους, το κόστος παραγωγής του μπορεί να στοιχίσει έως και 2 φορές πιο πολύ από ένα λευκό τσιμέντο Portland.

Η χρήση εναλλακτικών συμπληρωματικών υλικών κατάλληλων για την παραγωγή τσιμέντου είναι ίσως μια από τις πιο επιτυχημένες στρατηγικές. Η συμμετοχή τσιμέντου, άμμου, χαλικιών και νερό δημιουργούν το σκυρόδεμα. Μέχρι τώρα στην σύνθεση του σκυροδέματος κύριο συστατικό αποτελούσε το OPC, παρόλα αυτά τα τελευταία χρόνια στο μίγμα προστίθονται παραπροϊόντα διαδικασιών άλλων βιομηχανιών ή φυσικά υλικά που χαρακτηρίζονται ως πρόσθετα ποζολανικά υλικά, γνωστά και ως **Supplementary Cementitious Materials (SCM)**. Η συμμετοχή τους στο τσιμέντο Portland, σε αναμεμιγμένα τσιμέντα και τέλος στο σκυρόδεμα είναι σημαντική.

Στο σκυρόδεμα προσδίδουν μια σειρά από επιθυμητές ιδιότητες όπως η βελτίωση της αντοχής σε θλίψη και κάμψη, η μείωση της διαπερατότητας και της απαίτησης για νερό, η ελεγχόμενη ενεργότητα των αλκαλίων, η αυξημένη αντοχή σε θειικά και η συμβολή τους στην ανάπτυξη της σκλήρυνσης ως ιδιότητας στο σκυρόδεμα είναι μόνο μερικές από αυτές.

Η χρήση τους στο σκυρόδεμα έχει αυξηθεί τα τελευταία 30 χρόνια, καθώς συνιστώνται συνήθως από υποπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών, των οποίων η χρήση ενδέχεται να συμβάλλει θετικά στο περιβάλλον και στην εξοικονόμηση ενέργειας. Η φιλική στάση τους προς το περιβάλλον έγκειται στην ιδιότητα τους να καταναλώνουν μικρότερα ποσά ενέργειας, συνεπώς με την συνεισφορά τους, η βιομηχανία τσιμέντου βρίσκεται ένα βήμα πιο κοντά στην δημιουργία αειφόρων κατασκευών.

Τα SCM χαρακτηρίζονται ως ποζολανικά αλλά αυτό δεν σηματοδοτεί ότι έχουν και ποζολανικές ιδιότητες` η ανάμιξη και ο συνδυασμός τους με το τσιμέντο είναι η αιτία που συγκαταλέγονται ως ποζολανικά και αναπτύσσουν αυτές τις ιδιότητές τους. Ως ποζολάνες χαρακτηρίζονται υλικά (ανόργανα) με υδραυλικές ιδιότητες (ανάλογες με αυτές που αναπτύσσει και το τσιμέντο). Μπορεί να είναι τεχνητές ή φυσικές. Οι φυσικές ποζολάνες είναι ορυκτά ηφαιστειακής προέλευσης που περιέχουν υψηλό ποσοστό πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου.

Τα SCMs παρέχουν την δυνατότητα μερικής αντικατάστασης του περιεχομένου του τσιμέντου σε κλίνκερ. Όταν υλικά όπως τα calcined clays – πυρωμένες άργιλοι (άμορφες) πλούσιες σε αργιλοπυριτικά με δομές που δεν παρουσιάζουν ενεργές υαλώδεις φάσεις σκωριών ή ιπτάμενης τέφρας – χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ποζολανικά υλικά, το περιεχόμενο σε κλίνκερ φτάνει τα 65 – 70 %, ενώ όταν τα calcined clays συνδυαστούν με ασβεστόλιθο το επίπεδο υποκατάστασης ανέρχεται και το περιοχόμενο σε κλίνκερ μειώνεται και φτάνει περίπου τα 50% με παρόμοιες μηχανικής ιδιότητες.

Σημαντική είναι και η συνεισφορά του ασβεστόλιθου από θέμα αντικατάστασης του κλίνκερ καθώς η παρουσία του σε σχέση με το κλίνκερ οδηγεί σε μείωση τόσο του κόστους όσο και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Οι πιο κοινές συμπληρωματικές τεχνητές ποζολάνες (ως παραπροϊόντα από βιομηχανίες) είναι:

9.3 η **ιπτάμενη τέφρα (fly ash)** (υποπροϊόν της καύσης άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας)

9.4 **οι σκωρίες υψικαμίνων (ground granulated blast furnace slag)** (πρόκειται για υποπροϊόν της βιομηχανίας σιδήρου)

9.5 **η πυριτική παιπάλη (silica fume)** (παραπροϊόν από την κατασκευή χαλαζία υψηλής καθαρότητας και κράματος σιδήρου)

και από φυσικές ποζολάνες υπάρχουν:

- **ο ασβεστίτης (calcium carbonate)**
- **οι φρυγμένες άργιλοι (calcined clays)**
- **οι αργιλικόι σχιστόλιθοι (shales)**
- **οι μετακαολίνες (metakaolin)**
- **ηφαιστειακό γυαλί και τόφφοι και ζεολιθικοί τόφφοι, διατομίτες.**

## 9.3 Τεχνητές Ποζολάνες

### 9.3.1 Ιπτάμενη Τέφρα – Fly Ash

Είναι μια εξαιρετικά λεπτή σκόνη που αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια μεγέθους μικρότερα των 50μm. Είναι υποπροϊόν της καύσης άνθρακα που απολαμβάνεται από εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ανήκει στις ποζολάνες και είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιημένη. Η ιπτάμενη τέφρα δύναται να έχει τον ρόλο του αντισταθμιστή, δηλαδή ως συστατικό του τσιμέντου μπορεί να καλύψει απώλειες πολύτιμων μετάλλων και ποσοστών οξειδίων που οι πρώτες ύλες αδυνατούν ή δυσκολεύονται να συγκεντρώσουν. Η χρήση της στην παραγωγή σκυροδέματος δεσμεύει λιγότερα ποσά ενέργειας και προσφέρει βελτιωμένη απόδοση τόσο σαν τελικό προϊόν τσιμέντου όσο και στην τελική κατασκευή (πχ ένα κτίριο). Με αυτόν τον τρόπο συμβάλλει στις αειφόρες κατασκευές. Υπάρχουν δύο τύποι ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα σύμφωνα με το ASTM C618 και πρόκειται για τις κατηγορίες C και F.

#### *Κατηγορία C*

Τέφρα με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Έχει καλές ποζολαντικές και υδραυλικές ιδιότητες.

#### *Κατηγορία F*

Τέφρα με χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Αυτό το χαρακτηριστικό της την καθιστά ικανή να μπορεί να ελέγχει και να μετριάσει αποτελεσματικά την αύξηση της θερμότητας κατά την σκλήρυνση του σκυροδέματος και ως εκ τούτου θεωρείται ικανική για μίγματα υψηλής αντοχής ή για χρήση σε περιοχές όπου το κλίμα είναι θερμό. Μια ακόμα σημαντική ιδιότητα της συγκεκριμένης κατηγορίας fly ash είναι η ανάπτυξη αντοχών σε θειούχα και θειικά άλατα στο σκυρόδεμα.

### 9.3.2 Κοκκοποιημένη Σκωρία Υψικαμίνου ή Τσιμέντο Σκωρίας – Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) or Slag Cement

Είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας ταχείας ψύξης της λιωμένης σκωρίας που δημιουργείται κατά την παραγωγή σιδήρου. Κατά την διαδικασία κατασκευής του σιδήρου, τα υλικά θερμαίνονται σε υψικάμινο. Η σκωρία ανεβαίνει στην κορυφή και διαχωρίζεται από το σίδηρο για περαιτέρω επεξεργασία. Όταν η σκωρία διαχωριστεί τελικώς από το σίδηρο, ψύχεται γρήγορα με νερό και έτσι αλλάζει η μορφολογία της (κοκκοποιημένη). Αυτή η μορφολογική αλλαγή παρέχει στην σκωρία τις απαιτούμενες ιδιότητες που θα έπρεπε να έχει για την συμπερίληψή της στην σύσταση του τσιμέντου. Η κονιοποιημένη σκωρία περνάει από δεύτερη άλεση – με ελεγχόμενη λεπτότητα και συνήθως μεγαλύτερη από αυτή του τσιμέντου – και το τελικό προϊόν αποκτά το όνομα GGBFS.

Το υλικό υπόκειται σε άλεση και παίρνει την μορφή σκόνης. Όταν συνδυάζεται με νερό αναπτύσσει περαιτέρω τις υδραυλικές του ιδιότητες. Όταν το σκυρόδεμα είναι εμπλουτισμένο με τσιμέντο σκωρίας, τείνει να εμφανίζει υψηλότερες αντοχές συμπίεσης και χαμηλότερη διαπερατότητα σε σύγκριση με το συνηθισμένο τσιμέντο τύπου Portland.

### 9.3.3 Πυριτική Παιπάλη / Silica Fume

Πυριτική Παιπάλη ή Μικροπυριτία είναι ένα άμορφο (μη κρυσταλλικό) υπόλευκο – σκούρο γκρι πολύμορφο του  $\text{SiO}_2$ . Είναι ένα ιδιαίτερα λεπτόκοκκο υλικό που συλλέγεται ως παραπροϊόν της παραγωγής χαλαζία και κράματος σιδήρου. Κατασκευάζεται από την μείωση χαλαζία υψηλής καθαρότητας με άνθρακα σε φούρνους ηλεκτρικού τόξου. Αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια, με μια μέση διάμετρο κοντά στα  $1\mu\text{m} - 150\text{nm}$ . Το μικρό μέγεθος της την καθιστά κατάλληλη γιατί εισχωρεί μέσα στους ανοιχτούς πόρους του τσιμέντου, τους πληρεί και με αυτόν τον τρόπο βοηθάει στην κατασκευή πιο ισχυρών και συμπαγών υλικών. Επίσης ο συνδυασμός εξαιρετικής λεπτότητας και υψηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου καλύπτει όλες τις προδιαγραφές για να θεωρηθεί ποζολανικό υλικό και μάλιστα αρκετά αποτελεσματικό.



Με την προσθήκη της στο τσιμέντο επιτυγχάνεται

- Βελτίωση της αντοχής σε θλίψη και τριβή. Η βελτίωση αυτή δεν οφείλεται μόνο από την προσθήκη της λεπτόκοκκης παιπάλης στο τελικό προϊόν του τσιμέντου, οφείλεται και στις αντιδράσεις που γίνονται μεταξύ του πυριτίου και του CaOH.
- Μείωση της διαπερατότητας των χλωριούχων ιόντων στο σκυρόδεμα. Η μείωση της διαπερατότητας προστατεύει τον χάλυβα του σκυροδέματος από τυχόν διαβρώσεις που μπορεί να προκύψουν λόγω γεωλογικού περιβάλλοντος που ενδέχεται να είναι πλούσιο σε χλώρια όπως παράκτιες περιοχές.

Table of Properties for Fly Ash, Slag and Silica Fume with Impact on Concrete Properties			
	Fly Ash	Slag	Silica Fume
Specific Gravity	1.9 - 2.8	2.8 - 3.0	2.2 - 2.5
Typical addition rates as percentage of total cementitious materials	C Ash: 10% - 40% F Ash: 10% - 30%	20% - 50%	5% - 10%
Impact on setting times	C Ash: can retard or accelerate F Ash: typically retards	Typically retards but can accelerate	Generally retards
Impact on pumpability and finishability	Generally improves	Little effect	More difficult to finish, can improve pump-ability of a lean mix
Curing considerations	Similar to cement; normal curing methods	Similar to cement; normal curing methods	Reduces bleed water - requires immediate curing
Effect on strength gain	C Ash: can accelerate early F Ash: slow early, increased ultimate	Similar to normal concrete	Improved early and ultimate
Effect on impact and abrasion resistance	Some improvement - governed by compressive strength of mixture and aggregate types		
Effect on scaling resistance	Little impact - can be improved - governed by low w/c ratio and proper air entrainment system		
Effect on permeability and corrosion resistance	Improves	Improves	Greatly Improves
Effect on alkali aggregate reactivity	Improves - testing needed to verify with local material availability		

Εικόνα 121: Ιδιότητες & Χαρακτηριστικά Ιπτάμενης Τέφρας, Σκωρίας Υψικαμίνου και Πυριτικής Παιπάλης (NAHB – National Association of Home Builders – Supplementary Cementitious Materials)

## 9.4 Φυσικές Ποζολάνες

### 9.4.1 Calcined Clays

#### 9.4.1.1 Μετακαολίνης – Metakaolin

Ανήκει στις πυρωμένες αργίλους και προκύπτει από την έψηση του καολίνης (πέτρωμα από όπου απόληπτεται ο καολινίτης, το ορυκτό). Ο μετακαολινίτης διαφέρει από τα υπόλοιπα SCM αφού δεν προκύπτει ως παραπροϊόν από διαδικασίες παραγωγής βιομηχανιών, ούτε αποτελεί ένα εντελώς φυσικό πέτρωμα. Παράγεται υπό πύρωση σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 - 800°C. Η διαδικασία πύρωσης είναι σημαντική καθώς έπειτα από αυτήν καταλογίζεται ως ποζολανικό υλικό και μπορεί να συμμετάσχει με άλλα πρόσθετα στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος. Με την απομάκρυνση του νερού από τον **καολινίτη** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), η δομή του αρχίζει να καταρρέει με αποτέλεσμα να παραμένει μια αργίλο-αλουμινοπυριτική δομή που αναφέρεται ως **μετακαολίνης ή μετακαολινίτης** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Η απομάκρυνση του νερού από το πλέγμα του καολινίτη, ονομάζεται **αφυδροξυλίωση** (αφυδροξυλίωση οδηγεί σε διάσπαση ή μερική διάσπαση της δομής σχηματίζοντας μια μεταβατική φάση με υψηλή αντιδραστικότητα). Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την αφυδροξυλίωση είναι η θερμοκρασία έψησης, η διάρκεια και ο ρυθμός αυτής, ο ρυθμός ψύξης και οι συνθήκες περιβάλλοντος. Η απώλεια μάζας που πραγματοποιείται κατά την αφυδροξυλίωση καθαρού καολινίτη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος φτάνει περίπου τα 14% (39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5%  $\text{SiO}_2$  και 14%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Η συνεισφορά του στο τσιμέντο εξαρτάται από την καθαρότητα του καολινίτη (20-805), από τον οποίο έχει προκύψει, από τις συνθήκες επεξεργασίας του, από τον βαθμό λεπτότητας του τελικού προϊόντος. Επίσης η θερμοκρασία έψησης και ο χρόνος έκθεσης διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στην αντιδραστικότητα του μετακαολίνης. Η παρατεταμένη θέρμανση οδηγεί σε ανακρυστάλλωση και εν τέλη τον σχηματισμό μουλίτη ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) που έχει αντίθετα αποτελέσματα όσον αφορά την αντιδραστικότητα.

Με την παρουσία του μετακαολινίτη στο σκυρόδεμα επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις και αντοχές, ενώ ταυτόχρονα το τελικό προϊόν είναι πολύ ελαφρύ. Το μεπλουτισμένο σκυρόδεμα πλέον, παρουσιάζει αντίσταση στην θλίψη και την κάμψη.

Η διαπερατότητα είναι μειωμένη ενώ η ανθεκτικότητα σε τυχόν χημικές επιθέσεις είναι υψηλή. Ζωτικής σημασίας είναι η μειωμένη επίδραση στην αντιδραστικότητα αλκαλίου-πυριτίου. Το σκυρόδεμα είναι πυκνό ως προς την σύνθεσή του λόγω συσσώρευσης των σωματιδίων.

## 9.5 Χρήση Εναλλακτικών Πηγών Ενέργειας -

### 9.5.1 Concentrated Solar Power

Το Concentrated Solar Power είναι μια σύγχρονη τεχνολογία που αφορά στην απορρόφηση και συγκέντρωση της ηλιακής θερμικής ενέργειας και αποτελούν κατηγορία μιας ευρύτερης ομάδας συγκέντρωσης ηλιακής θερμικής ενέργειας – Concentrated Solar Power. Το σύστημα αυτό διαθέτει καθρέφτες ή φακούς που βοηθούν στην αντανάκλαση των προσπίπτοντων ακτινών. Οι ανακλώμενες πλέον ακτίνες οδηγούνται προς έναν συγκεκριμένο αποδέκτη. Η ενέργεια του ήλιου θερμαίνει ένα υγρό υψηλής θερμοκρασίας που βρίσκεται στον δέκτη.

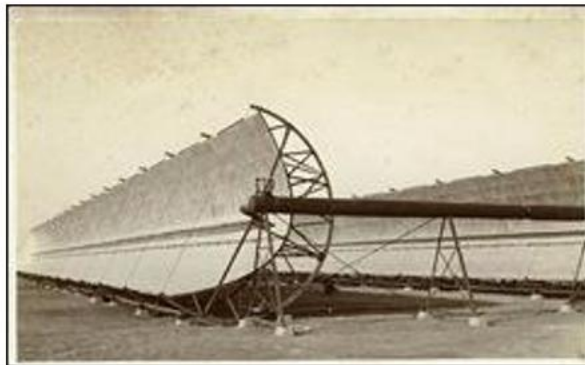
Η ιδέα περί συγκέντρωσης της ηλιακής θερμικής ενέργειας, υποστηρίζεται ότι ξεκίνησε από τον Αρχιμήδη, στην προσπάθειά του να απωθήσει τον Ρωμαϊκό στόλο από τις Συρακούσες. Ο αρχιμήδης χρησιμοποίησε ένα <<φλεγόμενο ποτήρι>> με στόχο να παγιδεύσει τις ακτίνες του ήλιου και να δημιουργήσει φωτιά. Αυτή ήταν η πρώτη απόπειρα συγκέντρωσης και αξιοποίησης της ηλιακής θερμικής ενέργειας, παρόλα αυτά οι ιστορικοί έχουν τις αμφιβολίες τους για την εγκυρότητα της ιστορίας αυτής. Το 1973 ο Έλληνας επιστήμονας Δρ. Ιωάννης Σακκάς θέλοντας να αποδείξει τα λεγόμενα του Αρχιμήδη συνάθροισε 60 άντρες ναυτικούς και τους έδωσε από ένα μακρόστενο καθρέφτη. Σκοπός του πειράματος ήταν οι ναυτικοί να στρέψουν τον καθρέφτη με τέτοιον τρόπο που οι ακτίνες που προσπίπτουν στον καθρέφτη να ανανκλώνται σε ένα σημείο όπου ήταν καλυμμένο από πίσσα που βρισκόταν 49 μέτρα μακριά πάνω σε ένα πλοίο. Το πείραμα πέτυχε και το πλοίο τυλίχτηκε στις φλόγες λίγα λεπτά μετά.

Μέσα στα χρόνια υπήρχαν πολλοί επιστήμονες που προσπάθησαν να πλησιάσουν στην επίτευξη ενός συστήματος συγκέντρωσης της ηλιακής ενέργειας.

Το 1866 ο Auguste Mouchout σκέφτηκε πως θα τον βοηθούσε μια κατασκευή με μορφή γούρνας προκειμένου να παράγει ατμό για την πρώτη ηλιακή ατμομηχανή. Ο Alessandro Battaglia, 20 χρόνια μετά, απονεμήθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για τον πρώτο ηλιακό συλλέκτη.

Οι John Ericsson και Frank Shuman δημιούργησαν συσκευές απορρόφησης ηλιακής ενέργειας για σκοπούς άρδευσης και κίνησης, ενώ το 1913 ο Shuman κατασκεύασε τον πρώτο σταθμό ηλιακής θερμικής ενέργειας ισχύος 55 ίππων (41kW) στο Maadi της Αιγύπτου, για άρδευση.

Το 1968 ο καθηγητής Giovanni Francia σύνθεσε την πρώτη μονάδα συμπυκνωμένης ηλιακής ενέργειας. Η λειτουργία έμοιαζε πολύ με εκείνη των σημερινών ηλεκτροπαραγωγικών σταθμών με ηλιακό δέκτη. Ως υγρό λειτουργίας του δέκτη χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα τηγμένου αλατιού (60% νιτρικό νάτριο και 40% νιτρικό κάλιο).



Εικόνα 122: Σταθμός Ηλιακής Θερμικής Ενέργειας - Maadi, Αίγυπτος.



Εικόνα 123: Πρώτη μονάδα συμπυκνωμένης ηλιακής ενέργειας.

Το σύστημα αυτό διαδέχτηκε ένα σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατασκευασμένο με μορφή παραβολής. Το συγκεκριμένο σύστημα εξασφάλιζε μεγαλύτερη ηλιακή ενέργεια και επικράτησε μέχρι το 2014. Από το 2014 μέχρι σήμερα έχουν δημιουργηθεί πολλές εγκαταστάσεις συγκέντρωσης ηλιακής θερμικής ενέργειας (το Gemasolar Thermosolar Plant στην Ισπανία το 2011, το Ivanpah Solar Power Facility στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, το Quazarzate Solar Power Station στο Μαρόκο, το Liddell στην Αυστραλία ) που λειτουργούν με διαφορετικούς μηχανισμούς ( μηχανισμός – σχέδιο παραβολής, ηλιακός πύργος, σύστημα Fresnel).

Τα συστήματα μιας μονάδας συγκέντρωσης ηλιακής θερμικής ενέργειας ποικίλλουν αλλά έχουν συγκεκριμένες γενικές οδηγίες χρήσης. Τέτοιου είδους συστήματα χρησιμοποιούν καθρέφτες – φακούς οι οποίοι είναι σε θέση να μαζεύουν ένα αξιοσέβαστο ποσό ηλιακής ενέργειας και να το διοχετεύουν σε μια μικρή περιοχή. Το φως που έχει συλλεχθεί μετατρέπεται σε θερμότητα ή πηγή θερμότητας για την τελική μετατροπή του σε ηλεκτρική ενέργεια (ηλιακός θερμοηλεκτρισμός). Σαν συστήματα υπάρχουν:

#### ✚ Parabolic Trough

Το φως συγκεντρώνεται στον δέκτη κατά μήκος της εστιακής γραμμής του ανακλαστήρα. Ο δέκτης είναι τοποθετημένος κατά μήκος της εστιακής γραμμής και είναι πληρωμένος με υγρό συνήθως λιωμένο αλάτι που θερμαίνεται στους 150-350°C. Συστήματα συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας με την μορφή παραβολής είναι το Solar Energy Generating Systems (SEGS) στην Καλιφόρνια, το Nevada Solar One στη Νεβάδα, το Andasol στην Ευρώπη, το Plataforma Solar de Almeria στην Ισπανία.



**Εικόνα 124: Parabolic Trough - Concentrated Solar Power (Oil-Gas Portal – Solar Power Concentration)**

## ✚ Solar Power Tower

Το σύστημα αυτό συγκεντρώνει το ηλιακό φως σε έναν δέκτη, πιο συγκεκριμένα στην κορυφή ενός πύργου. Αποτελείται από μια σειρά από ανακλαστικές παρακολουθησης διπλού άξονα. Το υγρό του δέκτη είναι σύστασης νερού-ατμού ή λιωμένου αλατιού και φτάνει τους 500-1000°C. Μοιάζει αρκετά με τον πύργο που υπάρχει στο σύστημα ανακλαστών Fresnel. Ιδιαίτερο πλεονέκτημα του πύργου ηλιακής ενέργειας είναι ότι οι ανακλαστές δέχονται ρυθμίσεων κάτι που είναι φυσικά πιο εύκολο από το να γίνονται τέτοιες αλλαγές στον ίδιο τον πύργο. Η τεχνολογία των πύργων μπορεί να μην είναι τόσο προηγμένη ακόμη, παρόλα αυτά προσφέρουν υψηλότερη απόδοση (23-35%) και καλύτερη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας.

Εγκαταστάσεις Solar Power Tower είναι το Solar Two στη Καλιφόρνια, ο Planta Solar 10 στο Sanlucar la Mayor της Ισπανίας (πρώτος εμπορικής κλίμακας πύργος ηλιακής ενέργειας στον κόσμο), το Ivanpah στην έρημο Mojave στην Νεβάδα (μεγαλύτερη εγκατάσταση CSP στον κόσμο με τρεις πύργους ηλιακής ενέργειας).



Εικόνα 125: Solar Power Towers, Ivanpah, Nevada (National Geographic – Mojave Mirrors: Worlds Largest Solar Plant Ready to Shine

#### ✚ Fresnel Reflectors

Οι καθρέφτες είναι τοποθετημένοι οριζόντια, είναι επίπεδοι και λεπτοί. Η οριζόντια τοποθέτησή τους, εξοικονομεί μεγαλύτερη επιφάνεια ανάκλασης από ότι ένα σύστημα παραβολής. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται περισσότερο ηλιακό φως. Σε σχέση με ένα σύστημα παραβολής οι ανακλαστήρες Fresnel είναι σαφώς πιο οικονομικοί. Παρόλες τις φαινομενικές ευκολίες του, θεωρείται ένα σύστημα που δεν χαίρει προτίμησης καθώς έχει την χειρότερη απόδοση από τα άλλα. Ελκυστικό στην επιλογή γίνεται μόνο εξαιτίας χαμηλού κόστους. Εγκαταστάσεις τέτοιου είδους βρίσκονται στην Αυστραλία με την Areva Solar, στην Γερμανία με την Novatec Biosol – PE, στην Ινδία με την Solar Fire και στην Κίνα.



Εικόνα 126: Fresnel Reflectors - Concentrated Solar Power (ResearchGate).



### Dish Stirling

Πρόκειται για ένα πιάτο με σχήμα παραβολής όπου συλλέγει όλη την ηλιακή ενέργεια στο δέκτη που βρίσκεται στο κέντρο του (εστία). Ο ανακλαστήρας παρακολουθεί τον Ήλιο κατά μήκος των 2 αξόνων. Το υγρό του δέκτη κατορθώνει να θερμαίνεται μεταξύ 250-700°C. Σαν συστήματα χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση (30%) από ηλιακή σε ηλεκτρική ενέργεια.



**Εικόνα 127: Dish Stirling - Concentrated Solar Power (Energy Efficiency & Renewable Energy- Solar Dis Sets World- Record Efficiency)**

Τέτοιες εγκαταστάσεις εντοπίζονται στην Αυστραλία με το Big Dish, στην Αμερική με τα πιάτα Stirling Energy Systems, United Sun Systems και Science Applications International Corporation, στο Μεξικό με το National Solar Thermal Test Facility.

Η συγκέντρωση και αποθήκευση ηλιακής ενέργειας θεωρείται ότι είναι κλειδί για το μέλλον. Έρευνες έχουν αποδείξει ότι μπορεί να αντιπροσωπεύσει το 25% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών μέχρι το 2050. Με τα χρόνια, έχει προβλεφθεί ότι θα αυξηθούν οι εγκαταστάσεις συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας σε περιοχές με υψηλή ηλιοφάνεια όπως η Αφρική, το Μεξικό, οι νοτιοδυτικές Η.Π.Α.

Η εξέλιξη της τεχνολογίας CSP ενδέχεται να προακλέσει δραστική μείωση των τιμών μέχρι το 2050 αφού οι τιμές ενδέχεται να πέσουν 0,23-0,15€/kWh και σε 0,14-0,10€/kWh.

Το 2009 έγινε μια προσπάθεια για την ανάπτυξη ενός δικτύου ηλιακών σταθμών παραγωγής βασισμένο σε τεχνολογία CSP, γνωστό και ως DESERTEC. Το σχέδιο ήταν να δημιουργηθούν υπερ-τεράστιοι ηλιακοί σθμοί μεγέθους GW οι οποίοι θα καταλάμβαν το 1% κάθε ερήμου παγκοσμίως. Αρχικός στόχος ήταν να καλυφθεί περίπου το 15% της ενέργειας της Ευρώπης μέχρι το 2050 και να ενώσει την Ευρώπη, την Αφρική και την Μέση Ανατολή.

Χώρες και βιομηχανίες από Γερμανία, Ισπανία, Μαρόκο, Σαουδική Αραβία, Αλγερία, Ιταλία, Η.Π.Α, Γαλλία, Κίνα, αλλά και Ελλάδα (ΤΕΡΝΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ Α.Ε.) στήριξαν αυτή την προσπάθεια. Ιδανική τοποθεσία για την υλοποίηση του έργου κατέληξε να είναι η Αλγερία εξαιτίας των μεγάλων ερημικών της εκτάσεων και των άφθονων αποθεμάτων φυσικού αερίου που θα ενίσχυαν την 24ωρη λειτουργία του σταθμού. Τα σχέδια όμως σταμάτησαν όταν πολλά μέλη της προσπάθειας αυτής, εγκατέλεψαν στα τέλη του 2014.

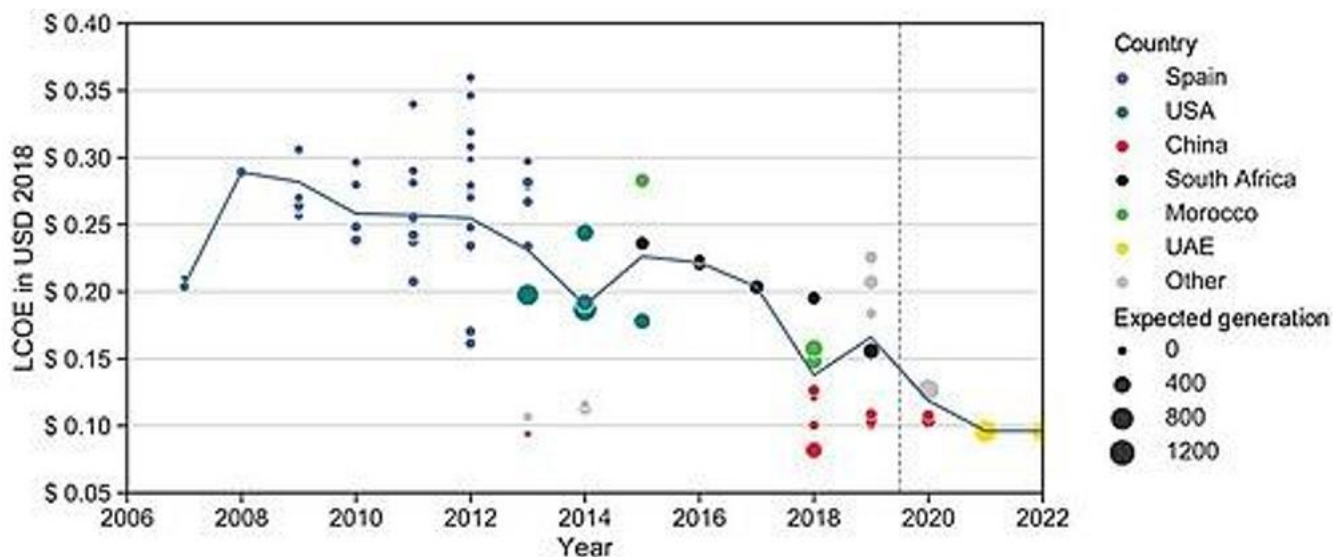
Τεχνολογίες όπως οι CSP παρουσίαζαν και μια σειρά από περιβαλλοντικές επιπτώσεις, σχετιζόμενες κυρίως με το νερό, την χρήση γης (αξιόλογες εκτάσεις γης δεσμεύονται για την εγκατάσταση τέτοιων μονάδων) και την χρήση επικίνδυνων υλικών. Η κατανάλωση νερού για τον καθαρισμό των καθρεφτών – φακών και για ψύξη ήταν υπερβολικά μεγάλη, ενώ η τοποθεσία του σταθμού σε συνήθως ξηρά περιβάλλοντα δεν διευκολύνει την κατάσταση του προβλήματος, αντιθέτως την διογκώνει. Το 2007 το Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α έπειτα από ασκήσεις πίεσης του Κογκρέσου ετοίμασε έρευνα που υποστήριζε ότι η ξηρή ψύξη – αν και πιο ακριβή – έναντι της χρήσης νερού μπορούσε να μειώσει την κατανάλωση του κατά 91-95%. Ξηρή ψύξη χρησιμοποιούν οι εγκαταστάσεις Ivanpah Solar Power (Καλιφόρνια) και Genesis Solar Energy Project (Καλιφόρνια).

Όσον αφορά τις επιπτώσεις που παρουσιάζονται στην άγρια φύση, αυτές περιορίζονται στα πτηνά. Τα έντομα, ως κύρια τροφή των πτηνών, ελκύονται από το φως και τα πτηνά στην προσπάθειά τους να τραφούν καίγονται κοντά στο σημείο που εστιάζει το φως. Πολλές ήταν οι αναφορές για τραυματισμό ή θάνατο εξαιτίας της έντονης θερμότητας.

Τόσο τα CSP όσο και τα φωτοβολταϊκά πάνελ αποτελούν δέκτες ηλιακή ενέργειας. Εδώ και χρόνια τα φωτοβολταϊκά σημειώνουν τεράστια απήχηση στις αγορές εξαιτίας του συνδυασμού κόστους – απόδοσης. Ταυτόχρονα και μέχρι το 2017 οι τεχνολογίες CSP δεν είχαν μεγάλη υποστήριξη από τον επιχειρηματικό κόσμο.

Η προτίμηση ανάμεσα στις δύο τεχνολογίες ηλιακής ενέργειας έγκειται για άλλη μια φορά στο οικονομικό κόστος. Από το 2011 παρατηρήθηκε ραγδαία πτώση στην τιμή των φωτοβολταϊκών κάτι που άφησε το βιομηχανικό κόσμο μετέωρο για το αν θα έπρεπε να συνεχίσει να υποστηρίζει τεχνολογίες όπως οι CSP. Οι μετέπειτα έρευνες (2020) έδειξαν ότι οι σταθμοί συγκέντρωσης ηλιακής ενέργειας κλίμακας παραήταν ακριβό εγχείρημα σε σχέση με τους σταθμούς φωτοβολταϊκής θερμικής-ηλεκτρικής ενέργειας.

Με βάση αυτά η ανάπτυξη σταθμών CSP έχει επιβραδυνθεί σημαντικά καθώς η τεχνολογία αποδείχθηκε ότι ήταν πιο ακριβή σε βάση ανά kWh από την ηλιακή φωτοβολταϊκή και την αιολική ενέργεια. Αυτό όμως που τα καθιστά ανταγωνιστικά όχι μόνο για τα φωτοβολταϊκά αλλά και για το φυσικό αέριο, είναι η δυνατότητά τους να αποθηκεύουν την ηλιακή ενέργεια



Εικόνα 128: Cost development of Concentrating Solar Power: Levelised cost of electricity of the 82 solar-only commercial CSP stations (Taylor & Francis Online - The near- to mid-term outlook for concentratin solar powerQ mostly cloudy, chance of sun)

## 9.5.2 CEMBUREAU – European Cement Association

Το CEMBUREAU αποτελεί μια Ευρωπαϊκή Οργάνωση Τσιμέντου που συνιστάται τόσο από υπεύθυνους χάραξης πολιτικής όσο και από ενδιαφερόμενους φορείς – εταιρίες (κατασκευαστικός κλάδος). Στόχος της είναι η επίτευξη της κλιματικής ουδετερότητας στις βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου μέχρι το 2050 μέσω ενός <<οδικού χάρτη>>. Η μείωση οφείλει να είναι κατά όλο το μήκος της αλυσίδας τσιμέντου προκειμένου ο στόχος (European Green Deal – 2050) να φτάσει πιο κοντά στην υλοποίηση του. Αυτό βέβαια δεν πρόκειται για ένα εύκολο εγχείρημα, καθώς η μετάβαση προς την ουδετερότητα θα απαιτήσει ισχυρές προσπάθειες τόσο από την μεριά της βιομηχανίας όσο και από τις ευνοϊκές συνθήκες που θα χρειαστεί να υπάρχουν για αυτήν, έτσι ώστε να ευδοκιμήσει σαν τομέας επενδύσεων. Με τα μάτια προσηλωμένα σε ένα καλύτερο και φιλικότερο προς το περιβάλλον μέλλον, η Ευρώπη προσπαθεί να διαμορφώσει κοινωνίες που θα βασίζονται στην εξέλιξη, στην κυκλική οικονομία και σε πρόσβαση σε πράσινη ενέργεια και όλα αυτά μέχρι το 2050.

Οι εκπομπές και τα μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα στην τσιμεντοβιομηχανία δεν πηγάζουν τόσο από τις διαδικασίες παραγωγής αλλά από τις πρώτες ύλες, αυτές καθ'αυτές και πιο συγκεκριμένα από τον ασβεστόλιθο. Μπορεί σαν πηγή να σημειώνει κυρίαρχο ρόλο στα ποσά διοξειδίου του άνθρακα που τροφοδοτεί την ατμόσφαιρα, παρόλα αυτά δεν πρέπει να παραλείπεται το γεγονός ότι μεγάλο μέρος των κατασκευών που σχετίζονται με εξοικονόμηση ενέργειας και προστασίας περιβάλλοντος έχουν τσιμεντένια θεμέλια όπως πχ, οι βάσεις των ανεμογεννητριών, τα υδροηλεκτρικά φράγματα και άλλα. Συνεπώς το τσιμέντο δεν είναι τόσο κακό σαν υλικό – όσον αφορά την σχέση του με το περιβάλλον – όπως εντόνως πιστεύεται. Συμβάλλει με τον τρόπο του στην υλοποίηση ενός οικολογικότερου, ενεργειακά αποδοτικότερου, απαλλαγμένου από ρύπους, περιβάλλοντος.

Η Πράσινη συμφωνία αναγνωρίζει το ρόλο και την συνεισφορά, λοιπόν, του τσιμέντου στη δόμηση των σύγχρονων κοινωνιών και ανταποκρίνεται θετικά στις θετικές αλλαγές. Ήδη πολλές βιομηχανίες τσιμέντου έχουν αντικαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα με εναλλακτικά, σε ένα ποσοστό που πλησιάζει τα 46% (απαλάσσοντας το περιβάλλον από 18 εκατομμύρια τόνους CO<sub>2</sub> ετησίως) .

Το σκυρόδεμα σαν υλικό είναι πλήρως ανακυκλώσιμο με το πέρας της ζωής του, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την φάση κατασκευής επαναρροφάται μέσω του re-carbonation. Η τσιμεντοβιομηχανία χαράζει ένα μονοπάτι με σκοπό τον ολοένα και περαιτέρω περιορισμό του CO<sub>2</sub>. Αυτό το μονοπάτι αναφέρεται τόσο στην κατά μήκος αλυσίδα της παραγωγής όσο και στις εναλλακτικές πρώτες ύλες εφόσον αυτές είναι διαθέσιμες με την υποστήριξη πάντα των νέων τεχνολογιών και του ανθρώπινου δυναμικού που προέρχεται από τα κομμάτια της Παραγωγής και της Έρευνας. Στόχος δεν είναι μόνο η ουδετερότητα εντός των πλαισίων του εργοστασίου, αλλά και η δημιουργία ενός προϊόντος που θα αντέχει στο χρόνο.

Για τους στόχους αυτούς, οι εταιρίες και κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης οφείλουν να συνεργάζονται με την ατζέντα του European Green Deal και να υπακούουν με σεβασμό στις επιταγές και τους ισχύοντες νόμους του πλαισίου. Η αλλαγή στον χαρακτήρα της βιομηχανίας δεν είναι κάτι που επηρεάζει μόνο τις βιομηχανίες τσιμέντου. Η μετάβαση αυτή επεκτείνεται γενικώς τόσο σε εταιρίες όσο και σε κράτη μέλη, όπου τα τελευταία διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην μείωση των εκπομπών. Για την επίτευξη μιας carbon free Ευρώπης, τα επόμενα χρόνια θα πραγματοποιηθούν σημαντικές επενδύσεις (έρευνες, νέες τεχνολογίες, καινούργια έργα) στον τομέα του τσιμέντου πάντα με την αποδοχή κανόνων – πλαισίων και με την επιτήρηση του CEMBUREAU για τα επόμενα βήματα.

Η προσπάθεια της Οργάνωσης CEMBUREAU ξεκίνησε το 2013 και ολοκληρώθηκε το 2018 σχεδιάζοντας έναν οδικό χάρτη και θέτοντας στόχο μείωσης του CO<sub>2</sub> κατά 80% μέχρι το 2050 (από το 1990 η βιομηχανία τσιμέντου είχε μειώσει τις εκπομπές της σε διοξείδιο κατά 15%). Ο χάρτης αυτός βασίστηκε στην αρχή των 5C << Clinker – Cement – Concrete – Construction – Carbonation>> και στην βελτίωση που μπορεί να επιφέρει καθένα αλλά και όλα μαζί για την μείωση των εκπομπών.

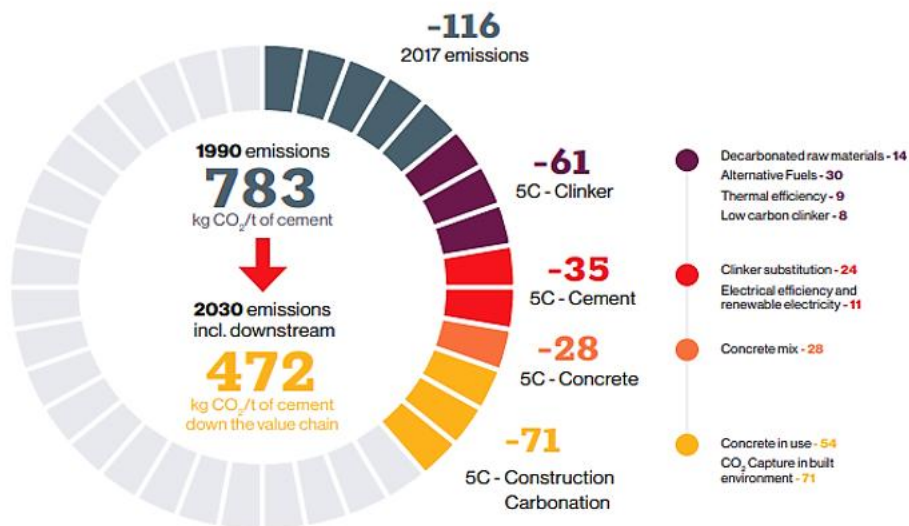


**CLINKER**  
**CEMENT**  
**CONCRETE**  
**CONSTRUCTION**  
**CARBONATION**

Εικόνα 129: 5C - CEMBUREAU



Εικόνα 130: Άμεσοι στόχοι για την μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub> (CEMBUREAU Road Map).



Εικόνα 131: Επιπρόσθετες μειώσεις των εκπομπών CO<sub>2</sub> που δεν συμπεριλαμβάνονται στον οδικό χάρτη. (CEMBUREAU – Road Map)

Στις πύλες που προηγούνται αναφέρονται οι κύριες (πρώτη) και οι δευτερεύουσες (δεύτερη) ενέργειες για μείωση του CO<sub>2</sub>. Κύριο μέλημα του CEMBUREAU - European Cement Association είναι να ελέγχει και να επανεξετάζει τις φάσεις των διαδικασιών περιοδικά καθώς και να παρακολουθεί την πρόοδο που έχουν σημάνει μέχρι τώρα τα μέλη.

### 1C – Clinker

Σαν σύνθετο υλικό που παράγεται έπειτα από άλεση πρώτων υλών (και ασβεστολίθου μέσα σε αυτές) στους 1450°C σε περιστροφικό κλίβανο, θεωρείται ο νούμερο ένας συνεισφέρων στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (60-65%). Το υπόλοιπο των εκπομπών προέρχεται από τα καύσιμα για την θέρμανση του κλιβάνου (40-35%). Για αυτό είναι απαραίτητη η χρήση εναλλακτικών υλικών τα οποία θα έχουν ήδη περάσει από το στάδιο της έψησης, έτσι ώστε όταν ενσωματωθούν στην φαρίνα για τον σχηματισμό κλίνκερ, να μην παράξουν επιπλέον CO<sub>2</sub> κατά την καύση εντός του κλιβάνου. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι υποπροϊόντα από άλλες βιομηχανίες, τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν μέρος του ασβεστολίθου, αλλά και υλικά όπως ο ανακυκλωμένος τσιμεντοπολτός, προϊόντα που έχουν προέλθει από κατεδάφιση, σκωρίες, παραπροϊόντα ασβέστη. Φυσικά προηγούνται μελέτες για την καταλληλότητα και συμβατότητα τέτοιων εναλλακτικών πρώτων υλών από το CEMBUREAU Association. Παρόλα αυτά η εφαρμογή ενός τέτοιου εγχειρήματος μόνο θετικά αποτελέσματα μπορεί να φέρει καθώς έχει υπολογιστεί ότι η προβλεπόμενη μείωση θα ανερχόταν στα 3,5% μέχρι το 2030 και στα 8% μέχρι το 2050. Όσον αφορά την αντιμετώπιση στο θέμα των καυσίμων, η λύση έγκειται στην χρήση εναλλακτικών ή βιομάζας έναντι συμβατικών. Το 2017 η χρήση εναλλακτικών πλησίασε το 46% των συνολικών αναγκών σε καύσιμα που διοχετεύονταν σε κλιβάνους σε όλη την Ευρώπη, εκ των οποίων το 16% ήταν βιομάζα. Δεν υπάρχει αρνητική χροιά από την χρήση εναλλακτικών καυσίμων. Τα ποσοστά εναλλακτικών μπορεί να φτάσουν τα 90% κάτι που οι βιομηχανίες φαίνεται να υποστηρίζουν θερμά. Η συγκεκριμένη πηγή ενέργειας παράγει λιγότερο διοξείδιο και χαίρει υποστήριξης επενδύσεων. Σήμερα υπάρχουν εργοστάσια που βασίζουν εξ ολοκλήρου την ενέργεια του κλιβάνου τους σε εναλλακτικά (Εργοστάσιο Retznei, Εταιρία LafargeHolcim, Αυστρία).

Επόμενο βήμα είναι η κατασκευή νέων τύπων τσιμέντου που θα είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον, κατ'επέκταση θα έχει χαμηλότερο ποσοστό ασβεστολίθου.

Τα τροποποιημένα χημικά τσιμέντα, σε σχέση με το συμβατικό OPC (Ordinary Portland Cement) εξασφαλίζουν 20-30% εξοικονόμηση CO<sub>2</sub>. Εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων τους όμως η χρήση τους περιορίζεται σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Παραδείγματα τέτοιων τύπων τσιμέντου είναι τσιμέντα που παράγονται από Sulpho-Aluminate Clinker, Ferro-Aluminate Clinker, Belite Yelemite-Ferrite Clinker, Calcium Aluminate Clinker και Amorphous Clinker.

Εντός του οδικού χάρτη βρίσκεται και η δέσμευση – χρήση – αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα γνωστό και ως CCUS – Carbon Capture, Utilisation & Storage (η μέθοδος αναλύεται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο). Στόχος είναι η συγκέντρωση του διοξειδίου και η μεταφορά του εντός γεωλογικών σχηματισμών εγκεκριμένων για την φιλοξένηση κοιτασμάτων πετρελαίου ή φυσικού αερίου (Εργοστάσιο Brevik, Εταιρία Heidelberg, Νορβηγία).

Οι καινοτόμες αυτές ιδέες υποστηρίζονται και από το βασικό σχέδιο του Green Deal και τους δύο βασικούς πυλώνες που αντιπροσωπεύει: την κυκλική οικονομία και την ανάπτυξη τεχνολογιών μολύβδου, οι οποίες βοηθούν στην απαλλαγή εκπομπών άνθρακα (όπως ακριβώς η CCUS). Η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι βασικός αρωγός της προσπάθειας αυτής, η διαμόρφωση ευνοϊκών συνθηκών για περαιτέρω χρηματοδοτήσεις και η ορθή-δίκαιη στάση της σε θέματα πολιτικής (διευκόλυνση μεταφοράς απορριμάτων, απαόρευση υγειονομικής ταφής κ.ά) φέρνουν τον τελικό στόχο λίγο πιο κοντά. Πολλά είναι τα ερευνητικά projects που αφορούν τις εκπομπές CO<sub>2</sub> όπως το CEMZero, το SOLCEMENT, το Leilac, το CIMENTALGUE, το WestKuste 100, το Cleanker, το Catch4climate, το RECODE.

Το CEMBUREAU προτείνει μέτρα και ιδέες και για τα επόμενα 4C (Cement – Concrete – Construction – Carbonation).



### 9.5.3 Carbon Capture & Storage (CCS)

Πρόκειται για μέθοδο που αφορά την δέσμευση άνθρακα <<δευτέρας γενιάς>> και την αναγέννηση μέσω αυτής της τεχνικής του ασβεστίου (Ca). Το CCS – CCU είναι μια σειρά τεχνολογιών που δημιουργήθηκε για να βοηθήσει στον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής μέσω της απομόνωσης σημαντικού κλάσματος διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά τις διαδικασίες καύσης των καυσίμων. Τεχνικές όπως το CC περιλαμβάνει δέσμευση, καθαρισμό και συμπίεση CO<sub>2</sub> με τελικό στόχο την αποθήκευση ή την επαναχρησιμοποίηση

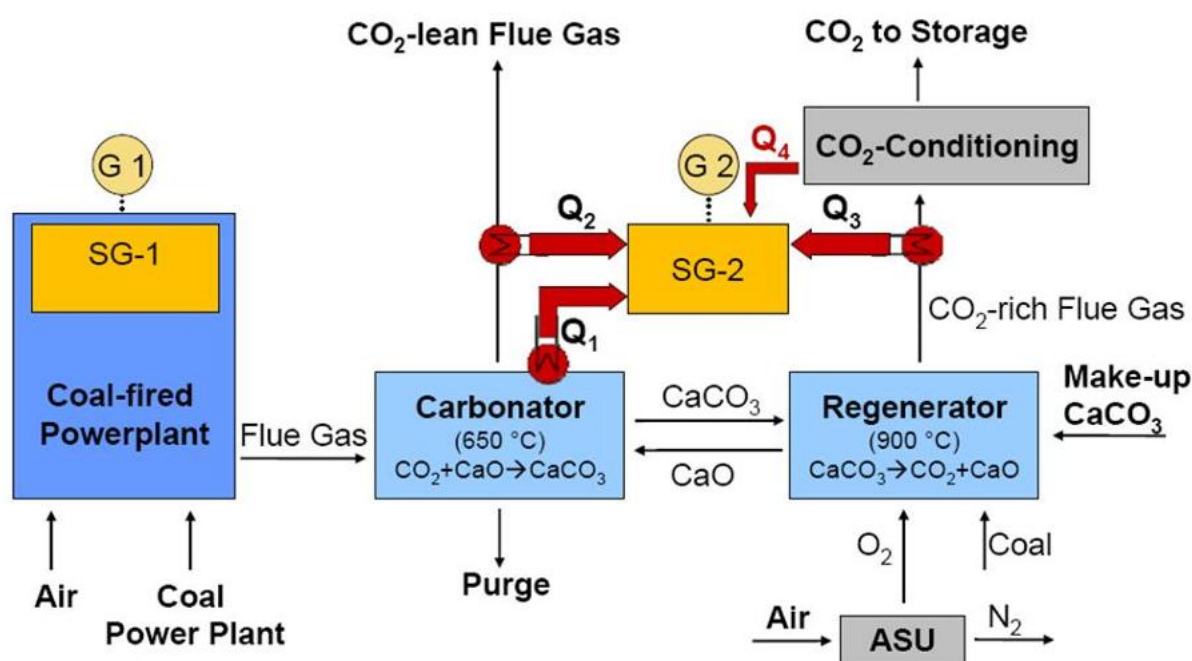
#### 9.5.3.2 Calcium Looping

Η προσπάθεια για συνεχή βελτίωση και εξέλιξη έφερε στο φως μια σειρά εναλλακτικών τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου, οι οποίες αφορούν την χρήση στερεών υλικών ως μέσα απορρόφησης διοξειδίου, υλικών που έχουν ως βάση το ασβέστιο (π.χ. ασβεστόλιθος). Αυτή η νέα καινοτομία ονομάστηκε Calcium Looping. Πολλά είναι τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας. Η υψηλή θερμοκρασία που χρειάζεται για να λειτουργήσει το CL τροφοδοτώντας το σύστημα με επιπλέον θερμική ενέργεια επεξαιρώντας κατά αυτόν τον τρόπο επιπλέον εκπομπές που θα είχαν την δυνατότητα να παραχθούν και η διαθεσιμότητα τέτοιων φιλικών προς το περιβάλλον μέσων απορρόφησης είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο σχεδιασμός και η διαδικασία το Ca-Looping.

Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), στερεής μορφής, αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) αέριας μορφής εντός μια ρευστοστερεής κλίνης – based absorption beds (carbonator), το οποίο προέρχεται από τις εκπομπές των καμινάδων με στόχο να σχηματίσει ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>). Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στους 650°C. Στην συνέχεια ακολουθεί περαιτέρω θέρμανση (900°C) σε διαφορετική ρευστοστερεή κλίνη (calciner) λαμβάνει χώρα η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σε <<καθαρό>> πλέον CO<sub>2</sub> και CaO. Το οξείδιο του ασβεστίου οδηγείται πάλι στο αρχικό στάδιο, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα αποθηκεύεται σε ειδικούς χώρους – ακόμα και εντός γεωλογικών σχηματισμών για πιθανή ανάκτηση πετρελαίου ή φυσικού αερίου – ή προορίζεται για άλλες χρήσεις.

Αυτό φυσικά αποτελεί τέραστιο πλεονέκτημα για την βιομηχανία τσιμέντου, αφού επιτρέπει δυνητικά την απαλλαγή από τις εκπομπές τέτοιου είδους. Ιδανικά το CaO που εξέρχεται του calciner θα μπορούσε να ανακυκλώνεται συνεχώς.

Ωστόσο με την συνεχή ανακύκλωσή του χάνει την φέρουσα ικανότητά του με αποτέλεσμα μετά από πολλαπλά loops να μην μπορεί να συνενωθεί CO<sub>2</sub> για την δημιουργία ανθρακικού ασβεστίου και τότε προτιμάται να χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη και να οδηγείται σε καύση στον κλίβανο.

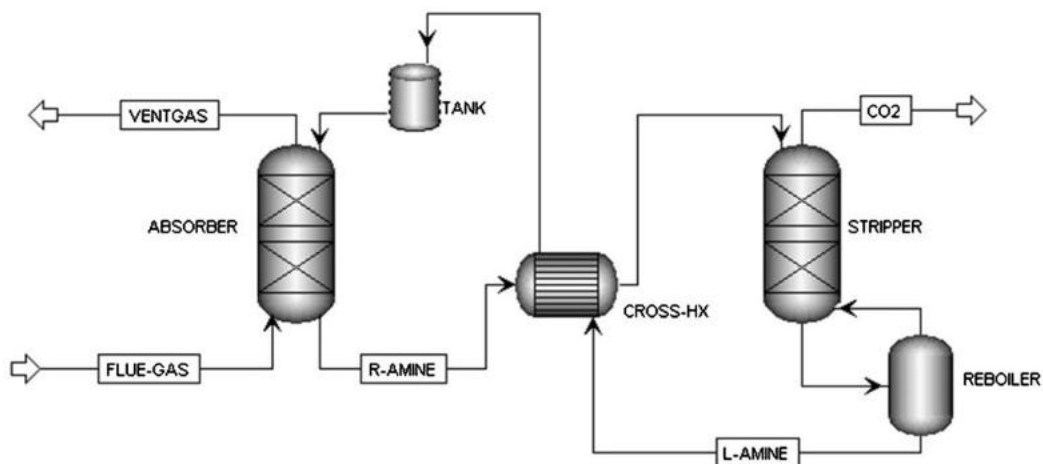


Εικόνα 132: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας Calcium Looping (CAL-MOD - Modelin and Experimental validation of Calcium Looping CO<sub>2</sub>-capture process for near zero CO<sub>2</sub> emission power plants).

### 9.5.3.2. MEA Absorption

Η χρήση αμινών, και πιο συγκεκριμένα μονοαιθανολαμίνης (MEA), για την δέσμευση CO<sub>2</sub> είναι ένας άλλος τρόπος συγκέντρωσης και αποθήκευσης του αέριου ρύπου. Ο βασικός σχεδιασμός της τεχνολογίας αυτής είναι η διοχέτευση των καυσαερίων σε έναν πύργο απορρόφησης <<absorber tower>> όπου εκεί αντιδρά με την αμίνη. Τα αέρια με μειωμένη περιεκτικότητα σε διοξείδιο, αποβάλλονται από το ανώτερο τμήμα του πύργου, ενώ το εμπλουτισμένο σε CO<sub>2</sub> διάλυμα της αμίνης φεύγει στο κάτω μέρος του absorber, το οποίο στη συνέχεια θερμαίνεται από μια μονάδα που ονομάζεται cross heat exchanger. Από εκεί τροφοδοτείται σε άλλη μονάδα, γνωστή και ως stripper, όπου αυτή αναλαμβάνει τον διαχωρισμό της αμίνης από το διοξείδιο του άνθρακα. Το CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται στην κορυφή του stripper, ενώ το διάλυμα της αμίνης οδηγείται πίσω στον absorber. Πριν από τη στήλη απορρόφησης, υπάρχει μια δεξαμενή αποθήκευσης (tank) και έχει τοποθετηθεί εκεί για να μειώνει τις διακυμάνσεις στη μονάδα του absorber λόγω ξαφνικών διακυμάνσεων στο τμήμα stripper της εγκατάστασης. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την συνεχή εναλλαγή και αναγέννηση των διαλυτών.

Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι για τη παραγωγή μονοαιθανολαμίνης από



Εικόνα 133: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας MEA absorption.

αμμωνία συμβάλλουν αξιόλογες ποσότητες CO<sub>2</sub> (διαδικασία Haber-Bosch). Επιπρόσθετα η διαδικασία αυτή καθ'αυτή εξοπλίζει με περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα την ατμόσφαιρα καθώς μετά την ανακύκλωση της αμίνης χρειάζεται την συμμετοχή καυσίμων. Συνεπώς αυτό σηματοδοτεί με ένα επιπλέον κλάσμα διοξείδιο που υπό άλλες συνθήκες δεν θα υπήρχε. Σαν μέθοδος θέτει κάποια ερωτηματικά ως προς τα πραγματικά οφέλη της.

Άλλες μέθοδοι για Carbon Capture & Storage αποτελούν οι:

- ✚ Membrane
- ✚ Oxyfuel Combustion
- ✚ Chemical looping combustion
- ✚ Cryogenic

## Επίλογος

Η ανάγκη του ανθρώπινου είδους για ένα ασφαλέστερο και πιο πράσινο μέλλον θα γίνεται ολοένα και πιο αναγκαία τα επόμενα χρόνια. Η προσπάθεια ωστόσο θα πρέπει να είναι συλλογική προκειμένου να εξασφαλιστεί η προστασία και διατήρηση της φυσικότητας του περιβάλλοντος. Η Ευρωπαϊκή Ένωση ήδη έχει θέσει τους στόχους και οδεύει προς τα εκεί ωθώντας τα κράτη-μέλη της και τις βιομηχανίες στο πράσινο μονοπάτι που έχει διαλέξει. Η βιομηχανία τσιμέντου και ο κατασκευαστικός κλάδος θα είναι σημαντικός αρωγός αυτής της προσπάθειας.

Οι τσιμεντοβιομηχανίες και γενικά οι εταιρίες θα πρέπει να δεσμευτούν και να κατανοήσουν βαθιά την κρισιμότητα της κατάστασης και την σημασία που έχει για την ανθρώπινη ζωή και την φύση η προστασία του περιβάλλοντος. Ειδικότερα για την εταιρία TITAN το ήθος και το αίσθημα περιβαλλοντικής ευθύνης είναι υψηλό. Σαν μεγάλη εξορυκτική εταιρία, ποτέ δεν έδρασε με περιφρόνηση ή αδιαφορία προς τα περιβαλλοντικά ζητήματα. Η αποκατάσταση των λατομείων μετά το πέρας ζωής τους και η προστασία αυτών των χώρων για πολλά μετέπειτα χρόνια είναι πάγια πολιτική της εταιρίας. Η δέσμευσή της με ISO-14001 που αφορά την περιβαλλοντική διαχείριση και με ISO-9001 για συνεχή βελτίωση είναι δρόμοι που έχει διαλέξει να βαδίζει πολλά χρόνια τώρα. Εταιρίες και βιομηχανίες με βαθιά αισθήματα σεβασμού προς την φύση είναι αυτό που χρειάζεται τώρα ο πλανήτης.

Άλλωστε..

<< THE EARTH IS A FINE PLACE AND WORTH FIGHTING FOR.>>

## Βιβλιογραφία

*A Beginners Guide Thermogravimetric Analysis (TGA)*. [Ηλεκτρονικό] PerkinElmer. [https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq\\_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis\\_009380c\\_01.pdf](https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf).

*Αργίλιο*. [Ηλεκτρονικό] [http://195.134.76.37/quali/quali\\_C03\\_A1.htm](http://195.134.76.37/quali/quali_C03_A1.htm).

*ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ*. [Ηλεκτρονικό]

[http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/D4F6D611A08F6287C2257EC2001E205C/\\$file/geotrisis.pdf](http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/D4F6D611A08F6287C2257EC2001E205C/$file/geotrisis.pdf).

*USES OF BARYTES*. [Ηλεκτρονικό] <http://3.imimg.com/data3/CM/CW/MY-1622416/pharmaceutical-industry.pdf>.

**Hobart M. King**. Geology.com. *Fluorite (also known as Fluorspar)*. [Ηλεκτρονικό] <https://geology.com/minerals/fluorite.shtml>.

911 Metallurgist. *Hammer Mill Operating Principle*. [Ηλεκτρονικό]

<https://www.911metallurgist.com/blog/hammer-mill-operating-principle/>.

**A. Diouri, A. Bouregba. 2018**. *Influence of Fluorine on Clinker burnability and mechanical properties of CPA Moroccan cement*. 2018.

**A. V. Kazakov, E. I. Sokolova. 1951**. *Conditions of the formation of fluorite in sedimentary rocks*. United States : s.n., 1951.

**1997**. ACS Chemistry for Life. *Production of Aluminum: The Hall-Héroult Process*.

[Ηλεκτρονικό] 1997.

<https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/aluminumprocess.html#aluminum-production-electrochemistry>.

**al, Xabier M Aretxabaleta et. January 2020**. IOPSCIENCE. *Electronic and elastic properties of brownmillerite*. [Ηλεκτρονικό] January 2020.

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab61a1/pdf>.

**Alsop, Phillip A. January, 2014**. *The Cement Plant Operations Handbook*. Sixth Edition. UK : Tradeship Publications Ltd, January, 2014.

**Amanda Grennell . 2019**. SCIENTIFIC AMERICAN. *The Decades-Long War on Smog*.

[Ηλεκτρονικό] 16 April 2019. [https://blogs.scientificamerican.com/observations/the-decades-long-war-on-](https://blogs.scientificamerican.com/observations/the-decades-long-war-on-smog/#:~:text=One%20sunny%20summer%20day%20in,episode%20of%20%E2%80%9Cphotochemical%E2%80%9D%20smog..)

[smog/#:~:text=One%20sunny%20summer%20day%20in,episode%20of%20%E2%80%9Cphotochemical%E2%80%9D%20smog..](https://blogs.scientificamerican.com/observations/the-decades-long-war-on-smog/#:~:text=One%20sunny%20summer%20day%20in,episode%20of%20%E2%80%9Cphotochemical%E2%80%9D%20smog..)

*Analyst*. **A.W. Coats, J.P. Redrern**. Thermogravimetric Analysis, A review, London : Royal Society of Chemistry.

**Andrew, Robbie M. 2019**. Copernicus. *Global CO2 emissions from cement production*,.

[Ηλεκτρονικό] 2019. <https://essd.copernicus.org/articles/11/1675/2019/essd-11-1675-2019.pdf>.

**Anežka Zezulová, Theodor Staněk, Tomáš Opravilb. 2016.** ScienceDirect. *The Influence of Barium Sulphate and Barium Carbonate on the Portland Cement*. [Ηλεκτρονικό] 2016. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816317465>.

**Anna Strunecka, Jiří Patočka, Paul Connett. 2004.** Journal of Applied BIOMEDICINE. *Fluorine in medicine*. [Ηλεκτρονικό] 2004. [https://jab.zsf.jcu.cz/artkey/jab-200403-0003\\_fluorine-in-medicine.php](https://jab.zsf.jcu.cz/artkey/jab-200403-0003_fluorine-in-medicine.php).

AUSTRALIAN ANTARCTIC PROGRAM. *POLAR STRATOSPHERIC CLOUDS*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.antarctica.gov.au/about-antarctica/ice-and-atmosphere/atmosphere/clouds-and-radiation/polar-stratospheric-clouds/>.

**Bahareh Reza, Atousa Soltani, Rajeev Ruparathna, Rehan Sadiq, Kasun Hewage. 2013.** Environmental and economic aspects of production and utilization of RDF as alternative fuel in cement plants: A case study of Metro Vancouver Waste Management. *Resources, Conservation and Recycling*. Canada : ELSEVIER, 2013.

**Barboza, Tony. 2020.** PHYS.ORG. *Los Angeles began 2020 with a clean-air streak but ended with its worst smog in decades*. [Ηλεκτρονικό] 7 December 2020. <https://phys.org/news/2020-12-los-angeles-began-clean-air-streak.html>.

Barytes. *THE BARYTES ASSOCIATION NEWS*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.barytes.org/news/>.

BASER MINING. *Plastics & Rubber Compounds - Barite (Baryte, BaSO<sub>4</sub>, Natural Barium Sulfate)*. [Ηλεκτρονικό] <https://basermining.com/products/plastics-rubber-compounds>.

**Bethel Afework, Jordan Hanania, Kailyn Stenhouse, Jason Donev. 2018.** ENERGY EDUCATION. *Photochemical smog*. [Ηλεκτρονικό] 3 September 2018. [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photochemical\\_smog](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photochemical_smog).

Bitesize. *What are electrolytes and what happens in electrolysis? - OCR 21C*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.bbc.co.uk/bitesize/guides/zxyq4qt/revision/4#:~:text=Extraction%20of%20aluminium&text=Aluminium%20ore%20is%20called%20bauxite,electricity%20can%20pass%20through%20it..>

Britannica. *Hall-Héroult process*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.britannica.com/technology/Hall-Heroult-process>.

**2021.** Brunel. *Concentrated Solar Power (CSP), Explained*. [Ηλεκτρονικό] 04 March 2021. <https://www.brunel.net/en/blog/renewable-energy/concentrated-solar-power>.

**C.C. Dean, J. Blamey, N.H. Florin, M.J. Al-Jeboori, P.S. Fennell. 2011.** The calcium loopin cycle for CO<sub>2</sub> capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chemical Enginnering Research and Design*. s.l. : European Federation of Chemical Engineering, IChemE- Institution of Chemical Engineers, 2011.

CAL-MOD. *Modeling and Experimental validation of Calcium Looping CO<sub>2</sub>- capture process for near zero CO<sub>2</sub> emission power plants*. [Ηλεκτρονικό] <http://cal-mod.eu-projects.de/CONCEPT/tabid/607/Default.aspx> .

**2013.** Caltech. *Fifty Years of Clearing the Skies*. [Ηλεκτρονικό] 25 April 2013. <https://www.caltech.edu/about/news/fifty-years-clearing-skies-39248>.

CCHEM - University of California, Berkeley. *Stratospheric Ozone Depletion - Chapman Reactions*. [Ηλεκτρονικό] [http://www.cchem.berkeley.edu/molsim/teaching/fall2008/ozone/Ozone%20website\\_files/Page603.htm](http://www.cchem.berkeley.edu/molsim/teaching/fall2008/ozone/Ozone%20website_files/Page603.htm).

CDC - Centers for Disease Control and Prevention. *Carbon Monoxide Poisoning*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.cdc.gov/co/faqs.htm>.

CEMBUREAU. *Cementing the European Green Deal*. [Ηλεκτρονικό] <https://cembureau.eu/library/reports/2050-carbon-neutrality-roadmap/>.

**Center, National Minerals Information.** USGS - United States Geological Survey . *Fluorspar Statistics and Information*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/fluorspar-statistics-and-information>.

**Chandler, David L. 2019.** WORLD ECONOMIC FORUM. *Researchers have created emissions-free cement*. [Ηλεκτρονικό] 18 September 2019. <https://www.weforum.org/agenda/2019/09/cement-production-country-world-third-largest-emitter/>.

Chapter 3: Fly Ash, Sla, Silica Fume and Natural Pozzolans. s.l. : University of Memphis.

**Chatterjee, T. K.** *Burnability and Clinkerization of Cement Raw Mixes* . India : s.n.

**2019.** Chemical Book. *Physical Properties and Uses of Fluorite*. [Ηλεκτρονικό] 3 December 2019. <https://www.chemicalbook.com/Article/Physical-Properties-and-Uses-of-Fluorite.htm>.

Chemical Industry. *Basofor*. [Ηλεκτρονικό] <http://web1.chinanetsun.com/chem/guizhou/tqhg/pages/basoforen.htm>.

CHIYODA CORPORATION. *Concentrated Solar Power (CSP)*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.chiyodacorp.com/en/service/solar-energy/>.

**Christian J. Engelsen . 2007.** SINTEF. *Advanced cementing materials - Reduced CO<sub>2</sub> - emissions* . [Ηλεκτρονικό] 2007. [https://www.sintef.no/globalassets/sintef-byggforsk/coin/sintef-reports/sbf-bk-a07021\\_effect-of-mineralizers-in-cement-production.pdf](https://www.sintef.no/globalassets/sintef-byggforsk/coin/sintef-reports/sbf-bk-a07021_effect-of-mineralizers-in-cement-production.pdf).

**CHRISTINA NUNEZ. 2019.** NATIONAL GEOGRAPHIC. *Acid Rain, explained*. [Ηλεκτρονικό] 28 February 2019. <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/acid-rain>.



**2014.** CIR- SAFETY. *Safety Assessment of Barium Sulfate as Used in Cosmetics*. [Ηλεκτρονικό] 2014. <https://www.cir-safety.org/sites/default/files/barium062014final.pdf>.

**Čirjak, Antonia. 2020.** WorldAtlas. *What Are The 5 Layers Of The Earth's Atmosphere?* [Ηλεκτρονικό] 1 May 2020. <https://www.worldatlas.com/articles/what-are-the-5-layers-of-the-earth-s-atmosphere.html>.

**2020.** CISION PR Newswire. *Mining Brief: Global Fluorite Market is Very Promising as Fluorspar Beneficial Uses and Applications Expand*. [Ηλεκτρονικό] October 2020. <https://www.prnewswire.com/news-releases/mining-brief-global-fluorite-market-is-very-promising-as-fluorspar-beneficial-uses-and-applications-expand-301155427.html>.

**Dalgaard, Birgitte. 2020.** SDU. *Concrete absorbs large amounts of CO2*. [Ηλεκτρονικό] 21 September 2020. <https://www.sdu.dk/en/nyheder/forskningsnyheder/beton-opsuger-co2>.

**Davis, Hubert W.** Fluorspar and Cryolite. *Mineral Resources of the United States, Part 2*.

**Denchak, Melissa. 2019.** NRDC. *Greenhouse Effect 101*. [Ηλεκτρονικό] 16 July 2019. <https://www.nrdc.org/stories/greenhouse-effect-101>.

DESERTEC FOUNDATION. *DESERTEC: Sustainable Wealth for Every Human on Earth*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.desertec.org/>.

**Dongyong Zhang, Junjuan Liu & Bingjun L. 2014.** Tackling Air Pollution in China—What do We Learn from the Great Smog of 1950s in LONDON . *Sustainability*. 2014.

**E. Najafi Kani, A. Allahverdi. 2010.** *Fast Set and High Early Strength Cement from Limestone*,. 2010.

earth observatory. *Caldera Lakes to the North of Rome*. [Ηλεκτρονικό] <https://earthobservatory.nasa.gov/images/82054/caldera-lakes-to-the-north-of-rome>.

Eclipse. *Ivittuut Project*. [Ηλεκτρονικό] <https://eclipseuranium.com.au/projects/ivittuut-project/>.

**2021.** eclipseuranium. *ACQUISITION OF THE WORLD'S LARGEST HISTORICAL CRYOLITE MINE WITH RARE*. [Ηλεκτρονικό] 14 January 2021. <http://eclipseuranium.com.au/wp-content/uploads/2021/01/2021.01.14-Acquisition-of-the-Worlds-Largest-Historical-Cryolite-Mine.pdf>.

**2015.** EPA. *Criteria Air Pollutants* . [Ηλεκτρονικό] October 2015. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/ace3\\_criteria\\_air\\_pollutants.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/ace3_criteria_air_pollutants.pdf).

EPA - United States Environmental Protection Agency. *Overview of Greenhouse Gases*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.

EPA United States Environmental Protection. *What is Acid Rain?* [Ηλεκτρονικό] <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>.





Eur-Lex. *Συμφωνία του Παρισιού*. [Ηλεκτρονικό] [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX:22016A1019\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX:22016A1019(01)).

**2019**. Eur-Lex. *Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία*. [Ηλεκτρονικό] 2019. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?qid=1596443911913&uri=CELEX:52019DC0640#document2>.

Eurofluor. *Petroleum Production*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.eurofluor.org/hf-applications/petroleum-production/>.

EUROFLUOR. *Metallurgical Industry*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.eurofluor.org/hf-applications/metallurgical-industry/>.

*EUROPEAN STANDARD, EN 199-1*. **2004**. Brussels : European Committee For Standardization , 2004.

eurostat - Statistics Explained. *Glossary:Fossil fuel*. [Ηλεκτρονικό] [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Glossary:Fossil\\_fuel](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Glossary:Fossil_fuel).

Future Marketin Sights. *Fluorite Market Overview*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.futuremarketinsights.com/reports/fluorite-market>.

**G. Ökten, O. Kural, E. Algurkaplan**. Global Intrima Bulletin. *Methods of Coal Stacking*. [Ηλεκτρονικό] [http://global-intrima.com/media/news/METHODS\\_OF\\_COAL\\_STACKING.pdf](http://global-intrima.com/media/news/METHODS_OF_COAL_STACKING.pdf).

**Garside, M. 2021**. statista. *Barite production worldwide from 2011 to 2020*. [Ηλεκτρονικό] 22 February 2021. <https://www.statista.com/statistics/799487/global-barite-production/>.

GCCA. *Calcium Looping*. [Ηλεκτρονικό] <https://gccassociation.org/cement-and-concrete-innovation/carbon-capture-and-utilisation/calcium-looping/>.

GMI - Global Market Insights. *Fluorspar Market Size By Product (Acidspar, Metaspar, Ceramic), By Application (Aluminum, Steel, Hydrofluoric Acid), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2017 – 2024*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.gminsights.com/industry-analysis/fluorspar-market>.

**Hannah Ritchie, Max Roser**. Our World in Data. *Emissions by sector*. [Ηλεκτρονικό] <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>.

**Hanor, Jeffrey S**. Barite–Celestine Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*.

healthline. *What conditions does a barium swallow help diagnose?* [Ηλεκτρονικό] <https://www.healthline.com/health/barium-swallow#purpose>.

**Hewlett, Peter C. 1998**. *LEA'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE*. s.l. : ELSEVIER, 1998. Fourth Edition.

**Horst-Micael Ludwig, Wensheng Zhang. 13 May 2015.** Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Researc.* s.l. : ELSEVIER, 13 May 2015.

Husky Energy. *Superior Refinery Rebuild - HF FAQs.* [Ηλεκτρονικό]  
<https://huskyenergy.com/superior/hydrogen-fluoride-faqs.asp>.

IMFORMED - Industrial Mineral Forums & Research. *Fluorine Forum 2019 Reviv.*  
[Ηλεκτρονικό] <http://imformed.com/fluorspar-market-outlook-pitch-perfect-in-prague/>.

Indian Bureau of Mines. *Indian Minerals Yearbook 2015 54th Edition - Cryolite.*  
[Ηλεκτρονικό]  
[http://ibm.nic.in/writereaddata/files/12152016105013IMYB2015\\_Cryolite\\_15122016\\_Adv.pdf](http://ibm.nic.in/writereaddata/files/12152016105013IMYB2015_Cryolite_15122016_Adv.pdf).

IPCC . *The Intergovernmental Panel on Climate Change.* [Ηλεκτρονικό] <https://www.ipcc.ch/>.

**IPCC's Core Writing Team, Pachauri R.Km Reisinger A. 2007.** *imate Change 2007: Synthesis Report.* s.l. : IPCC, 2007. Switzerland.

**Ivittuut, The Abandoned Cryolite Mining Town of. 2020.** AMUSINGPLANET. *The Abandoned Cryolite Mining Town of Ivittuut.* [Ηλεκτρονικό] 4 JANUARY 2020.  
<https://www.amusingplanet.com/2020/01/the-abandoned-cryolite-mining-town-of.html>.

J. Allcock & Sons LTD. *Barytes.* [Ηλεκτρονικό]  
<http://www.allcocks.co.uk/en/products/fillers/barytes.htm>.

**J.I. Tobóna, M.F. Díaz-Burbano, O.J. Restrepo-Baena. 2016.** Optimal fluorite/gypsum mineralizer ratio in Portland cement clinkering. *Materiales de Construcción.* Columbia : s.n., 2016.

**Jamal M.Khatib, Oussama Baalbaki, Adel A.ElKordi. 2018.** Metakaolin. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete.* Lebanon and UK : WP - WOODHHEAD PUBLISHINGG, 2018.

java T point. *Acid Rain.* [Ηλεκτρονικό] <https://www.javatpoint.com/acid-rain>.

JOHNS HOPKINS MEDICINE. *Barium X-Rays (Upper and Lower GI).* [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.hopkinsmedicine.org/health/conditions-and-diseases/barium-xrays-upper-and-lower-gi>.

**Julia Martinez. 1952.** Britannica. *Great Smog of London.* [Ηλεκτρονικό] 1952.  
<https://www.britannica.com/event/Great-Smog-of-London>.

*Just 100 companies responsible for 71% of global emissions, study says.* **Riley, Tess. 2017.**  
The Guardian, 2017.

**K.T. Kaddatz, M.G. Rasul, Azad Rahman.** Alternative fuels for use in cement kilns: process impact modelling . *Physical Sciences and Engineering.* Australia : s.n.



Kallipos. *Κεφάλαιο 6. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ*. [Ηλεκτρονικό]  
[https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01\\_chapter\\_6.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf).

**Kalyan Anmalai, Ishwar K. Puri.** *Combustion Science and Engineering*. 2007 : CRC Press.

**Karen Scrivener, Fernando Martirena, Shashank Bishnoi, Soumen Maity.** 2018. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*. s.l. : ELSEVIER, 2018.

**Kean, Sam.** 2016. Science History Institute. *The Flavor of Smog*. [Ηλεκτρονικό] 15 October 2016. <https://www.sciencehistory.org/distillations/the-flavor-of-smog>.

**Kelly, Joe.** 2019. SCIENCING. *The Top 10 Causes of Global Warming*. [Ηλεκτρονικό] 22 November 2019. <https://sciencing.com/the-top-10-causes-of-global-warming-12512484.html>.

**Khandhaia, Tushar.** 2020. LinkedIn. *Mineralization in Cement Clinker Process*. [Ηλεκτρονικό] 2020. <https://www.linkedin.com/pulse/mineralization-cement-clinker-process-tushar-khandhadia/>.

**Klaus Mollenhauer, Helmut Tschoke eds.** [συγγρ. βιβλίου] Nitrogen Oxides. *Handbook of Diesel Engines*. s.l. : Springer, BOSCH.

**Klein, Christopher.** 2018. HISTORY. *The Great Smog of 1952*. [Ηλεκτρονικό] 22 August 2018. <https://www.history.com/news/the-killer-fog-that-blanketed-london-60-years-ago>.

**Kurdowski, Wieslaw.** 2014. *Cement and Concrete Chemistry*. s.l. : Springer, 2014.

LabWrench. *NETZSCH STA 409*. [Ηλεκτρονικό]  
<http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/12421-4861.pdf>.

Lafarge. *Fly Ash*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.lafarge.ca/en/fly-ash>.

Lafarge . *NewCem®*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.lafarge.ca/en/newcem>.

**Leon S. Dochinger, Thomas A. Seliga.** 1975. *Proceedings of the First International Symposium on Acid Precipitation and the Forest Ecosystem*. s.l. : Forest Service, U.S. Department of Agriculture, Northeastern Forest Experiment, 1975.

**Letcher, Trevor M.** 2020. Energy Storage - Concentrating Solar Power. *Future Energy*. s.l. : ELSEVIER, 2020.

LIDAR FIRENZE. *Barite (BARIUM)*. [Ηλεκτρονικό]  
<http://lidarmax.altervista.org/lidar/SCIE%20CHIMICHE/BARIO%20generici/Baryte.pdf>.

**Likens, Gene E.** Britannica. *acid rain - pollution*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.britannica.com/science/acid-rain>.

**Lockhart, Katie.** 2019. Smithsonian. *How This Abandoned Mining Town in Greenland Helped Win World War II*. [Ηλεκτρονικό] 27 December 2019.  
<https://www.smithsonianmag.com/travel/how-abandoned-mining-town-greenland-helped-win-world-war-ii-180973835/>.

Made How. *Aluminum*. [Ηλεκτρονικό] <http://www.madehow.com/Volume-5/Aluminum.html#:~:text=Aluminum%20is%20manufactured%20in%20two,oxide%20to%20release%20pure%20aluminum.&text=During%20the%20smelting%20operation%2C%20some,oxygen%20to%20form%20carbon%20dioxide..>

Major Differences. *Difference between London Smog and Los Angeles Smog (Classical Smog vs Photochemical Smog)*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.majorifferences.com/2017/10/difference-between-london-smog-and-los-angeles-smog-classical-smog-vs-photochemical-smog.html#.YG2Vi-gzaUk>.

**Massarini Paolo, Muraro Paola. 2015.** RDF: From Waste to Resource – The Italian Case. *Energy Procedia*. Italy : ELSEVIER, 2015.

medium.com. *5 INDUSTRIES RELYING ON BARITE*. [Ηλεκτρονικό] <https://medium.com/@wasitgroup2017/5-industries-relying-on-barite-73c4736f404b>.

Medline Plus. *Barium Sulfate*. [Ηλεκτρονικό] <https://medlineplus.gov/druginfo/meds/a606010.html>.

Met Office. *The Great Smog of 1952*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.metoffice.gov.uk/weather/learn-about/weather/case-studies/great-smog>.

**Michael J. Gibbs, Peter Soyka, David Conneely, Dina Kruger.** *CO2 EMISSIONS FROM CEMENT*. s.l. : IPCC.

mindat.org. *Cryolite*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.mindat.org/min-1161.html>.

Mindat.org. *Baryte*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.mindat.org/min-549.html>.

Minerals Education Coalition - MEC . *Aluminum*. [Ηλεκτρονικό] <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/aluminum/#:~:text=Aluminum%20is%20the%20most%20abundant,gibbsite%2C%20boehmite%2C%20and%20diaspore.&text=Because%20it%20is%20a%20mixture,a%20rock%2C%20not%20a%20mineral>.

Minerals UK - British Geological Survey. *World Mineral Production 2015-2019*. [Ηλεκτρονικό] <https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/worldStatistics.html>.

Minfat.org. *Cryolite*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.mindat.org/photo-277045.html>.

**2021.** Ministry of the Environment. *Ozone depleting substances*. [Ηλεκτρονικό] 1 April 2021. <https://environment.govt.nz/acts-and-regulations/acts/ozone-layer-protection-act-1996/ozone-depleting-substances/>.

**2018.** myDR. *Barium swallow and barium meal tests*. [Ηλεκτρονικό] 27 August 2018. <https://www.mydr.com.au/barium-swallow-and-barium-meal-tests/>.

**N.H. Christensen, L. Smidth & Co. 199.** BURNABILITY OF CEMENT RAW MIXES AT 1400oc . *CEMENT and CONCRETE RESEARC*. DENMARK : Pergamon Press, 199.

**N.K.Katyal, S.C.Ahluwalia, R.Parkashc. 1999.** Cement and Concrete Research. *Effect of barium on the formation of tricalcium silicate*. [Ηλεκτρονικό] 1999.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884699001726>.

**Naaz, Amjad.** *Potential for Carbon Footprint reduction from Cement industry through increased use of Alternate Fuels, Raw Materials & Energy Efficient Technologies*.

Nevada Ready Mix. *What are Supplementary Cementitious Materials ?* [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.nevadareadymix.com/concrete-tips/supplementary-cementitious-materials/>.

NHS. *Carbon monoxide poisoning*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.nhs.uk/conditions/carbon-monoxide-poisoning/>.

**Noorlisa Harun, Thanita Nittaya, Peter L. Douglas, Eric Croiset, Luis A. Ricardez-Sandova. 2012.** Dynamic simulation of MEA absorption process for CO<sub>2</sub> capture from power. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Ontario, Canada : Department of Chemical Engineering, 2012, Τόμ. International Journal of Greenhouse Gas Control.

NORCHEM. *What is Silica Fume?* [Ηλεκτρονικό] <https://www.norchem.com/silica-fume.html>.

**ÖHRSTRÖM, LARS. 2012.** Chemistry Worls. *Cryolite*. [Ηλεκτρονικό] 30 May 2012.  
<https://www.chemistryworld.com/podcasts/cryolite/3005746.article>.

**1935.** Orykta.gr. *Τα αργυρούχα μεταλλεύματα της Μήλου*. [Ηλεκτρονικό] 1935.  
[https://www.orykta.gr/images/pdf/istorika/%CE%A4%CE%91%20%CE%91%CE%A1%CE%93%CE%A5%CE%A1%CE%99%CE%9F%CE%A5%CE%A7%CE%91%20%CE%9C%CE%95%CE%A4%CE%91%CE%9B%CE%9B%CE%95%CE%A5%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%91%20%CE%A4%CE%97%CE%A3%20%CE%9C%CE%97%CE%9B%CE%9F%CE%A5%20\(%CE%9](https://www.orykta.gr/images/pdf/istorika/%CE%A4%CE%91%20%CE%91%CE%A1%CE%93%CE%A5%CE%A1%CE%99%CE%9F%CE%A5%CE%A7%CE%91%20%CE%9C%CE%95%CE%A4%CE%91%CE%9B%CE%9B%CE%95%CE%A5%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%91%20%CE%A4%CE%97%CE%A3%20%CE%9C%CE%97%CE%9B%CE%9F%CE%A5%20(%CE%9)

**O'Toole J. J., Wessels T.E., Lynch J. F., Fassel V. A., Lembke L. L., Kniseley R. N., Norton G. A., Junk G. A., Richard J. J., Dekalb E. L., Dobosy R. J. 1981 .** OSTI. *Health and environmental effects of refuse derived fuel (RDF) production and RDF/coal co-firing technologies*. [Ηλεκτρονικό] 1981 . <https://www.osti.gov/biblio/5205843>.

Ozone Watch. *NASA Ozone Watch*. [Ηλεκτρονικό] <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>.

Patents Google. *Belite-Calcium barium sulphoaluminate cement*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://patents.google.com/patent/CN1887766A/en>.

**Paul Fennell, Ben Anthony. 2015.** ScienceDirect. *Calcium and Chemical Loopin Technology for Power Generation and Carbon Dioxide(co<sub>2</sub>) Capture*. [Ηλεκτρονικό] 2015.  
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/calcium-looping-process>.

PCA - America's Cement Manufacturers . *Supplementary Cementing Materials*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.cement.org/cement-concrete/concrete-materials/supplementary-cementing-materials>.

**Peeraphatdit, Chorthip. 2021.** Particle Technology Labs. *What is the Difference Between Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. [Ηλεκτρονικό] April 2021.

PhysicalGeography.net. *The Greenhouse Effect*. [Ηλεκτρονικό]  
<http://www.physicalgeography.net/fundamentals/7h.html>.

POLARPEDIA. *Κρυστάλλος*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://polarpedia.eu/el/%CE%BA%CF%81%CF%85%CF%8C%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%BF%CF%82/>.

Portal.tee.gr. *Το PET COKE ως καύσιμο. Η χρήση του στις ασβεστοποιείες του Δήμου Χορτιάτη*. [Ηλεκτρονικό]  
[http://portal.tee.gr/portal/page/portal/teetkm/GRAFEIO\\_TYPOY/TEXNOGRAFIMA\\_2006/TEXNOGRAFIMA\\_310/12.pdf](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/teetkm/GRAFEIO_TYPOY/TEXNOGRAFIMA_2006/TEXNOGRAFIMA_310/12.pdf).

**Prasad, Shiva.** ResearchGate. *Cross sectional scheme of an industrial Hall-Heroult cell with prebaked anodes*. [Ηλεκτρονικό] [https://www.researchgate.net/figure/Cross-sectional-scheme-of-an-industrial-Hall-Heroult-cell-with-prebaked-anodes\\_fig1\\_26363555](https://www.researchgate.net/figure/Cross-sectional-scheme-of-an-industrial-Hall-Heroult-cell-with-prebaked-anodes_fig1_26363555).

—, **2020.** SCIELO BRASIL. *Studies on the Hall-Heroult aluminum electrowinning process*. [Ηλεκτρονικό] June 2020.  
<https://www.scielo.br/j/jbchs/a/CRbKX9HB3jRNnHC8G8gkCyH/?lang=en#ModalTutors>.

RESEARCH DIVE. *Barite Market Report*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.researchdive.com/38/barite-market>.

RINA. *Secondary solid fuels*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.rina.org/en/solid-and-secondary-fuel>.

**Rodgers, Lucy. 2018.** BBC NEWS. *Climate change: The massive CO2 emitter you may not know about*. [Ηλεκτρονικό] 17 December 2018. <https://www.bbc.com/news/science-environment-46455844>.

—, **2019.** E - mc ENERGY MATTERS TO CLIMATE CHANGE. *Climate change: The massive CO2 emitter you may not know about*. [Ηλεκτρονικό] 19 July 2019. <https://www.e-mc2.gr/el/news/climate-change-massive-co2-emitter-you-may-not-know-about>.

RRUFF. *Baryte R040036*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/barite/display=default/R040036>.

RRUFF. *Dolomite R050129*. [Ηλεκτρονικό] Dave Bunk Minerals.  
<https://rruff.info/dolomite/display=default/R050129>.

RRUFF. *Alunite R060430*. [Ηλεκτρονικό] Michael Scott.  
<https://rruff.info/alunite/display=default/R060430>.

RRUFF. *Siderite R040034*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/siderite/display=default/R040034>.

RRUFF. *Quartz R040031*. [Ηλεκτρονικό] Bob Downs.  
<https://rruff.info/quartz/display=default/R040031>.

RRUFF. *Diopside R040009*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/diopside/display=default/R040009>.

RRUFF. *Hematite R040024*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museums.  
<https://rruff.info/hematite/display=default/R040024>.

RRUFF. *Larnite R070530*. [Ηλεκτρονικό] Michael Scott.  
<https://rruff.info/larnite/display=default/>.

RRUFF. *Brownmillerite R130105*. [Ηλεκτρονικό] Donald Doell.  
<https://rruff.info/brownmillerite/display=default/>.

RRUFF. *Portlandite R070210*. [Ηλεκτρονικό] Michael Scott.  
<https://rruff.info/portlandite/display=default/>.

RRUFF. *Langbeinite R070285*. [Ηλεκτρονικό] Michael Scott.  
<https://rruff.info/langbeinite/display=default/>.

RRUFF. *Thenardite R040178*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museums.  
<https://rruff.info/thenardite/display=default/R040178>.

RRUFF. *Villiaumite R060916*. [Ηλεκτρονικό] Royal Ontario Museum.  
<https://rruff.info/villiaumite/display=default/>.

RRUFF. *Cryolite R050287*. [Ηλεκτρονικό] Marcus Origlieri.  
<https://rruff.info/cryolite/display=default/R050287>.

RRUFF. *Gibbsite R190038*. [Ηλεκτρονικό] Jim McGlasson.  
<https://rruff.info/gibbsite/display=default/>.

RRUFF. *Muscovite R040124*. [Ηλεκτρονικό] Bob Downs.  
<https://rruff.info/muscovite/display=default/R040124>.

RRUFF. *Tobermorite R060147*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/tobermorite/display=default/>.

RRUFF. *Anhydrite R040012*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/anhydrite/display=default/R040012>.

RRUFF. *Fluorite R040099*. [Ηλεκτρονικό] Bob Downs.  
<https://rruff.info/fluorite/display=default/R040099>.

RRUFF. *Grossular R040065*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/grossular/display=default/R040065>.

RRUFF. *Dawsonite R050645*. [Ηλεκτρονικό] Marcus Origlieri.  
<https://rruff.info/dawsonite/display=default/R050645>.



RRUFF. *Calcite R040070*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/calcite/display=default/R040070>.

RRUFF. *Albite R040068*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/albite/display=default/R040068>.

RRUFF. *Kaolinite R140004*. [Ηλεκτρονικό] Rock Currier.  
<https://rruff.info/kaolinite/display=default/R140004>.

RRUFF. *Goethite R050142*. [Ηλεκτρονικό] Dave Bunk Minerals.  
<https://rruff.info/goethite/display=default/R050142>.

RRUFF. *Akermanite R061085*. [Ηλεκτρονικό] Michael Scott.  
<https://rruff.info/akermanite/display=default/R061085>.

RRUFF. *Gypsum R040029*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museum.  
<https://rruff.info/gypsum/display=default/R040029>.

RRUFF. *Sanidine R060313*. [Ηλεκτρονικό] Herb Obodda.  
<https://rruff.info/sanidine/display=default/R060313>.

RRUFF. *Aphthitalite R050651*. [Ηλεκτρονικό] University of Arizona Mineral Museums.  
<https://rruff.info/aphthitalite/display=default/>.

**S, Shraddhu.** Engineering Notes. *Types of Pozzolanic Material | Admixtures| Concrete Technology*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.engineeringenotes.com/concrete-technology/admixtures/types-of-pozzolanic-materials-admixtures-concrete-technology/32120>.

**S.A., REYMA - MATERIALS REFLACTARIOS.** reyma. *High - Efficiency Refractory Linings to reduce the impact of Cement plants on Greenhouse Gases emissions through fuels savings*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.reyma.com/wp-content/uploads/2020/03/Newsletter-REYMA-and-Climate-Change.pdf>.

SCIDRE - SCIENTIFIC INSTRUMENT DRESDEN GMBH. *High-Pressure High-Temperature Optical Floating Zone Furnace HKZ*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://scidre.de/index.php?id=12>.

Science Fandom. *Κρυσταλλικό Σύστημα*. [Ηλεκτρονικό]  
[https://science.fandom.com/el/wiki/%CE%9A%CF%81%CF%85%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CF%8C\\_%CE%A3%CF%8D%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1](https://science.fandom.com/el/wiki/%CE%9A%CF%81%CF%85%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%A3%CF%8D%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BC%CE%B1).

ScienceDirect. *Concentrated Solar Power*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/concentrated-solar-power>.

ScienceDirect. *Photochemical Smog*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/photochemical-smog>.



ScienceDirect. *Cryolite*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/cryolite>.

ScienceDirect. *Calcined Clay*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/calcined-clay>.

SEIA - Solar Energy Industries Association. *Concentrating Solar Power*. [Ηλεκτρονικό]  
[https://www.seia.org/initiatives/concentrating-solar-power#:~:text=Concentrating%20solar%20power%20\(CSP\)%20plants,is%20needed%2C%20day%20or%20night..](https://www.seia.org/initiatives/concentrating-solar-power#:~:text=Concentrating%20solar%20power%20(CSP)%20plants,is%20needed%2C%20day%20or%20night..)

**Shah, K.P.** Construction, Working and Maintenance of Stackers and Reclaimers of Bulk Materials. *Practical Maintenance Net*. [Ηλεκτρονικό] <https://practicalmaintenance.net/wp-content/uploads/Construction-Working-and-Maintenance-of-Stackers-and-Reclaimers-for-Bulk-Materials.pdf>.

Sibelco. *Baryte*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.sibelco.com/en/materials/baryte>.

Solar Energy Development Programmatic EIS - Information Center. *Concentrating Solar Power (CSP) Technologies*. [Ηλεκτρονικό] <https://solareis.anl.gov/guide/solar/csp/>.

**2018.** SolarPACES. *How CSP Works: Tower, Trough, Fresnel or Dish*. [Ηλεκτρονικό] 12 June 2018. How CSP Works: Tower, Trough, Fresnel or Dish.

**Soumaya Ibrahim, Néjib Ben Jamaa, Mohamed Bagané, Mekki Ben Ammar, André Lecomte, Cécile** 6. Mineralizers in cement manufacture: Fluorspar. [Ηλεκτρονικό] Mineralizers in cement manufacture: Fluorspar. [http://ipco-co.com/PET\\_Journal/GEEE-2016/22.pdf](http://ipco-co.com/PET_Journal/GEEE-2016/22.pdf).

SpecialChem. *Portaryte B10*. [Ηλεκτρονικό] <https://coatings.specialchem.com/product/a-sibelco-specialty-minerals-portaryte-b-10>.

Stacker and reclaimer systems for cements plants. s.l. : FLSMIDTH.

*Synthesis of a mineralizing agent for Portland cement from aluminum production waste*. **2020**. Atlanta : Electrochemical Society, 2020.

**T J Brown, N E Idoine, C E Wrighton, E R Raycraft, S F Hobbs, R A Shaw, P Everett, C Kresse, E A Deady and T Bide.** **2020.** *World Mineral Production*. s.l. : British Geological Survey, 2020.

**Tabereaux, Alton.** **2021.** LiGHT METAL AGE. *The SPL Waste Management Challenge in Primary Aluminum*. [Ηλεκτρονικό] 16 March 2021.  
<https://www.lightmetalage.com/news/industry-news/smelting/the-spl-waste-management-challenge-in-primary-aluminum/>.

**Taylor, H.F.W.** **1997.** *Cement Chemistry*. London : Thomas Telford, 1997. 2nd Edition.

**The Editors of Encyclopaedia Britannica, John P. Rafferty.** Britannica. *greenhouse effect*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.britannica.com/science/greenhouse-effect>.

The Guardian. *Pollution in London higher than during the Great Smog – archive, 1959*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.theguardian.com/environment/2018/jan/30/pollution-london-great-smog-1959>.

**TIMPERLEY, JOCELYN. 2019.** CarbonBrief. *Q&A: Why cement emissions matter for climate change*. [Ηλεκτρονικό] 13 September 2019. <https://www.carbonbrief.org/qa-why-cement-emissions-matter-for-climate-change>.

toppr. *Photochemical Smog – What is it and How is it Formed?* [Ηλεκτρονικό] <https://www.toppr.com/guides/chemistry/environmental-chemistry/photochemical-smog/>.

UNDERSTANDING CEMENT. *Clinker: compositional parametrs*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.understanding-cement.com/parameters.html>.

UNIQUE. *How to Avois the Hammer Shaft Endplay of Hammer Mill?* [Ηλεκτρονικό] <http://www.unique-machinery.com/faq/how-to-avoid-the-hammer-shaft-endplay-of-hammer-mill.html>.

**2015.** Use of monoethabolamine (MEA) for CO<sub>2</sub> capture in a global scenario: Consequences and alternatives. [συγγρ. βιβλίου] Patricia Luis. *PatriciaLuis*. s.l. : ELLSEVIER, 2015.

**W.A.Klemm, I.Jawed, K.J. Holub. 1979.** Effects of calcium fluoride mineralization on silicates and melt formation in portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. s.l. : ELSEVIER, 1979.

**Waserman, Lynda. 2006.** THE OZONE HOLE. *THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER*. [Ηλεκτρονικό] 2 June 2006. <https://theozonhole.com/montreal.htm>.

WebMD. *Fluoride - Uses, Side Effects, and More*. [Ηλεκτρονικό] [https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-1068/fluoride#:~:text=Fluoride%20is%20a%20form%20of,and%20brittle%20bones%20\(osteoporosis\)..](https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-1068/fluoride#:~:text=Fluoride%20is%20a%20form%20of,and%20brittle%20bones%20(osteoporosis)..)

Webmineral. *Cryolite Mineral Data*. [Ηλεκτρονικό] <http://www.webmineral.com/data/Cryolite.shtml#.YjOnEXpBxPY>.

Wikipedia. *Concentrated Solar Power*. [Ηλεκτρονικό] [https://en.wikipedia.org/wiki/Concentrated\\_solar\\_power#/media/File:LCOE\\_of\\_Concentrating\\_Solar\\_Power\\_from\\_2006-2019.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Concentrated_solar_power#/media/File:LCOE_of_Concentrating_Solar_Power_from_2006-2019.jpg).

Wikipedia. *Bunsen Cell*. [Ηλεκτρονικό] [https://en.wikipedia.org/wiki/Bunsen\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Bunsen_cell).

Wikipedia. *Jasperware*. [Ηλεκτρονικό] <https://en.wikipedia.org/wiki/Jasperware>.



Wikipedia. *Chlorofluorocarbon*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorofluorocarbon>.

Wikipedia . *Βουλκανισμός*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%BF%CF%85%CE%BB%CE%BA%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82>.

**2021.** WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. *Record-breaking 2020 ozone hole closes*. [Ηλεκτρονικό] 6 January 2021. <https://public.wmo.int/en/media/news/record-breaking-2020-ozone-hole-closes>.

**Wuebbles, Donald. 2022.** Britannica. *Ozone depletion*. [Ηλεκτρονικό] February 2022.  
<https://www.britannica.com/science/ozone-depletion>.

Young People's Trust For the Environment - ypte. *ACID RAIN - What is it?* [Ηλεκτρονικό]  
<https://ypte.org.uk/factsheets/acid-rain/forests>.

Youtube. *Mus Circulatin System* . [Ηλεκτρονικό] <https://www.youtube.com/watch?v=8RB-KDTbmwU>.

**Zhang, Tina.** LinkedIn. *Amazing industrial applications of barite mineral, barium sulfate, barytes*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.linkedin.com/pulse/amazing-industrial-applications-barite-mineralbarium-amy-zhang-1/>.

**Αναστασία, Λουλουδή. 2012.** *Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ*. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ : ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, 2012.

**Δέσποινα, Γεωργάκη.** *Περιβαλλοντική Ευθύνη Στην Τσιμεντοβιομηχανία*.

Ευρωπαϊκό Συμβούλιο - Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. *Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.consilium.europa.eu/el/policies/green-deal/>.

ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ . *ΕΘΝΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ 2020-2030*. [Ηλεκτρονικό]  
<https://www.nomotelia.gr/photos/File/185a-20.pdf>.

**Ζάνης, Δρ. Πρόδρομος.** *Τροποσφαιρικό Όζον - Αστικό ή Παγκόσμιο πρόβλημα ρύπανσης;*. s.l. : Εργαστήριο Φυσικής Ατμόσφαιρας, ΑΠΘ.

**Ζώγαλης, Κωνσταντίνος. 2011.** Votaniki. *Η παραγωγή του καουτσούκ*. [Ηλεκτρονικό] 2011.  
<http://votaniki.gr/enallaktikes-xriseis-eidon/i-paragogi-toy-kaoytsoyk/>.

**Καθηγήτρι Σ. Σταματάκ.** Slide Player. *Ρευστά Διάτρησης* . [Ηλεκτρονικό]  
<https://slideplayer.gr/slide/2285644/>.

**Καλημέρη, Ζωή.** *ΤΕΛΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΑΓΟΡΑΣ - ΒΩΞΙΤΗΣ*. s.l. : Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών - ΙΓΜΕ.

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, ΜΟΥΡΙΚΗΣ. 2017. ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ - ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟΚΟΝΙΩΣΗΣ.** ΠΑΤΡΑ : ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, 2017.

Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου. [Ηλεκτρονικό] [https://www.milosminingmuseum.com/wp-content/uploads/2018/12/MMM\\_catalog\\_gr.pdf](https://www.milosminingmuseum.com/wp-content/uploads/2018/12/MMM_catalog_gr.pdf).

NAHB. *Supplementary Cementitious Materials*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.nahb.org/-/media/NAHB/nahb-community/docs/councils/bsc/supplementary-cementitious-materials.pdf>.

**Ξενάκη Σοφία, Χανιώτη Λητώ-Βιολέττα. 2004. ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΚΑΙ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ.** ΜΥΤΙΛΗΝΗ : ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, 2004.

**Σταματάκη, Καθηγήτρια Σ.** Slide Player. *Ρευστά Διάτρησης*. [Ηλεκτρονικό] <https://slideplayer.gr/slide/2285644/>.

**Χαράλαμπος Κουρής.** Lafarge - ΗΡΑΚΛΗΣ ΟΜΙΛΟΣ ΕΤΑΙΡΙΩΝ. *Διαδικασία Ελέγχου Παραγωγής Κλίνκερ/Τσιμέντου*. [Ηλεκτρονικό] <http://civilmsc.teipir.gr/wp-content/uploads/2016/07/teclarisas.pdf>.

Χρώματα-ΜΙΧΟΠΟΥΛΟΣ. *ΠΥΡΙΤΙΚΗ ΠΑΙΠΑΛΗ - SILICA FUME*. [Ηλεκτρονικό] [https://www.paints-mihopoulos.gr/?section=2864&language=el\\_GR&itemid1494=2910&detail1494=1](https://www.paints-mihopoulos.gr/?section=2864&language=el_GR&itemid1494=2910&detail1494=1).

