

ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΥΑΛΟΥΡΓΙΑ, ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Νταγκουνακη Κ.¹, Κασώλη-Φουρναράκη Α.¹, Τσιραμπίδης Α.¹, και Σικαλίδης Κ.²

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, dagunaki@geo.auth.gr, kassoli@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr

² Τομέας Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, sikalidi@eng.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης ανθρακικών πετρωμάτων από την ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης με βάση τα ορυκτολογικά, χημικά και τεχνολογικά χαρακτηριστικά τους. Τα πετρώματα αυτά ανήκουν στην Πελαγονική ζώνη και αντιπροσωπεύονται κυρίως από καθαρούς ασβεστόλιθους με ολιγάριθμες εμφανίσεις δολομιτών και δολομιτικών ασβεστόλιθων. Εξετάστηκαν το αδιάλυτο υπόλειμά τους, η οργανική ύλη που περιέχουν και η λευκότητά τους καθώς επίσης και η ορυκτολογική και χημική τους σύσταση έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές για χρήση τους σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου είναι κατάλληλος για την κατασκευή υαλοπινάκων, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και του Βούρινου καθώς και ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου αποτελούν κατάλληλες πρώτες ύλες για την κατασκευή άχρωμων φιαλών. Όσον αφορά τη μεταλλουργία, οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι να χρησιμοποιηθούν σε μεταλλουργικούς κλιβάνους τήξης ως ρευστοποιητές με σκοπό να σχηματίσουν σκωρία με τα όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας, της Κοζάνης και του Βούρινου και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι για τις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης ως μέσων ροής. Τέλος, μόνο ο ασβεστολιθικός σχηματισμός της Σιάτιστας είναι κατάλληλος για τη δέσμευση SO₂ από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG), αφού μόνο αυτός πληρεί τις χημικές προϋποθέσεις και τους περιορισμούς ως προς τη λευκότητα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ανθρακικά πετρώματα, στα οποία περιλαμβάνονται οι ασβεστόλιθοι, τα μάρμαρα και οι δολομίτες, είναι εξαιρετικά σημαντικοί φυσικοί πόροι με ευρύτητα εφαρμογών, γι'αυτό τοποθετούνται ανάμεσα στις σπουδαιότερες πρώτες ύλες. Τα ανθρακικά πετρώματα βρίσκουν ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, συνήθως μετά από μηχανική ή/και χημική κατεργασία, με κύρια αυτή της παραγωγής αδρανών υλικών, σκυροδέματος και άλλων δομικών υλικών, προσφέροντας αντοχή και σκληρότητα, ιδανικό σχήμα κόκκων και αντίσταση στην αποσάθρωση. Οι ασβεστόλιθοι μαζί με τα μάρμαρα χρησιμοποιούνται ως διακοσμητικά πετρώματα, επειδή επιδεικνύουν ιδανικά φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά και ιδιαίτερη αισθητική εμφάνιση. Επιπρόσθετα, σημαντικές ποσότητες ασβεστόλιθου χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση μετάλλων, στην απομάκρυνση όξινων αερίων και ως πληρωτικά (fillers) και απλωτικά (extenders) υλικά σε ποικίλα βιομηχανικά προϊόντα (π.χ. χαρτί, χρώματα, γυαλί, πλαστικά, κ.ά.) (Boynton, 1980, Πενταράκης, 1981, Laskaridis, 1994, Oates, 1998, Tsiambides, 2001). Ο δολομίτης αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή του MgO και είναι απαραίτητος σε κράματα, χρώματα και κατεργασμένα προϊόντα. Χρησιμοποιείται για την αποθείωση του σιδήρου και του χάλυβα, στην κατασκευή ειδικών τσιμέντων, πυρίμαχων και φαρμακευτικών προϊόντων, βιομηχανία γυαλιού, λιπάσματα, κ.ά. Χρησιμοποιείται και στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή Mg(OH)₂ και χημικού MgCO₃. Τα ανθρακικά πετρώματα συχνά περιέχουν προσμίξεις οι οποίες, ανάλογα με τη συχνότητα των εμφανίσεών τους και τη συνεισφορά τους μέσα στο πέτρω-

μα, μπορούν να επηρεάσουν την εξόρυξή τους (Anani, 1984, Κατερινόπουλος και Σταματάκης, 1995, Τσιραμπίδης, 1996).

Η Ελλάδα είναι μια χώρα που δομείται σε μεγάλο ποσοστό από ανθρακικά πετρώματα. Έχοντας ετήσια παραγωγή μαρμάρου ίση περίπου με 2 εκατ. τόνους κατέχει την τρίτη θέση στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την όγδοη στον κόσμο. Εκτιμάται πως τα αποθέματα των δολομιτών στην Ελλάδα είναι περίπου 10 εκατ. τόνοι ενώ τα αποθέματα των ασβεστόλιθων και μαρμάρων είναι πρακτικά απεριόριστα (Laskaridis, 1994, Τσιραμπίδης, 1996).

Σε αυτή την εργασία, μερικοί από τους πιο σημαντικούς ανθρακικούς σχηματισμούς από τη ΒΔ Μακεδονία (ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης) εξετάζονται ορυκτολογικά, χημικά και τεχνολογικά με σκοπό να καθοριστεί η δυνατότητα αξιοποίησής τους σε συγκεκριμένες βιομηχανικές χρήσεις όπως στην υαλουργία, στη δέσμευση SO₃ από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG) και στη μεταλλουργία. Πρέπει να σημειωθεί πως τα ανθρακικά πετρώματα της Κοζάνης έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τα τελευταία χρόνια (Laskaridis, 1994, Λασκαρίδης, 1989, 1996, 2000, Νταγκουνάκη, 2001, Dagounaki et al, 2004).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Γεωτεκτονικά, η ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης ανήκει στην Πελαγονική ζώνη. Το Προ-Λιθανθρακοφόρο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Πελαγονικής περιλαμβάνει μια σειρά μεταμορφωμένων πετρωμάτων στα οποία διεισδύουν σε αρκετά σημεία μεγάλες μάζες γρανιτών ηλικίας Άνω Λιθανθρακοφόρου. Δύο διαφορετικά ανθρακικά καλύμματα αποτέθηκαν στα περιθώρια ανατολικά και δυτικά της Πελαγονικής ζώνης κατά το Τριαδικό-Ιουρασικό. Το κάλυμμα του ανατολικού περιθωρίου είναι μια πελαγική ανθρακική ακολουθία επωημένη πάνω στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο κατά το Ανώτερο Ιουρασικό-Κατώτερο Κρητιδικό. Η αυτόχθονη ανθρακική πελαγική ακολουθία του δυτικού Πελαγονικού περιθωρίου αποτέθηκε στα Ανώτερου Παλαιοζωικού μετακλαστικά ιζήματα (Mountrakis, 1984, 1986). Μεγάλες οφιολιθικές μάζες έχουν επωηθεί πάνω στους Τριαδικό-Ιουρασικούς ανθρακικούς σχηματισμούς της Πελαγονικής ζώνης. Οι οφιολίθινοι καλύπτονται από Μέσου-Άνω Κρητιδικού ιζήματα και Κατώτερου Παλαιοκαίνου φλύσχη (Μουντράκης, 1985).

Δύο μεταμορφικά γεγονότα αναφέρονται, ένα προ-Άνω Λιθανθρακοφόρου άνω πρασινοσχιστολιθικής φάσης, η οποία επηρέασε το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο και ένα μετά-Ιουρασικό χαμηλού βαθμού πρασινοσχιστολιθικής φάσης που είχε ως αποτέλεσμα να αποτυπωθεί με μια αδύνατη υφή στα Άνω Παλαιοζωικού-Μεσοζωικού πετρώματα (Nance, 1981, Mountrakis, 1984, 1986).

3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

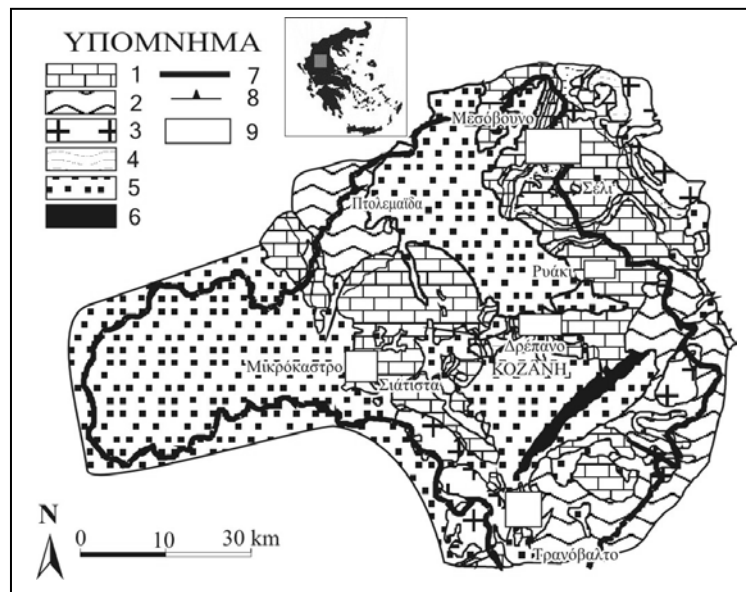
Αντιπροσωπευτικά ανθρακικά δείγματα συλλέχθηκαν από όλη την περιοχή της Κοζάνης (Σχ. 1). Τα δείγματα S1 και S2 συλλέχθηκαν από τους ασβεστολιθικούς σχηματισμούς κοντά στην πόλη της Σιάτιστας. Τα δείγματα Bc και Bd προέρχονται από τους ασβεστολιθικούς και δολομιτικούς σχηματισμούς του Βερμίου. Τα δείγματα Kc και Kd συλλέχθηκαν από τους ασβεστολιθικούς και δολομιτικούς σχηματισμούς κοντά στην πόλη της Κοζάνης. Τα δείγματα Bo1, Bo2 και Bo3 ανήκουν στα ασβεστιτικά μάρμαρα της μαρμαροφόρου περιοχής του Τρανόβαλτου στο Βούρινο.

Κατασκευάστηκαν λεπτές τομές για εξέταση στο πολωτικό μικροσκόπιο με σκοπό να εξεταστεί ο ιστός και η ορυκτολογική τους σύσταση. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τους σχηματισμούς κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί για να εξεταστούν με τη μέθοδο ακτίνων-Χ, να καθοριστεί η χημική τους σύσταση και να μετρηθεί η λευκότητά τους. Η περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) πραγματοποιήθηκε στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. με περιθλασίμετρο PHILIPS PW 1011 με ακτινοβολία ακτίνων-Χ Cu και φίλτρο Ni. Τυχαία προσανατολισμένα δείγματα σαρώθηκαν σε περιοχή 2θ:3-63° με ταχύτητα γωνιομέτρου 1,2°/λεπτό. Πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών συστατικών των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τις απαρτιθμίσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτών από τα διαγράμματα XRD.

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) χρησιμοποιώντας συσκευή PERKIN-ELMER 5000. Κονιοποιημένα δείγματα θερμάνθηκαν στους 450°C για 2 ώρες με σκοπό να απομακρυνθεί η οργανική ύλη και επεξερ-

γάστηκαν με διάλυμα HCl 1N για να παραληφθεί το αδιάλυτο υπόλειμμα και στη συνέχεια να προσδιοριστεί η ορυκτολογική του σύσταση.

Τέλος, παρασκευάστηκαν πελέτες διαμέτρου 5 cm και πάχους 0,5 cm από τα κονιοποιημένα δείγματα με σκοπό να μετρηθεί η λευκότητά τους. Ως λευκότητα ορίζεται ο βαθμός με τον οποίο προσπίπτον φως καθορισμένου μήκους κύματος ανακλάται από την επιφάνεια δοκιμίου του κονιοποιημένου πετρώματος. Συνήθως, η λευκότητα μετράται σε σύγκριση με ένα πρότυπο δοκίμιο οξειδίου του μαγνησίου (MgO), του οποίου η λευκότητά έχει τη μέγιστη τιμή αναφοράς (100 μονάδες-«απόλυτα λευκό»). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην εταιρία Microfine Hellas A.M.E. χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο DIFFUSION SYSTEMS, Model 99 .



Σχήμα 1. Γενική απεικόνιση της ευρύτερης περιοχής της Κοζάνης που περιλαμβάνει τους γεωλογικούς σχηματισμούς της περιοχής και τις θέσεις δειγματοληψίας.

1=Ασβεστόλιθοι-μάρμαρα, 2=Μεταμορφωμένα πετρώματα, 3=Πυριγενή πετρώματα, 4=Φλύσχη, 5=Αλλουβιακές αποθέσεις, 6=Λίμνη Πολυφύτου, 7=Όρια Νομού Κοζάνης, 8=Επώθηση, 9=Περιοχές δειγματοληψίας.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μακροσκοπικά, οι υπό μελέτη ανθρακικοί σχηματισμοί παρουσιάζουν μια διακριτή ποικιλία στο χρώμα και στην εμφάνιση. Οι σχηματισμοί S1, S2, Bc, Bd και Kc είναι χρώματος σκούρου τεφρού με λευκά φλεβίδια και ο σχηματισμός Kd είναι χρώματος ανοικτού τεφρού. Ο σχηματισμός Bo1 είναι λευκού χρώματος, ο Bo2 είναι ημίλευκος και ο Bo3 είναι τεφρού χρώματος. Η μικροσκοπική εξέταση των λεπτών τομών αποκάλυψε ένα αδρόκοκκο ολοκρυσταλλικό ιστό για τους σχηματισμούς Bo1, Bo2, Bo3 και ένα μικριτικό ιστό για τους σχηματισμούς S1, Bd, Kd, που διαπερνούνται από φλέβες ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη. Τέλος, οι σχηματισμοί S2, Bc, Kc αποτελούνται από λεπτούς και αδρούς κρυστάλλους, συχνά τεκτονισμένους.

Η ορυκτολογική σύσταση (ποιοτικός και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός από τα διαγράμματα XRD) των σχηματισμών παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Η πλειονότητά τους (S1, S2, Kc, B1, B2, B3) είναι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί και μάρμαρα με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 97-99% ενώ τα Bd και Kd είναι δολομιτικοί σχηματισμοί με περιεκτικότητα σε δολομίτη 92-95%. Ο σχηματισμός Bc χαρακτηρίζεται ως δολομιτικός ασβεστόλιθος με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 88% και δολομίτη 9%. Το μέγιστο ποσοστό προσμίξεων (ορυκτά εκτός από ασβεστίτη και δολομίτη) παρατηρείται στο δείγμα Bc (3%).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β. %) των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής της Κοζάνης

Δείγμα	Ασβεστίτης	Δολομίτης	Χαλαζίας	Αργιλικά ορυκτά	Άστριοι	Μοσχοβίτης
S1	99			1		
S2	99		ίχνη	ίχνη		
Bc	88	9	2	1		
Bd	4	95	ίχνη	ίχνη	ίχνη	
Kc	98		1	ίχνη		ίχνη
Kd	6	92		1	ίχνη	
Bo1	99	ίχνη	ίχνη	ίχνη		ίχνη
Bo2	97	1	ίχνη	1		ίχνη
Bo3	99	ίχνη	ίχνη	ίχνη		ίχνη

Ίχνη=<0,5%, Αργιλικά ορυκτά=Χλωρίτης+Ιλλίτης+μεικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων (Πίνακας 2) είναι σύμφωνα με την ορυκτολογική σύσταση. Το ποσοστό των προσμίξεων (οξειδία εκτός CaO και MgO) κυμαίνεται μεταξύ 1,50% και 2,75%, το οποίο εξηγείται από το χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης όλων των σχηματισμών. Χημικές αναλύσεις για την περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία έδειξαν ότι ο ανθρακικός σχηματισμός της Κοζάνης παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις Cr και Ni και όλοι οι σχηματισμοί εκτός του δολομιτικού σχηματισμού της Κοζάνης έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ni συγκρινόμενα με τη μέση σύσταση που δίνεται για τους εμπορικούς ασβεστόλιθους. Ο ασβεστολιθικός σχηματισμός της Κοζάνης παρουσιάζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε Co συγκρινόμενος με τους υπόλοιπους. Αυτές οι σχετικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των παραπάνω ιχνοστοιχείων αποδίδονται στην άμεση γειννίαση των σχηματισμών με τα οφιολιθικά συμπλέγματα.

Πίνακας 2. Χημική σύσταση των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής της Κοζάνης

(κ.β. %)	S1	S2	Bc	Bd	Kc	Kd	Bo1	Bo2	Bo3	M&M*
SiO ₂	0,57	0,73	1,68	1,10	1,42	0,94	1,22	1,81	1,70	5,19
Al ₂ O ₃	0,12	0,10	0,29	0,12	0,17	0,07	0,19	0,12	0,08	0,81
TiO ₂₊	0,053	0,174	0,044	0,081	0,068	0,074	0,050	0,028	0,055	0,060
MnO	0,003	0,001	0,010	0,003	0,010	0,001	0,001	0,004	0,004	
Fe ₂ O ₃ t	0,16	0,12	0,20	0,02	0,33	0,00	0,02	0,07	0,02	0,54
CaO	54,14	55,07	51,20	30,70	53,34	32,36	54,56	54,19	53,36	42,57
MgO	0,64	0,37	2,40	22,34	0,82	20,53	0,85	0,85	1,13	7,89
K ₂ O	0,16	0,09	0,17	0,14	0,13	0,12	0,11	0,13	0,10	0,33
Na ₂ O	0,28	0,25	0,33	0,21	0,23	0,28	0,19	0,18	0,18	0,05
P ₂ O ₅	0,057	0,125	0,027	0,020	0,010	0,022	0,028	0,010	0,015	0,04
LOI	43,39	42,95	43,47	45,05	43,21	45,30	42,55	42,33	43,14	
Total	99,566	99,976	99,823	99,794	99,738	99,675	99,766	99,702	99,754	
(ppm)										Oates**
Co	24	20	27	23	37	<ο.α	27	<ο.α	15	
Cr	15	15	28	16	68	21	<ο.α	12	12	3-15
Ni	23	21	31	13	61	<ο.α	23	21	21	0,5-15
Rb	41	43	62	28	30	41	45	36	33	
Sr	187	141	336	136	397	112	253	180	283	
Zn	20	7	8	10	10	9	6	6	7	3-500

<ο.α.=κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

*Μέση σύσταση ασβεστόλιθων (Mason and Moore, 1982)

**Μέση σύσταση ιχνοστοιχείων εμπορικών ασβεστόλιθων (Oates, 1998)

Ο Πίνακας 3 δείχνει το ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος μαζί με την ορυκτολογική του σύσταση για κάθε σχηματισμό όπως επίσης και το ποσοστό της οργανικής ύλης και τις τιμές λευκότητας που μετρήθηκαν. Το αδιάλυτο υπόλειμμα κυμαίνεται μεταξύ 0,29% και 1,51% και αποτελείται από χαλαζία, μοσχοβίτη, χλωρίτη, αργιλικά ορυκτά και άστριους. Η παραγένεση χαλαζίας+χλωρίτης+μοσχοβίτης+αλβίτης επιβεβαιώνει τη πρασινοσχιστολιθική μεταμορφική φάση των ανθρακικών σχηματισμών. Η οργανική ύλη κυμαίνεται μεταξύ 0% και 0,55%, παραμένοντας όμως μέσα στα όρια που δίνονται για τα ανθρακικά πετρώματα (Boynnton, 1980).

Πίνακας 3. Αδιάλυτο υπόλειμμα (κ.β. %), ορυκτολογική σύσταση αυτού (κ.β. %), οργανική ύλη (κ.β. %) και τιμές λευκότητας (%) των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής Κοζάνης

Δείγμα	Αδ. υπόλειμμα	Ορυκτολογική σύσταση αδιάλυτου υπολείμματος				Οργανική ύλη	Λευκότητα
		Χαλαζίας	Μοσχοβίτης	Αργιλικά ορυκτά	Άστριοι		
S1	0,48	49	22	23	6	0,19	75,3
S2	0,29	20	42	34	4	0,19	83,3
Bc	1,51	62	17	8	13	0,34	60,2
Bd	0,66	12	10	73	5	0,42	72,0
Kc	1,44	32	43	23	2	0,26	84,4
Kd	0,58	39	45	12	4	0,55	90,8
Bo1	0,47	12	62	16	10	0,11	92,5
Bo2	0,72	2	90	5	3	0,00	89,7
Bo3	0,86	22	64	9	5	0,10	86,1

Αργιλικά ορυκτά=Χλωρίτης+Ιλλίτης+μεικτή φάση χλωρίτη/βερμικουλίτη

Όσον αφορά τη λευκότητα, το χρώμα των σχηματισμών Kd και Bo1 πλησιάζει το «απόλυτα λευκό», το χρώμα των σχηματισμών S2, Kc, Bo2 και Bo3 βρίσκεται στο φάσμα του κίτρινου, οι αποχρώσεις των σχηματισμών Bc και Bd βρίσκονται στο φάσμα του κυανού-πράσινου και το χρώμα του σχηματισμού S1 είναι στο φάσμα του πορτοκαλόχρωμου.

Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες αποτελούν τις τρίτες σε σειρά σπουδαιότητας πρώτες ύλες στη βιομηχανία γυαλιού, μετά το SiO₂ και το ανθρακικό νάτριο. Τα ανθρακικά πετρώματα συμμετέχουν στη σύσταση έτσι ώστε να προσδώσουν σταθερότητα στη δομή του γυαλιού, ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί, χωρίς περιορισμούς, όταν έρχεται σε επαφή με το νερό. Επίσης, βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του γυαλιού κάνοντάς το λιγότερο εύθραυστο και περισσότερο ισχυρό και να βελτιώνουν την εμφάνισή του προσφέροντας μια μόνιμη λάμψη (Boynnton, 1980). Επίσης, παρέχουν την απαραίτητη άσβεστο, η οποία προσφέρει αδιαλυτότητα και σταθερότητα στη σύσταση του γυαλιού και χρησιμοποιείται και ως ευτηκτικό. Η μαγνησία, σε μικρές ποσότητες, βοηθά τη διαδικασία της τήξης και ενισχύει τη χημική αντίσταση στο τελικό προϊόν του γυαλιού (Boume, 1994).

Ο υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθος προτιμάται στην παραγωγή υαλοπινάκων, ενώ ο δολομίτης χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή φιαλών και δοχείων. Τα ανθρακικά πετρώματα πρέπει να περιέχουν όσο το δυνατόν λιγότερες προσμίξεις και να μην περιλαμβάνουν στη σύστασή τους ορυκτά όπως κυανίτη-σιλλιμανίτη-ανδαλουσίτη, ζirkόνιο, κορούνδιο, χρωμίτη, κ.ά. Αυτά τα ορυκτά δεν διαλύονται κατά τη διάρκεια της τήξης και συγκεντρώνονται στο τελικό προϊόν ως στερεά εγκλείσματα. Ο σίδηρος δίνει χρώμα στο τελικό γυαλί και γι' αυτό το λόγο ο περιορισμός στην ποσότητα του Fe₂O₃ είναι μεγαλύτερος για το καθαρό γυαλί παρά για το πράσινο ή το ερυθρό. Επίσης, τα ποσοστά θείου και φωσφόρου πρέπει να είναι χαμηλά (Boynnton, 1980).

Μια επίσης σημαντική βιομηχανική χρήση για τα ανθρακικά πετρώματα είναι η απομάκρυνση όξινων αερίων. Η κυριότερη χρήση των ανθρακικών γι' αυτό το σκοπό είναι αυτή για την αποθείωση των καμινάδων. Η πρώτη μέθοδος είναι μέσω υγρής απομάκρυνσης, όπου κατά την καύση του λιγνίτη και λιθάνθρακα δημιουργούνται οξείδια θείου και HCl. Τα οξείδια του θείου ψύχονται και το υδροχλώριο απομακρύνεται και ουδετεροποιείται με ασβεστόλιθο. Υπάρχει και η μέθοδος απομάκρυνσης των οξειδίων του θείου με ξηρή μέθοδο, που αφορά την έγχυση λεπτόκοκκου ασβεστιπικού ή δολομιτικού ασβεστόλιθου στο λέβητα. Τα σωματίδια του ασβεστόλιθου ασβεστοποιούνται με την άνοδο της θερμοκρασίας και προσροφούν το SO₂, σχηματίζοντας CaSO₄ ως στερεό, που μαζί με την ιπτάμενη τέφρα, συγκρατούνται από εξωτερικούς συλλέκτες σκόνης. Η απόδοση αυτής της μεθόδου είναι απογοητευτική, γιατί τα ποσοστά SO₂ που απομακρύνονται είναι πολύ μικρότερα σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο (Boynnton, 1980, Oates, 1998). Τέλος, τα ανθρακικά πετρώματα χρησιμοποιούνται και για την απομάκρυνση του HF. Κατά την επεξεργασία των αργίλων για την κατασκευή κεραμικών σκευών απελευθερώνονται ποσότητες φθορίου, που σχηματίζουν HF. Ο προτεινόμενος τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η απορρόφησή του από κονιοποιημένο ασβεστόλιθο με αποτέλεσμα να απομακρύνεται περισσότερο από 85% του HF, καθώς και τα οξείδια του θείου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς μέχρις ότου απομακρυνθεί όλο το αέριο (Oates, 1998).

Μεγάλες ποσότητες κονιοποιημένων ανθρακικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται από τις μεταλλευτικές εταιρίες, ως ευτηκτικά (fluxes). Ένα μεταλλουργικό μέσο ροής προστίθεται με σκοπό να ενωθεί με τα ανεπιθύμητα ορυκτά κατά τη διάρκεια της τήξης του κοιτάσματος, με ξένες προσμί-

ξεις σε ένα τηγμένο μέταλλο ή με άλλα συστατικά στις διαδικασίες ανάκτησης μετάλλων και να δημιουργήσει ένα είδος σκωρίας, η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο, συχνά εξαιτίας μικρότερης πυκνότητας. Η χημεία της σκωρίας προσαρμόζεται έτσι, ώστε να μπορεί να προσφέρει το κατάλληλο σημείο τήξης, ιξώδες, δυνάμεις επιφάνειας, αγωγιμότητα, συγκεκριμένη θερμότητα, πυκνότητα ή χημικές ιδιότητες, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Εκτός από την απορρόφηση προσμίξεων, οι σκωρίες έχουν σκοπό να μονώσουν θερμικά το μέρος, όπου λαμβάνεται το μέταλλο, να προστατεύσουν το τηγμένο μέταλλο από την ατμόσφαιρα και να ελέγξουν το χημικό δυναμικό του συστήματος. Ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης χρησιμοποιούνται στην τήξη κοιτασμάτων σιδήρου ειδικά για να προσφέρουν άσβεστο (CaO) και μαγνησία (MgO), ώστε να σχηματιστεί σκωρία με τα όξινα συστατικά (SiO₂, Al₂O₃). Το ιδανικό μέσο ρευστότητας πρέπει να έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά (Si, Al, Fe, Ti) (Kokal and Ranade, 1994).

Οι κύριες προϋποθέσεις για τη χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στην υαλουργία, την απομάκρυνση όξινων αερίων και τη μεταλλουργία με βάση τη χημική τους σύσταση (κ.β. %) και τις τιμές της λευκότητάς τους είναι (Boynnton, 1980, Harben, 1992, Bourne, 1994, Kokal and Ranade, 1994, Oates, 1998):

- Υαλουργία (κατασκευή υαλοπινάκων):
 - για ασβεστόλιθους: CaO>54,85%, MgO<0,80%, Fe₂O₃<0,075%, Al₂O₃<0,35%, SiO₂±0,5%, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
 - για δολομίτες: CaO>29,20%, MgO>21,10%, Fe₂O₃<0,10%, Al₂O₃±0,5%, Cr<10 ppm, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
- Υαλουργία (κατασκευή φιαλών):
 - για ασβεστόλιθους: CaO>54,5%, MgO<1,1%, Fe₂O₃<0,25%, Al₂O₃<0,4%, SiO₂±0,5%, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
 - για δολομίτες: CaO>29,2%, MgO>21,1%, Fe₂O₃<0,10%, Al₂O₃±0,5%, Cr<10 ppm, αδιάλυτο υπόλειμμα<0,6%
- Απομάκρυνση όξινων αερίων: CaO>53,2%, MgO<0,5%, SiO₂<0,65%, CO₂>41,8%, Λευκότητα>80%, αδιάλυτο υπόλειμμα<1%
- Μεταλλουργία (κλίβανος τήξης κοιτασμάτων):
 - για ασβεστόλιθους: CaO>53,40%, MgO<1,50%, Fe₂O₃<0,20%, Al₂O₃<0,30%, SiO₂<0,70%, K₂O<0,10%, Na₂O<0,02%, Mn<0,01%, P<0,01%
 - για δολομίτες: CaO>30,60%, MgO>20,10%, Fe₂O₃<0,20%, Al₂O₃<0,30%, SiO₂<2,60%, K₂O<0,10%, Na₂O<0,02%, Mn<0,01%, P<0,01%
- Ανάκτηση μετάλλων (εγκαταστάσεις συμπύκνωσης):
 - για ασβεστόλιθους: CaO>52,50%, MgO<1,70%, Fe₂O₃<0,30%, Al₂O₃<0,20%, SiO₂<1,8%, K₂O<0,1%, Na₂O<0,02%, Mn<0,02%, P<0,01%
 - για δολομίτες: CaO>29,40%, MgO>19,10%, Fe₂O₃<0,30%, Al₂O₃<0,30%, SiO₂<6,8%, K₂O<0,1%, Na₂O<0,02%, Mn<0,03%, P<0,01%

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και τα θεσμοθετημένα πρότυπα, τα υπό μελέτη ανθρακικά πετρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις παρακάτω βιομηχανικές εφαρμογές:

- Οι ανθρακικοί σχηματισμοί του Βερμίου, της Σιάτιστας και του Βούρινου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην υαλουργία και πιο συγκεκριμένα ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου (δείγμα Bd) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή υαλοπινάκων και οι ανθρακικοί σχηματισμοί S2, Βο1 και Βd στην κατασκευή φιαλών, αφού πληρούν τις χημικές προϋποθέσεις. Ο σχηματισμός του Βερμίου έχει περιεκτικότητα σε CaO >29,20% και σε MgO >21,10%. Οι περιεκτικότητες των άλλων οξειδίων είναι πολύ μικρότερες από τις απαιτούμενες, ενώ η λίγο αυξημένη ποσότητα του SiO₂ και του Cr δεν αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα για την εκμετάλλευσή του από την υαλουργία για την παραγωγή υαλοπινάκων. Ο ίδιος σχηματισμός αποτελεί άριστη πρώτη ύλη για την παραγωγή φιαλών, καθώς πληρεί όλες τις απαιτούμενες χημικές προϋποθέσεις. Ο ανθρακικός σχηματισμός της Σιάτιστας (δείγμα S2) αποτελεί, επίσης, κατάλληλη πρώτη ύλη αφού πληρεί όλες τις προϋποθέσεις για τη χρήση του στην υαλουργία, αν και το ποσοστό του SiO₂ είναι λίγο αυξημένο σε σχέση με το ανώτατο όριο. Τέλος, ο ασβεστολιθικός σχηματισμός του Βούρινου (δείγμα Βο1) πληρεί τις χημικές προϋποθέσεις με εξαίρεση το SiO₂, που είναι αρκετά αυξημένο σε σχέση με το ανώτατο όριο. Επειδή όμως στην κατασκευή φιαλών είναι απαραίτητη η παρουσία SiO₂, γι' αυτό το λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

- Ο ανθρακικός σχηματισμός της Σιάτιστας (δείγμα S2) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη δέσμευση SO₃ από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG), καθώς η περιεκτικότητά του σε CaO είναι 55,07%, πο-

σότητα αρκετά υψηλότερη από τα κατώτατα όρια. Η τιμή λευκότητάς του (83,3%) είναι πάνω από το όριο του 80%. Η περιεκτικότητά του σε MgO είναι 0,37%, ενώ περιέχει λίγο περισσότερο SiO₂ από το καθορισμένο όριο. Η περιεκτικότητά του σε CO₂ είναι πάνω από 41,8% (42,95%) και το αδιάλυτο υπόλειμμα είναι κάτω από 1%, καθώς είναι ίσο με 0,29%.

- Οι ανθρακικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας (δείγματα S1 και S2) και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου (δείγμα Bd) και της Κοζάνης (δείγμα Kd) πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για τη χρήση τους μέσα στους κλίβανους, ώστε να σχηματίσουν σκωρία με τα όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας (δείγματα S1 και S2), της Κοζάνης (δείγμα Kc) και του Βούρινου (δείγματα Bo1, Bo2 και Bo3) και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου (δείγμα Bd) και της Κοζάνης (δείγμα Kd) είναι κατάλληλοι για τις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης ως μέσων ροής για την ανάκτηση μετάλλων. Όλοι οι σχηματισμοί έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε Na₂O και P₂O₅, ενώ ο σχηματισμός S1 της Σιάτιστας, ο σχηματισμός Kc της Κοζάνης και ο σχηματισμός Bo2 του Βούρινου έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε K₂O από την απαιτούμενη. Σημασία όμως έχει η περιεκτικότητα σε Ca, Mg, Fe, Al και Mn και γι' αυτό το λόγο προτείνονται για τη συγκεκριμένη χρήση.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ανθρακικοί σχηματισμοί από την ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης αντιπροσωπεύουν μια ποικιλία ανθρακικών πετρωμάτων που κυμαίνεται από καθαρούς ασβεστόλιθους και μάρμαρα (που είναι η πλειονότητα αυτών των σχηματισμών) έως δολομιτικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες. Ορυκτές προσμίξεις όπως χαλαζίας και άλλα πυριτικά ορυκτά, συμμετέχουν σε μικρές έως αμελητέες ποσότητες, στην πλειονότητα των δειγμάτων κάτω από 1%.

Οι μετρήσεις που αφορούν το αδιάλυτο υπόλειμμα, την οργανική ύλη, τη λευκότητα και την ορυκτολογική και χημική σύσταση ικανοποιούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις για τη χρήση αυτών των ανθρακικών σχηματισμών στην υαλουργία (κατασκευή υαλοπινάκων και φιαλών), την απομάκρυνση όξινων αερίων και τη μεταλλουργία (ως μέσα ροής στον κλίβανο και στις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης). Συνεπώς, ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου είναι κατάλληλος για την κατασκευή υαλοπινάκων, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και του Βούρινου καθώς και ο δολομιτικός σχηματισμός του Βερμίου αποτελούν κατάλληλες πρώτες ύλες για την κατασκευή άχρωμων φιαλών. Όσον αφορά τη μεταλλουργία, οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι να χρησιμοποιηθούν μέσα στον κλίβανο ως ρευστοποιητές με σκοπό να σχηματίσουν σκωρία με τα όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, ενώ οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί της Σιάτιστας, της Κοζάνης και του Βούρινου και οι δολομιτικοί σχηματισμοί του Βερμίου και της Κοζάνης είναι κατάλληλοι για τις εγκαταστάσεις συμπύκνωσης ως μέσων ροής. Τέλος, μόνο ο ασβεστολιθικός σχηματισμός της Σιάτιστας είναι κατάλληλος για τη δέσμευση SO₃ από τα όξινα αέρια καμινάδας (DFG), αφού μόνο αυτός πληρεί τις χημικές προϋποθέσεις και τους περιορισμούς στη λευκότητα.

6 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε την εταιρία Microfine Hellas A.M.E. και τον κ. Σ. Χατζηνικολάου προσωπικά για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της λευκότητας. Επίσης, το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) για τη χορήγηση υποτροφίας στην πρώτη συγγραφέα για την εκπόνηση της διατριβής ειδικεύσεώς της, της οποίας μέρος των αποτελεσμάτων συμπεριλαμβάνεται στην παρούσα εργασία.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Anani, A., 1984. Applications of dolomite, *Industrial Minerals*, 206, 45-55.
Bourne, H.L., 1994. Glass raw materials. In: D. D. Carr (Senior Editor), *Industrial minerals and rocks*. 543-550, Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1196pp.
Boynton, S.R., 1980. *Chemistry and Technology of Limestone*, 2nd edition, New York, Wiley & Sons, 577pp.
Dagounaki, C., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A. and Sikalidis, K., 2004. The Carbonate rocks of Kozani area (NW Greece) in regard to certain industrial applications, *Slovak Geol. Mag.*, in press.

- Harben, P.W., 1992. *The industrial minerals handybook*, London, Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, 148pp.
- Κατερινόπουλος, Α. και Σταματάκης, Μ., 1995. *Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία-Πετρολογία. Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους*, Αθήνα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, 311σ.
- Kokal, H.R., and Ranade, M.G., 1994. Fluxes for metallurgy. In: D. D. Carr (Senior Editor), *Industrial minerals and rocks*. 661-675, Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1196pp.
- Λασκαρίδης, Κ., 1989. Εξέταση λευκών Ελληνικών ασβεστίθων και δολομιτών για τη χρήση τους στη βιομηχανία (π.χ. στη χαρτοβιομηχανία), *Πρακτ. 4^{ου} Συνεδρ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 13/2, 295-304.
- Laskaridis, K., 1994. Greek white calcitic marbles. Examination and appraisal for industry, *Industrial Minerals*, 319, 53-57.
- Λασκαρίδης, Κ., 1996. Ποιοτική αξιολόγηση λευκών ανθρακικών της Μακεδονίας για βιομηχανικές χρήσεις, *Ορυκτός Πλούτος*, 100, 45-54.
- Λασκαρίδης, Κ., 2000. Αξιοποίηση στείων μαρμάρων Τρανόβαλου Κοζάνης για χρήση τους στη βιομηχανία ως πληρωτικών υλικών, *Πρακτ. 1^{ου} Συνεδρ. Επιτρ. Οικ. Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελλην. Γεωλ. Εταιρίας, Κοζάνη, 12-13 Φεβρουαρίου*, 288-298.
- Mason, B. and Moore, C.B., 1982. *Principles of geochemistry*, New York, J. Wiley & Sons, 344pp.
- Mountrakis, D., 1984. Structural evolution of the Pelagonian Zone in Northwestern Macedonia, Greece. In Special Publications of the Geological Society No. 17, *The geological evolution of the eastern Mediterranean*, Oxford, 581-590, Blackwell Scientific Publications.
- Μουντράκης, Δ., 1985. *Γεωλογία Ελλάδος*, Θεσσαλονίκη, University Studio Press, 207σ.
- Mountrakis, D., 1986. The Pelagonian zone in Greece: a polyphase-deformed fragment of the Cimmerian continent and its role in the geotectonic evolution of the eastern Mediterranean, *J. of Geology*, 94, 335-347.
- Nance, D., 1981. Tectonic history of a segment of the Pelagonian zone, northeastern Greece, *Can. J. Earth Sci.*, 18, 1111-1126.
- Νταγκουνάκη, Κ., 2001. *Ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά ανθρακικών πετρωμάτων Νομού Κοζάνης και μελέτη δυνατότητας αξιοποίησής τους στη βιομηχανία*, MSc Thesis, Θεσσαλονίκη, 108pp.
- Oates, J.A.H., 1998. *Lime and limestone. Chemistry and technology, production and uses*, Weinheim, Wiley VCH, 455pp.
- Πενταράκης, Ε., 1980. Συνοπτική θεώρηση των δυνατοτήτων και των εφαρμογών του ασβεστολίθου και της ασβέστου. Η σημερινή κατάσταση και οι δυνατότητες για τη Ελλάδα, *Ορυκτός Πλούτος*, 11, 23-44.
- Τσιραμπίδης, Α., 1996. *Τα Ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα*, Θεσσαλονίκη, University Studio Press, 310σ.
- Tsirambides, A., 2001. Industrial applications of the dolomite from Potamia, Thassos Island, N. Aegean Sea, Greece, *Materials and Structures*, 34, 110-113.

ABSTRACT

CARBONATE FORMATIONS OF KOZANI'S AREA (NW MACEDONIA, GREECE) AND SUITABILITY IN GLASS MANUFACTURE, ACID GAS REMOVAL AND METALLURGY

Dagounaki C.¹, Kassoli-Fournaraki A.¹, Tsirambides A.¹, and Sikalidis C.²

¹ Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, dagounaki@geo.auth.gr, kassoli@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr

² Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, sikalidi@eng.auth.gr,

In this paper the suitability of Kozani's broader area carbonate formations for certain applications is studied based on their mineralogical, chemical and technological characteristics. The studied formations geotectonically belong to the Pelagonian zone and are represented mainly by pure limestones with few occurrences of dolomites and dolomitic limestones. The studied samples represent: a) the Vermion section (formations Bc and Bd), b) the Kozani section (formations Bc and Bd), c) the Siatista section (formations S1 and S2) and d) the Vourinos section (formations Bo1, Bo2 and Bo3). The insoluble residue, the organic matter, the whiteness and the mineralogical and chemical composition are studied in order to investigate the suitability of the studied carbonates for specific industrial applications. The results showed that the dolomitic formation of Vermion (Bd) is

suitable for the manufacture of flat glass, while the limestone formations of Siatista (S2) and Vourinos (Bo1) as well as the dolomitic formation of Vermion (Bd) are suitable for the manufacture of container glass. The limestone formations of Siatista (S1, S2) and the dolomitic formations of Vermion (Bd) and Kozani (Kd) can be used as fluxes in the metallurgical blast furnace to produce a slag with the acid components of the ore, while the limestone formations of Siatista (S1, S2), Kozani (Kc) and Vourinos (Bo1, Bo2, Bo3) as well as the dolomitic formations of Vermion (Bd) and Kozani (Kd) are suitable for the sinter blasts. Finally, only the S2 limestone formation of Siatista can be used in the desulphurising of flue gas, as it fulfills the chemical specifications and the restrictions in whiteness.