

## Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Τριανταφύλλου Γ. και Μανούτσογλου Ε.

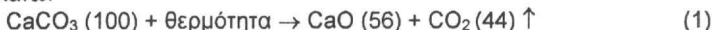
Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 731 33 Χανιά, [gtriant@mred.tuc.gr](mailto:gtriant@mred.tuc.gr), [emanout@mred.tuc.gr](mailto:emanout@mred.tuc.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η άσβεστος είναι ένα προϊόν με πάρα πολλές χρήσεις. Οι κυριότερες περιλαμβάνουν τη χρήση ασβέστου στη μεταλλουργία, στην παραγωγή χαρτιού, γυαλιού, χρωμάτων και ζάχαρης, στον κλάδο των κατασκευών και σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Στην εργασία αυτή γίνεται περιγραφή των σημαντικότερων χρήσεων της ασβέστου σε διεργασίες σχετικές με την προστασία του περιβάλλοντος. Το περιβάλλον αποτελεί τον τομέα διάθεσης των προϊόντων της βιομηχανίας παραγωγής ασβέστου με τις πιο σημαντικές προοπτικές ανάπτυξης. Η επεξεργασία του πόσιμου νερού, η επεξεργασία των αστικών λυμάτων, η συμβολή στην εξουδετέρωση όξινων απορροών και η αποθείωση των καπναερίων αποτελούν τις κυριότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές της ασβέστου. Εκτιμάται πως η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση προϊόντων και τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον την επόμενη δεκαετία, θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της παραγωγής της ασβέστου, ιδιαίτερα μετά και από την εφαρμογή των διαφόρων νομοθεσιών για το περιβάλλον τόσο σε εθνικό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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



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



Υπάρχουν ωστόσο και οι μορφές της ασβέστου που προκύπτουν από την κατεργασία δολομιτικών ασβεστολιθων. Αυτές περιλαμβάνουν τη δολομιτική άσβεστο (CaO•MgO), την δολομιτική υδράσβεστο τύπου N [Ca(OH)<sub>2</sub>•MgO] και S [Ca(OH)<sub>2</sub>•Mg(OH)<sub>2</sub>] (Boynton, 1980). Στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά στις περιβαλλοντικές χρήσεις της ασβέστου που προκύπτει από την κατεργασία ασβεστολιθικών κυρίως πετρωμάτων, μιας και αυτός ο τύπος χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερη κλίμακα (Miller 2002).

Οι απαιτήσεις για την ποιότητα του ασβεστόλιθου που προορίζεται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου, εξαρτώνται από την προβλεπόμενη χρήση και συνδέονται με τη χημική σύσταση, την ενεργότητα και την κοκκομετρία της τελευταίας. Αυτοί οι παράγοντες συνδέονται με (Christidis et al. 2001, Καντηράνης 2001):

- α) τη χημική και ορυκτολογική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες της πρώτης ύλης,
- β) το μέγεθος και τη μορφή των κόκκων της πρώτης ύλης,

γ) το είδος του κλιβάνου στον οποίο ψήνεται ο ασβεστόλιθος και

δ) το είδος και την ποσότητα του καυσίμου.

Η πύρωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων πολύ υψηλής καθαρότητας (με περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο πάνω από 98.5%), έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υψηλού-Ca ασβέστου. Διάκριση γίνεται επίσης και όταν το προϊόν προέρχεται από την πύρωση της ασβεστολιθικής πρώτης ύλης σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες. Στην πρώτη περίπτωση (έψηση σε υψηλές θερμοκρασίας) η παραγόμενη άσβεστος χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και χαμηλή δραστικότητα, ενώ στη δεύτερη από υψηλό πορώδες και υψηλή δραστικότητα (Triantafyllou et al. 2003, Καντηράνης 2001).

Τόσο η άσβεστος όσο και η υδράσβεστος έχουν πολύ σημαντικές χρήσεις και ευρεία κατανάλωση. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις κατασκευές – οικοδομική (κονιάματα, πλίνθοι, σκυροδέματα), στην οδοποιία, στη μεταλλουργία, τη χημική βιομηχανία, στη παραγωγή ζάχαρης, χαρτιού και γυαλιού και στην επεξεργασία τροφίμων. Επίσης στη βιομηχανία ελαστικών και χρωμάτων, στη παρασκευή πολφών γεωτρήσεων και σε πλήθος εφαρμογών που έχουν σχέση με το περιβάλλον, οι κυριότεροι από τους οποίους αναπτύσσονται πιο αναλυτικά στη συνέχεια.

Οι Η.Π.Α μαζί με την Κίνα και κατά δεύτερο λόγο τη Ρωσία αποτελούν τις χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή, αλλά και κατανάλωση των προϊόντων της βιομηχανίας ασβέστου παγκοσμίως. Την τελευταία πενταετία η παγκόσμια παραγωγή όσο αφορά το οξειδίο του ασβεστίου, την υδράσβεστο και τη δολομιτική άσβεστο κυμαίνεται στους 116 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, με το οξειδίο του ασβεστίου να καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό. Την ίδια περίοδο ο μέσος όρος της τιμής των παραπάνω προϊόντων διαμορφώθηκε στα 62,30 δολάρια ανά μετρικό τόνο, κατατάσσοντας τα προϊόντα αυτά στη κατηγορία αυτών με σημαντική προστιθένη αξία (Amey & Hilliard 2002).

Για το 2002 τα γενικά στατιστικά στοιχεία απορρόφησης της παραγωγής ήταν: 35% για χρήσεις στη μεταλλουργία και πιο ειδικά στην παραγωγή χάλυβα, 28% για περιβαλλοντικές χρήσεις, 24% ως χημική ουσία σε βιομηχανικές εφαρμογές, 12% για κατασκευαστικούς σκοπούς και μόλις 1% στη βιομηχανία πυρίμαχων υλικών (Miller 2002).

Ειδικότερα στις Η.Π.Α τη προηγούμενη δεκαετία οι τομείς των κατασκευών και του περιβάλλοντος παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αύξηση κατανάλωσης προϊόντων ασβέστου, με τον δεύτερο σε ποσοστό 27.5%. Το μεγαλύτερο κομμάτι του τομέα περιβάλλοντος καταλαμβάνει η χρήση ασβέστου στην αποθείωση των καπναερίων, όπου η αύξηση ήταν μεγαλύτερη (74.4% για το ίδιο διάστημα), (Harris 2000).

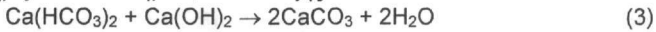
## 2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΣΒΕΣΤΟΥ

### 2.1 Επεξεργασία νερού (Αποσκλήρυνση – Μικροβιακός καθαρισμός)

Η ποιότητα του νερού που προορίζεται για ύδρευση επηρεάζεται κυρίως από δυο παράγοντες. Την σκληρότητα και την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών. Η σκληρότητα διακρίνεται σε παροδική και μόνιμη. Η παροδική σκληρότητα οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου  $[Ca(HCO_3)_2]$  και του μαγνησίου  $[Mg(HCO_3)_2]$ . Η διαδικασία της απομάκρυνσης της σκληρότητας από το νερό ονομάζεται αποσκλήρυνση του νερού. Η σκληρότητα εκφράζεται με βάση την αντιστοιχία σε ανθρακικό ασβέστιο, των περιεχομένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Τούτο σημαίνει ότι αρχικά βρίσκεται η περιεκτικότητα του νερού σε ιόντα ασβεστίου ( $Ca^{+}$ ) και μαγνησίου ( $Mg^{+}$ ) και κατόπιν υπολογίζεται, ποια ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου αντιστοιχεί στις ποσότητες που υπολογίστηκαν (Montgomery 1985).

Στην αποσκλήρυνση του νερού η λειτουργία της ασβέστου έγκειται στην απομάκρυνση της παροδικής σκληρότητας. Όταν υφίσταται μόνο παροδική σκληρότητα, τότε η άσβεστος χρησιμοποιείται από μόνη της. Οστόσο, συνήθως είναι παρούσα και η μόνιμη σκληρότητα και σε αυτές τις περιπτώσεις ενδείκνυται η διαδικασία αποσκλήρυνσης με τη χρήση ασβέστου και ανθρακικού νατρίου. Το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της μόνιμης σκληρότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές εγκαταστάσεις το ανθρακικό νάτριο αντικαθίσταται από ζεόλιθο, αφού το ακατέργαστο υλικό που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση του ζεόλιθου (που είναι το αλάτι), είναι πολύ πιο οικονομικό. Η διαδικασία αυτή συναντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο «split lime – zeolite treatment» (Boynton 1980).

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όταν προστίθεται άσβεστος σε νερά που χαρακτηρίζονται «σκληρά», είναι οι εξής:



Από την επεξεργασία του νερού με άσβεστο, παράγεται σε μεγάλες ποσότητες ένα αδιάλυτο καθίζημα που είναι επιδεκτικό στο φιλτράρισμα, το ανθρακικό ασβέστιο. Στις μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού ο όγκος του αδιάλυτου μέσου είναι τέτοιος που αρκετές φορές παρουσιάζονται προβλήματα διάθεσής του. Επειδή αυτή η ουσία είναι πλούσια σε ασβέστιο, χρησιμοποιείται πολλές φορές από αγρότες για εμπλουτισμό των καλλιεργήσιμων εδαφών. Βιομηχανικές μονάδες και μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, χρησιμοποιούν επίσης το ανωτέρω παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο στις διαδικασίες ουδετεροποίησης των αποβλήτων τους (Bergman 1995).

Η ποσότητα προσθήκης ασβέστου στο νερό για τη διαδικασία της αποσκληρόνωσης κυμαίνεται μεταξύ 150 – 450 mg/l, ταπεινώνοντας έτσι την ολική σκληρότητα σε επίπεδα που κυμαίνονται στα 50 – 100 mg/l, εκπεφρασμένη σε συγκέντρωση  $\text{CaCO}_3$ . Προσθέτοντας περίσσεια ασβέστου σε δεξαμενές κατακράτησης για χρονικό διάστημα από 24 έως 48 ώρες, είναι πιθανό, σε συνδυασμό με την ελάττωση της σκληρότητας, να επιτύχουμε και τον καθαρισμό του νερού από διάφορα παθογόνα βακτήρια και ενώσεις. Έχει αποδειχθεί ότι η υψηλή τιμή του pH, περίπου 11+, που παράγεται από την προσθήκη ασβέστου θανατώνει τους περισσότερους τύπους βακτηρίων.

Σημαντικός αριθμός εργασιών αναφέρει τη συμβολή της ασβέστου στην εξάλειψη των παθογόνων μικροοργανισμών. Η προσθήκη ασβέστου μειώνει το παθογόνο μικροβιακό φορτίο τόσο με τις υψηλές τιμές του pH που μπορούν να επιτευχθούν, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας που μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 80 °C, από τη σβέση της άνυδρης ασβέστου (Viero et al. 2002). Σε περιοχές του τρίτου κόσμου είναι συνήθης η προσθήκη ασβέστου στο νερό σε περιπτώσεις μολυσματικής νόσου ηπατίτιδας, με στόχο την αποφυγή εξάπλωσης της επιδημίας. Μετά την παρακράτηση αυτών των οργανισμών, το νερό ενανθρακώνεται με  $\text{CO}_2$  κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την καθίζηση περίσσειας ασβέστου και την ελάττωση της τιμής του pH μεταξύ 8 και 9 (Khawaji et al. 2002).

## 2.2 Επεξεργασία λυμάτων

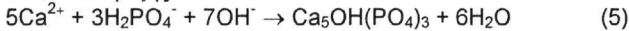
Τα νερά επηρεάζονται από ρύπους που καταλήγουν σε αυτά υπό μορφή απορριμμάτων ή λυμάτων, καθώς και από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους που φτάνουν άμεσα ή έμμεσα σε αυτά. Μέχρι σήμερα έχουν δοκιμασθεί με διαφορετικό βαθμό επιτυχίας διάφορες τεχνικές, με τις οποίες αντιμετωπίζεται ο καθαρισμός των λυμάτων. Οι τεχνικές αυτές στοχεύουν στην απομάκρυνση των επιβαρυντικών και επιβλαβών στοιχείων, τα οποία διακρίνονται στις εξής κύριες ομάδες: αιωρούμενα στερεά, οργανικές ουσίες, φωσφορικές ενώσεις, ενώσεις του αζώτου, παθογόνοι μικροοργανισμοί, άλατα και βαρέα μέταλλα. Οι παράμετροι, που επιβαρύνουν και υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού των αστικών λυμάτων, διαχωρίζονται σε φυσικές (οσμές, θολότητα κ.λ.π.), χημικές (αζωτούχες μεγαλομοριακές ενώσεις που εύκολα διασπώνται σε αμινοξέα, λιπαρά και αρωματικά οξέα,  $\text{H}_2\text{S}$  και ενώσεις θείου και φωσφόρου) και μικροβιολογικές (π.χ. σαλμονέλα, δονάκιο της χολέρας, διάφοροι ιοί όπως ηπατίτιδα, καθώς και εντερικά παράσιτα), (Tsimas et al. 1998).

Πολύ πριν την εξέλιξη των μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, η άσβεστος χρησιμοποιείτο στην εξουδετέρωση της δυσσμίας των λυμάτων. Για μακρύ χρονικό διάστημα η χημική επεξεργασία λυμάτων με άσβεστο εφαρμόστηκε ως μία αξιόπιστη εναλλακτική λύση του βιολογικού καθαρισμού. Η εμπειρική αντιμετώπιση παρόμοιας φύσεως προβλημάτων με άσβεστο έχει σήμερα τεκμηριωθεί με πολλές δημοσιεύσεις και ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια (Rossouw 1985). Η χρήση της ασβέστου είτε με τη μορφή του οξειδίου, είτε του υδροξειδίου του ασβεστίου, επιφέρει σε όλα τα στάδια ενός βιολογικού καθαρισμού, τόσο πριν τη συμπύκνωση των υγρών λυμάτων όσο και στην παραγόμενη λάσπη, εντυπωσιακά αποτελέσματα. Τούτο βασίζεται στη χημική της συμπεριφορά και πιο συγκεκριμένα στο ότι αυτή (Boyd 1982):

- Συντελεί στην κατακρήμνιση πολλών ρύπων (όπως φωσφορικά άλατα και βαρέα μέταλλα), οι οποίοι συμπαράσφρονται με τον τρόπο αυτό στη λάσπη.
- Δρα ως ένα πολύ καλό κροκιδωτικό συντελώντας με τον τρόπο αυτό στον εγκλωβισμό αιωρούμενων ρύπων προς ταχέως καθιζάνοντα στερεά, των οποίων η απομάκρυνση είναι ευχερής.

- Παρέχει τη δυνατότητα ρυθμίσεως του pH.
- Εξουδετερώνει την οξύτητα των λυμάτων.
- Αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μείωση της οσμής και των παθογόνων οργανισμών.

Οι Schmid & McKinney (1985), εξήγησαν το συμπέρασμα ότι με την προσθήκη 150 mg CaO ανά λίτρο ανεπεξέργαστων λυμάτων, επιτυγχάνεται απομάκρυνση 80% του φωσφόρου, 60% του BOD και 90% των αιωρούμενων στερεών. Ο κυριότερος αντικειμενικός σκοπός της χημικής επεξεργασίας των λυμάτων είναι η ανάγκη της απαλλαγής από τις φωσφορικές ενώσεις, ώστε να αποφευχθεί ο ευτροφισμός. Η αντίδραση, που δείχνει τη σχετική δράση της ασβέστου στα ακατέργαστα λύματα, είναι η εξής:



Κατά τον πρωτογενή καθαρισμό και με προσθήκη ασβέστου στα προσαγόμενα λύματα για επίτευξη pH ίσο με 10 τα BOD και COD δύνανται να μειωθούν κατά 60% σύμφωνα με τον Bernhoff (1974), σε σχέση με το 30-35% που μειώνονται, όταν χρησιμοποιηθούν άλλες τεχνικές. Εξάλλου, η προσθήκη ασβέστου αποκλειστικά ή σε συνδυασμό με χλωριούχο σίδηρο καθιστά δυνατή την αφυδάτωση των πυκνόρρευστων ιλύων και υποβοηθείται με τον τρόπο αυτό η διήθηση της λάσπης, που προκύπτει από την επεξεργασία των λυμάτων, ενώ παράλληλα παράγεται ένα προϊόν με επαρκώς υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, ώστε να είναι δυνατή η μεταφορά τους σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις για τελική διάθεση.

Όσο αφορά τους παθογόνους μικροοργανισμούς που περιέχει η λάσπη, η επίδραση της χρήσης ασβέστου είναι θετική. Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 70 °C ή/και η παράλληλη αύξηση του pH >12 που συνεπάγεται η χρήση ασβέστου, είναι δυνατόν να προκαλέσει σημαντική καταστροφή παρασίτων. Ειδικότερα, οι Malone & May (1987) αναφέρουν ότι σε pH =12,5 χρησιμοποιώντας ως μέσο σταθεροποίησης της λάσπης άσβεστο, διαπίστωσαν καταστροφή του ανθεκτικού στο περιβάλλον κοπρανώδους προελεύσεως στρεπτόκοκκου. Στην ίδια εργασία γίνεται ιδιαίτερη μνεία για τα πλεονεκτήματα της χρήσης ασβέστου στη λάσπη, η οποία μπορεί εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό πρόσθετο.

Οι Tsimas et al. (1998), μελέτησαν την συμβολή της ασβέστου στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στο Κέντρο ελέγχου της Ψυτάλλειας. Με δείγματα που προέρχονταν από το Κέντρο Λυμάτων, πραγματοποιήθηκε προσθήκη ασβέστου και υδρασβέστου στα προσαγόμενα λύματα, στα ύδατα που απορρίπτονται στη θάλασσα μετά τον καθαρισμό που υφίστανται, καθώς και στη λάσπη που προκύπτει. Οι έλεγχοι δεν περιελάμβαναν μόνο χημικούς ρύπους, αλλά επεκτάθηκαν σε μια σειρά μικροβιολογικών προσδιορισμών. Σε όλες τις περιπτώσεις, η προσθήκη ασβέστου δεικνύει θεαματική μείωση τόσο των χημικών ρύπων όσο και των παθογόνων μικροοργανισμών. Ειδικότερα για τη λάσπη, που προκύπτει μετά την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθοδολογίας για την επεξεργασία των λυμάτων, αποδεικνύεται ότι η προσθήκη CaO είχε θετικότερα αποτελέσματα: α) λόγω των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη σβέση του οξειδίου του ασβεστίου και συντείνουν στην περαιτέρω μείωση των παθογόνων οργανισμών και β) λόγω της κοκκώδους μορφής που παίρνει το υλικό, το οποίο μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό.

### 2.3 Εξουδετέρωση οξέων

Η μεταλλευτική, η μεταλλουργική και γενικά η βιομηχανική δραστηριότητα επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον. Μία από τις πιο σημαντικές επιπτώσεις των δραστηριοτήτων αυτών είναι η δημιουργία όξινων αποβλήτων τα οποία ρυπαίνουν μεγάλες εκτάσεις εδαφών και επιφανειακά / υπόγεια υδατικά συστήματα. Η όξινη απορροή χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλές τιμές pH και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων, όπως επίσης και θειικών ιόντων. Το φαινόμενο της όξινης απορροής έχει λάβει πολύ μεγάλες διαστάσεις και αποτελεί το κυριότερο ίσως περιβαλλοντικό πρόβλημα, που πηγάζει από την εκμετάλλευση μεταλλικών μικτών θειούχων, ανθρακωρυχείων και λιγνιτωρυχείων, καθώς επίσης από την μεταλλουργική επεξεργασία μεταλλευμάτων, που αποτελούν την κυριότερη πηγή παραγωγής μετάλλων όπως ο μολυβδος και ο ψευδάργυρος (Κομνίτσας & Ξενίδης 2001, Φιλιππίδης 2002).

Η εξουδετέρωση, ή ουδετεροποίηση της όξινης απορροής έχει ως πρωταρχικό στόχο την αύξηση του pH, χρησιμοποιώντας μια αλκαλική ουσία. Η ανθρακική σόδα, το υδροξείδιο του μαγνησίου, η καυστική σόδα και η άσβεστος είναι τα κυριότερα μέσα που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της όξινης απορροής. Η άσβεστος χρησιμοποιείται στην ουδετεροποίηση του θειικού οξέος και

στην κατακρήμνιση των αλάτων του σιδήρου από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και της χαλυβουργίας. Στις εγκαταστάσεις επιμεταλλώσεων, καταναλώνεται για την εξουδετέρωση και κατακρήμνιση των τοξικών κυανιούχων αλάτων, των οξέων του χρωμίου και του χαλκού από τα απόβλητα.

Στις περισσότερες από τις προαναφερθείσες χρήσεις και κυρίως στην επεξεργασία της όξινης απορροής θειούχων μεταλλευμάτων, χρησιμοποιείται είτε άσβεστος (άνυδρη ή υδράσβεστος) υψηλής καθαρότητας, είτε δολομική άσβεστος ή ανθρακικό ασβέστιο με το τελευταίο να παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη ικανότητα εξουδετέρωσης. Σε αρκετές περιπτώσεις έχει αναφερθεί η χρήση και άλλων μέσων εξουδετέρωσης. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι η καυστική (NaOH) και η ανθρακική σόδα ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Ο προσδιορισμός του πιο αποτελεσματικού, αλλά και οικονομικού από τα παραπάνω μέσα είναι μια διαδικασία που εξαρτάται κυρίως από παράγοντες όπως (National Lime Association 1995):

- Το κόστος του μέσου, ανά τόνο του προς εξουδετέρωση υλικού.
- Το απαιτούμενο ποσοστό σε αλκάλια, ανά τόνο του προς εξουδετέρωση υλικού.
- Την ικανότητα αντίδρασης του μέσου και το χρόνο αυτής.
- Τον όγκο και την τελική διάθεση των αποβλήτων.

Η σύγκριση της ασβέστου με τα υπόλοιπα αντιδραστήρια την κατατάσσει ως το πιο οικονομικό υλικό και αυτό που εξυπηρετεί καλύτερα τις απαιτήσεις σε αλκάλια. Επίσης πολύ σημαντική παράμετρος είναι τόσο η μικρή τιμή του συνόλου των διαλυμένων στερεών, όσο και ο μικρός όγκος των παραγόμενων μετά την διαδικασία ουδετεροποίησης προϊόντων, που προκύπτουν από τη χρήση ασβέστου. Η άσβεστος υστερεί μόνο ως προς το χρόνο της αντίδρασης με τα διάφορα οξέα, όπου εκεί υπερισχύει η καυστική σόδα.

## 2.4 Αποθείωση των καπναερίων

Ο σπουδαιότερος ρόλος της ασβέστου στην προστασία του περιβάλλοντος και πιο ειδικά στην ελάττωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι η δυνατότητα αποθείωσης αεριοδών εκπομπών που προέρχονται από την καύση γαιανθράκων, αλλά και προϊόντων του πετρελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Η συμβολή της ασβέστου έγκειται στη δυνατότητα απομάκρυνσης των επιβλαβών για το περιβάλλον όξινων αερίων του  $\text{SO}_2$ , αλλά και δευτερευόντως του HCl από τα αέρια των καπναγωγών.

Το κομμάτι αυτό της αγοράς προϊόντων ασβέστου για την προστασία του περιβάλλοντος είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένο στις Η.Π.Α, λόγω και της νομοθεσίας για την προστασία της ατμόσφαιρας από τις εκπομπές ρύπων (Clean Air Act) που στις αρχές της δεκαετίας του 1990 εκτόξευσε στα ύψη την κατανάλωση ασβέστου με την ανάπτυξη της τεχνικής της αποθείωσης των καπναερίων. Στην Ευρώπη η τεχνική δεν είναι τόσο ευρέως διαδεδομένη, αλλά εκτιμάται πως μέχρι το 2010 η κατανάλωση ασβέστου θα προσεγγίσει επίπεδα αντίστοιχα με αυτά της Αμερικάνικης αγοράς (Johnson 2003).

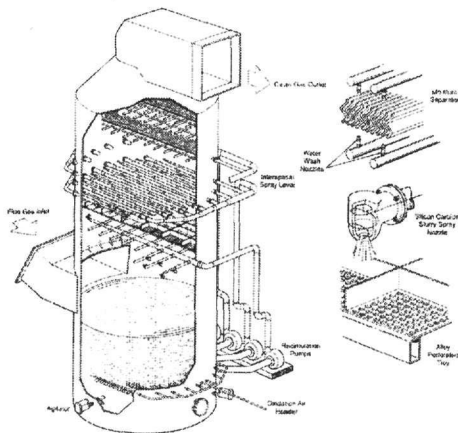
Στα πρώτα στάδια εφαρμογής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε λειοτριβημένος ασβεστόλιθος. Η άσβεστος είναι ωστόσο χημικά πιο ενεργή από τον ασβεστόλιθο και απαιτεί μικρότερο εξοπλισμό. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης  $\text{SO}_2$  χρησιμοποιώντας για τον καθαρισμό άσβεστο, κυμαίνεται μεταξύ 95 έως 99%, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης των ρύπων χρησιμοποιώντας ασβεστόλιθο είναι σημαντικά μικρότερο (Willis 2002).

Υπάρχουν δυο κύριες μέθοδοι για την αποθείωση των καπναερίων. Η άνυδρη και η ένυδρη. Η ένυδρη μέθοδος καθαρισμού είναι παγκοσμίως πιο διαδεδομένη. Σε σύνολο 678 συστημάτων αποθείωσης καπναερίων σε όλο τον κόσμο, το 79% αυτών χρησιμοποιούν την ένυδρη μέθοδο καθαρισμού με άσβεστο. Το 18% των μονάδων λειτουργούν με τη άνυδρη (ξηρή) μέθοδο καθαρισμού, και το υπόλοιπο μικρό ποσοστό χρησιμοποιεί άλλες διαδικασίες απορρόφησης των αερίων (IEA Coal Research 1988). Στην ένυδρη τεχνική η αποθείωση επιτυγχάνεται με την επαναλαμβανόμενη κυκλοφορία ενός υδαρούς διαλύματος ασβέστου ή ασβεστόλιθου ή και των δύο μαζί, σε ένα πύργο (δοχείο – σιλό) απορρόφησης, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή με τα καπναέρια. Τα προς καθαρισμό αέρια εισχωρούν στη βάση του πύργου και κινούνται ανοδικά διαμέσου των σταγονιδίων του υδαρούς διαλύματος που ψεκάζεται μέσα στον πύργο (Σχ. 1). Το  $\text{SO}_2$  απορροφάται από το διάλυμα και στη συνέχεια κατακρημνίζεται ως υγρό  $\text{CaSO}_3$ , ενώ το καθαρισμένο αέριο εξέρχεται από την κορυφή του πύργου. Το άλας αυτό μπορεί να μετατραπεί σε γύψο ( $\text{CaSO}_4$ ), η οποία μπορεί ως παραπροϊόν της διαδικασίας, να χρησιμοποιηθεί στη τσιμεντοβιομηχανία ή σε α-

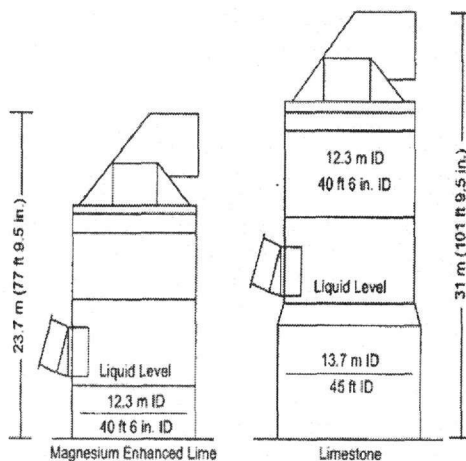
γροτικές καλλιέργειες σαν βελτιωτικό του εδάφους. Στη τεχνική αυτή που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην αποθείωση καυσιμών υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, η άσβεστος ενισχύεται σε ένα ποσοστό 3 έως 5% και από δολομιτική άσβεστο (MgO). Με τον τρόπο αυτό, αυξάνεται η αλκαλικότητα, άρα και η ικανότητα απομάκρυνσης του SO<sub>2</sub>.

Υπάρχει μια διαμάχη ως προς την επιλογή της χρήσης ασβεστόλιθου ή ασβέστου στην τεχνική του ένυδρου καθαρισμού των καπναερίων. Η χαμηλότερη αξία του ασβεστόλιθου έναντι της ασβέστου αποτελεί ένα κριτήριο. Ωστόσο, ο κυριότερος λόγος για τη χρησιμοποίηση ασβεστόλιθου ως μέσο καθαρισμού είναι άλλος. Στα συστήματα αυτά η εισαγωγή αέρα στο διάλυμα μπορεί να οδηγήσει σε οξειδωση σε ποσοστό μέχρι και 100% του CaSO<sub>3</sub> σε CaSO<sub>4</sub>. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται σε μεγάλο ποσοστό η δημιουργία επικαθήσεων αλάτων στα συστήματα καθαρισμού και ταυτόχρονα παράγεται ένα ομοιογενές διάλυμα που αφυδατώνεται πιο εύκολα (Nolan 2000). Η μέθοδος αυτή απαντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο LSFO (Limestone Forced Oxidation).

Από την άλλη πλευρά όμως η χρήση της ασβέστου παρουσιάζει μεγαλύτερα πλεονεκτήματα. Τα συστήματα αυτά, ειδικά με τη χρήση και ποσοστού δολομιτικής ασβέστου, (Magnesium Enhanced Lime, systems), επιτυγχάνουν αποθείωση των καπναερίων σε ποσοστό μέχρι και 98%, ακόμα και σε γαιάνθρακες που περιέχουν 3 έως 4% θείο. Με τη χρήση ασβεστόλιθου το ποσοστό αποθείωσης δε ξεπερνά το 95%. Επίσης, τόσο το μέγεθος του εξοπλισμού (πύργου καθαρισμού – Σχ. 2) όσο και της ποσότητας του προστιθέμενου διαλύματος, είναι στην περίπτωση της ασβέστου πολύ μικρότερο. Τυπικά, αναφέρεται πως για ένα κυβικό μέτρο αερίου καταναλώνεται ποσότητα 3 με 5 λίτρων διαλύματος ασβέστου και 15 λίτρων διαλύματος με ασβεστόλιθο αντίστοιχα. Η σύγκριση είναι προφανής και αντισταθμίζει σε μεγάλο ποσοστό τη διαφορά τιμής μεταξύ των δυο προϊόντων. Επίσης, η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ μικρότερη στην περίπτωση της ασβέστου, αφού τα συστήματα ασβέστου καταναλώνουν ποσοστό 0.8 – 1.3% από την παραγόμενη ενέργεια των ηλεκτρικών σταθμών, ενώ η χρήση ασβεστόλιθου απαιτεί κατανάλωση που φτάνει και 2.5%. Ακόμη και η γύψος που παράγεται από τις μονάδες που χρησιμοποιούν άσβεστο, είναι πιο καθαρή (σε ποσοστό 97 – 99%) από εκείνη που προκύπτει από τη χρήση ασβεστόλιθου. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, πως τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πιο πολλά, αφού εξασφαλίζει μεγαλύτερη απόδοση άρα και πιο καθαρή ατμόσφαιρα σε περιοχές που είναι ήδη βεβαρημένες.



Σχήμα 1. Σχηματική απόδοση διάταξης που περιλαμβάνει τα βασικά εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται ένας πύργος αποθείωσης καπναερίων. Πηγή: (Nolan, 2000).



Σχήμα 2. Διαστάσεις των πύργων καθαρισμού που χρησιμοποιούν άσβεστο και ασβεστόλιθο σε μια μονάδα παραγωγής ενέργειας. Πηγή: (Nolan, 2000).

### 3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα προϊόντα της βιομηχανίας ασβέστου βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην προστασία του περιβάλλοντος. Οι χρήσεις στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, των αστικών λυμάτων, στην εξουδετέρωση της οξύτητας και τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με την αποθείωση των καπναερίων αναδεικνύουν το υλικό αυτό σε ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό μέσο στην αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της βιομηχανίας παραγωγής ασβέστου που προορίζονται για περιβαλλοντικές εφαρμογές χαρακτηρίζονται από την υψηλή δραστηριότητα και καθαρότητά τους. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται όχι μόνο την ανάγκη για επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών, αλλά και τον προσεκτικό σχεδιασμό του συστήματος παραγωγής με ταυτόχρονο έλεγχο όλων των παραγόντων που το επηρεάζουν.

Η ασβεστος είναι ένα προϊόν που στον ελληνικό χώρο είναι συνδεδεμένο με υλικά χαμηλής προστιθέμενης αξίας. Αυτό έχει προκύψει από πολλούς παράγοντες. Σε μια χώρα με ευρέως διαθέσιμα ανθρακικά πετρώματα, η κάλυψη των παραδοσιακών αναγκών, κυρίως της οικοδομικής δραστηριότητας, δεν οδήγησε στην παραγωγή αυτού του προϊόντος από μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, οι οποίες θα είχαν την δυνατότητα προσθετικά να διαφοροποιήσουν τα αρχικά προϊόντα και να δημιουργήσουν νέα, υψηλότερης προστιθέμενης αξίας. Όπως συνήθως έχει γίνει και με την πλειονότητα των φυσικών πόρων, οι ανάγκες τις αγοράς διαμορφώνουν όχι μόνο τις τιμές, αλλά και την αναγκαιότητα ύπαρξης νέων προϊόντων.

Στις Ελληνίδες Οροσειρές είναι πολλές δεκάδες οι θέσεις εξόρυξης ανθρακικών πετρωμάτων. Είναι επίσης ακόμη περισσότερες οι θέσεις ύπαρξης ανθρακικών πετρωμάτων, που δεν ενδείκνυται για έναν συγκεκριμένο τύπο εκμετάλλευσης (π. χ. λατομείο). Αυτό βέβαια δεν αποκλείει την δυνατότητα αξιοποίησης τους όταν πληρούν όλες εκείνες τις προϋποθέσεις που θα το καθιστούσαν «κοίτασμα». Είναι γνωστό ότι έχουν ήδη δρομολογηθεί και υλοποιούνται δεσμεύσεις που αφορούν το περιβάλλον σε παγκόσμιο, ευρωπαϊκό και εθνικό επίπεδο. Σε αυτά τα πλαίσια, ο περιορισμός ατμοσφαιρικών ρύπων κατέχει την πρώτη θέση. Όπως περιγράφηκε, η ασβεστος είναι ένα προϊόν του οποίου η προστιθέμενη αξία αυξάνει συναρτησίως της, που και αυτή με την σειρά της εξαρτάται άμεσα κυρίως από την καθαρότητα του αρχικού υλικού τροφοδοσίας. Ενώ η αναζήτηση μαρμάρων σχεδόν μονοπωλεί την έρευνα στην περιοχή των ανθρακικών, ο τομέας εξόρυξης ανθρακικών για βιομηχανική παραγωγή ασβέστου υψηλής καθαρότητας, για χρήση του σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, μπορεί να αποτελέσει τον μελλοντικό δυναμικό ανταγωνιστή του χώρου.

### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Καντηράνης Ν. 2001. Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., 196 σελ.
- Κορνίτσας Κ. & Ξενίδης Α. 2001. Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία – Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ, V, τεύχ. 1&2 2001.
- Φιλππίδης Α. 2002. Εφαρμοσμένη και περιβαλλοντική γεωχημεία. Υπηρ. Δημ.σ. Α.Π.Θ., 121 σελ.
- Amey E.B. & Hilliard H.E. 2002. Precious metals in March 2002: U.S. Geological Survey Minerals Industry Surveys, June, 10 p.
- Boyd A.K. 1988. Sludge treatment before chamber filter presses, Boston, U.S.A, Umwelt, (20) 533 – 535pp.
- Boynton R. S. 1980. Chemistry and Technology of Limestone, 2nd ed. N. York, Wiley & Sons.
- Bergman R.A. 1995. Membrane softening versus lime softening in Florida: A cost comparison update. Desalination 102 (1995) 11 –24.
- Christidis G., Triantafyllou G. & Markopoulos T. 2001. Evaluation of an Upper Cretaceous limestone from the area of Arta for lime production. Bull. Geol. Soc. Greece, 34, 1169 – 1175pp.
- Harris P. 2000. North America's lime industry reviewed, Industrial Minerals, January 2000.
- IEA Coal Research, Coal Power 3, London, United Kingdom (1998).
- Johnson P. 2003. Lime, toxic crusader, Industrial Minerals, Issue 427, 60 – 62pp.
- Khawaji A.D. & Wie J.M. Potabilization of desalinated water at Madinat Yanbu Al-Sinaiyah. Desalination vol. 98, Issues 1-3, 1994, pp. 135 – 146.
- Malone K. & May P. 1987. Use of lime in the design of landfills for waste disposal, ASTM Spec. Tech. Publ., 42 – 51 pp.
- Miller M. 2002. Lime, Ch. in Minerals Commodity Summaries, annual. U.S Geological Survey Publications.

- National Lime Association, Acid Neutralization with Lime, Bulletin No. 216, 1995.
- Nolan P. 2000. Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal – Fired Power Plants, Coal – Tech 2000 International Conference.
- Oates J.A.H. 1998. Lime and Limestone - Chemistry and Technology, production and Uses, Weinem, Germany, Wiley – VCH, 1- 10pp, 455pp.
- Schmid L.A. & McKInney R.E. 1985. Waste water treatment. J. Environmental Eng., 111(4), pp. 460 – 471.
- Rossouw M. 1985. Lime in Wastewater and sewage sludge, Schriftenr. Inst. Wasserversorg. Hochsch. Darmstadt.
- Tsimas S. Velonakis E.N., & Leontzakos M. 1998. Study of use of lime in wastewater treatment plants. The case of Psittalia. Tech. Chron. Sci. J. TCG, V, No 1- 2.
- Triantafyllou G., Christidis G. & Markopoulos Th. 2003. Influence of porosity and grain size of carbonate rocks in the reactivity of lime. Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al. (eds), Rotterdam, ISBN 90 77017771.
- Viero A.F, Mazzarollo A.C.R., Wada K. & Tessaro I.C. 2002. Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process. Desalination 149 (2002) 145 – 149.

## ABSTRACT

### **THE USE OF LIME IN THE TREATMENT OF ENVIRONMENTAL PROBLEMS**

Triantafyllou G and Manutsoglu E.

*Laboratory of Petrology and Economic Geology, Dpt. Of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 731 33, Chania, gtriant@mred.tuc.gr, emanout@mred.tuc.gr*

Lime is a product with several uses. The most important are in metallurgy, in the manufacture of paper, glass, paints and sugar, for construction and environmental uses. At the present study the contribution of lime in the protection of environment is described. The lime industry product constitutes a significant segment of the environment industry with future prospects of growth. The treatment of municipal potable water, the treatment of urban sewages, the contribution in the neutralisation of acid industrial discharges and the flue gas desulfurization, constitute the main environmental applications of the lime industry products. It is appreciated that the continuously increasing demand of products and technologies friendly to the environment over the next decade will have as a consequence the increase of lime production, particularly after the increasing application of stricter environmental legislation in national, as well as in global level.