

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ :

*" ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ
ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΙΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ "*

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ,
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ (ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΝΙΚΟΛΑΟΥ Τ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ
ΧΑΝΙΑ 2004

Στους Μυρτώ, Τηλέμαχο, Nicole.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κεφάλαιο Πρώτο : ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ

1.1	Ορισμός του ασβεστίτη	1
1.2	Δομή του ασβεστίτη	2
1.3	Ορισμός ασβεστολίθου	5
1.4	Γένεση κοιτασμάτων ασβεστολίθου	6
1.5	Χρήσεις ασβεστολίθου	7
1.5.1	Αδρανή δομικά υλικά	7
1.5.2	Μεταλλουργικές Χρήσεις	8
1.5.3	Άνυδρη άσβεστος –περιβαλλοντικές χρήσεις	9
1.5.4	Υαλουργία	11
1.5.5	Πληρωτικά υλικά	11
1.5.6	Χρήσεις στη γεωργία	12

Κεφάλαιο Δεύτερο : ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΩΣ

ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

2.1	Ορισμοί –Γενικά	13
2.2	Παραγωγή των ανθρακικών πληρωτικών	15
2.3	Ιδιότητες των πληρωτικών υλικών	16
2.3.1	Σκληρότητα	17
2.3.2	Μέγεθος κόκκων	18
2.3.3	Σχήμα κόκκων	19
2.3.4	Χρώμα	19
2.3.5	Δείκτης διάθλασης	20

2.3.6 Χημικές ιδιότητες	20
2.4 Στοιχεία marketing στον κλάδο των πληρωτικών υλικών	21
2.5 Ανθρακικά πληρωτικά στη βιομηχανία χαρτιού	22
2.6 Ιδιότητες των ανθρακικών πληρωτικών στη βιομηχανία χαρτιού	27
2.7 Ανθρακικά πληρωτικά στη βιομηχανία χρωμάτων	30
2.8 Ανθρακικά πληρωτικά στη βιομηχανία πολυμερών	33
2.9 Ανθρακικά πληρωτικά στη βιομηχανία ελαστικών	36
2.10 Στοιχεία για την Ελληνική βιομηχανία πληρωτικών	38

Κεφάλαιο Τρίτο : ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

3.1.1 Ασβεστόλιθος	40
3.1.2 Λιγνίτης	43
3.1.3 Αιματίτης	46
3.2 Προετοιμασία	50

Κεφάλαιο Τέταρτο: ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

4.1 Μελέτη Χρώματος –Ιστορική αναδρομή	56
4.2 Εισαγωγή	57
4.3 Φύση του χρώματος	58
4.4 Φασματοφωτομετρία –Φασματοφωτόμετρα	60
4.5 Διεθνής ένωση φωτισμού, CIE και το σύστημα μέτρησης χρώματος	64
4.6 Λευκά πρότυπα	71

Κεφάλαιο Πέμπτο :ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ –ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΚΕΛΟΣ

5.1 Εισαγωγή	72
5.2 Μεθοδολογία	72
5.3 Αποτελέσματα	77
5.3.1. Ιδιότητες χρώματος ακραίων μελών	77
5.3.1.1 Λιγνίτης	77
5.3.1.2 Ασβεστίτης	78
5.3.2 Δυαδικά μίγματα Ασβεστίτη –Λιγνίτη	78
5.3.3 Δυαδικά μίγματα Ασβεστίτη – Σιδηρομεταλλεύματος	82
5.3.4 Τριαδικά μίγματα Ασβεστίτη –Λιγνίτη- Σιδηρομεταλλεύματος	86

Κεφάλαιο Έκτο : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Δυαδικά μίγματα Ασβεστίτη –Λιγνίτη	88
6.2 Δυαδικά μίγματα Ασβεστίτη- Σιδηρομεταλλεύματος	90
6.3 Συσχέτιση των ιδιοτήτων χρώματος με τις περιεκτικότητες λιγνίτη και σιδηρομεταλλεύματος σε δυαδικά μίγματα ασβεστίτη –λιγνίτη και ασβεστίτη – σιδηρομεταλλεύματος	94
6.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων τριαδικού συστήματος	105

Κεφάλαιο Έβδομο : ΧΡΗΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Εισαγωγή	107
7.2 Τριαδικά Διαγράμματα	107
7.3 Πρόβλεψη χρωματικών ιδιοτήτων ασβεστολίθων μέσω προσδιορισμού οργανικού άνθρακα και οξειδίων του σιδήρου	110
7.4 Συμπεράσματα	122

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η επίδραση του οργανικού υλικού και των οξειδίων του σιδήρου στις χρωματικές ιδιότητες ενός, Ηωκαινικού –Ολιγοκαινικού μικριτικού ασβεστολίθου, πολύ υψηλής καθαρότητας (99.70 CaCO₃), από την Κεφαλλονιά.

Το χρώμα των ορυκτών συνιστά ιδιότητα ιδιάζουσας σημασίας προκειμένου για χρήση των συγκεκριμένων ορυκτών στον τομέα της βιομηχανίας και ιδίως σε εφαρμογές που οι χρωματικές ιδιότητες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη χρησιμότητα του παραγόμενου προϊόντος. Παραδείγματα τέτοιου είδους εφαρμογών αποτελούν ,μεταξύ άλλων, η βιομηχανία των πληρωτικών, η βιομηχανία χάρτου, πλαστικών, χρωμάτων και ελαστικών.

Είναι από κοινού αποδεκτό, στον τομέα των πληρωτικών υλικών, πως οι υψηλές τιμές λευκότητας είναι εκείνες που τελικά συνετέλεσαν στην ευρεία αποδοχή και απορρόφησή τους από την αγορά.

Η επίδραση του οργανικού υλικού ελέγχθηκε προσθέτωντας ένα ξυλιτικό λιγνίτη από τη Φλώρινα. Όμοια, η μελέτη της επίδρασης των οξειδίων του σιδήρου στον ασβεστίτη έγινε με την προσθήκη ιζηματογενούς σιδηρούχου μεταλλεύματος από την περιοχή του Αγίου Ιωάννου στη Λοκρίδα με μέση περιεκτικότητα σε οξείδια του σιδήρου της τάξης του 50 %.

Οι χρωματικοί παράγοντες αναμίχθηκαν με τον ασβεστόλιθο (κατ'ουσίαν καθαρό ασβεστίτη) σε ποσοστιαίες αναλογίες που κυμάνθηκαν από 0,1 % έως και 2 %. Μελετήθηκαν τόσο δυαδικά (ασβεστίτης –λιγνίτης ,ασβεστίτης – σιδηρούχο μετάλλευμα) συστήματα, όσο και το τριαδικό σύστημα ασβεστίτης –λιγνίτης – σιδηρούχο μετάλλευμα. Οι χρωματικές ιδιότητες καθορίστηκαν σύμφωνα με το σύστημα CIE, χρησιμοποιώντας ένα abridged φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Evans.

Οι προσδιορισθείσες χρωματικές παράμετροι ήταν οι τριχρωματικές τιμές X, Y, Z όπως επίσης και τα L*, a* , b*, όπως ορίζονται εκ των εξισώσεων της CIE. Ακόμη, υπολογίστηκαν οι τιμές της παραμέτρου ΔΕ* ab (απόκλιση απο το τέλειο λευκό) η οποία συνιστάται από τα Βρετανικά πρότυπα 3900: D: 1986.

Στα δυαδικά μίγματα, οι χρωματικές ιδιότητες του ασβεστίτη υποβαθμίστηκαν μετά την προσθήκη του οργανικού και / ή του σιδηρούχου μεταλλεύματος, όπως άλλωστε αναμένονταν. Τα τριαδικά μίγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία αντίστοιχων τριαδικών διαγραμμάτων τα οποία περιγράφουν την εξέλιξη των παραμέτρων L^* , ΔE^* ab και a^* με την προσθήκη σιδηρούχου μεταλλεύματος και λιγνίτη.

Πιστεύεται, ότι ο προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού άνθρακα και των οξειδίων του σιδήρου που υπάρχει στους ασβεστόλιθους μπορεί να οδηγήσει στην πρόβλεψη των χρωματικών ιδιοτήτων των ασβεστολίθων, με χρήση των τριαδικών διαγραμμάτων.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Γεωργίου Χρηστίδη.

Αρχικά, είναι υποχρέωση και χαρά μου, να ευχαριστήσω το δάσκαλό μου, κ. Χρηστίδη τόσο για την επιστημονική συμβολή του, χωρίς την οποία δεν θα καθίστατο δυνατή η αποπεράτωση της παρούσης εργασίας, όσο κυρίως για το ειλικρινές και ανθρώπινο ενδιαφέρον που έδειξε προς το πρόσωπό μου κατά το διάστημα της συνεργασίας μας.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τους: Καθηγητή Θ. Μαρκόπουλο και αναπληρωτή Καθηγητή Β. Περδικάτση που δέχτηκαν να μετάσχουν της εξεταστικής επιτροπής για την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους: κα. Ευτυχία Ρεπούσκου, Καθηγητή κ. Φώσκολο, κα. Πεντάρη, κ. Αλεβίζο, κ. Στρατάκη, κ. Μωραΐτη, κ. Τριανταφύλλου, κα. Μακρή οι οποίοι πρόσφεραν απλόχερα τις γνώσεις και τη βοήθεια τους σε όλο το διάστημα της εκπόνησης της παρούσης εργασίας.

Τέλος, άς μου επιτραπεί να δηλώσω την βαθειά εκτίμησή μου προς τους συμφοιτητές μου: Καραβίτη Ελίνα και Γερογιάννη Γιώργο, στους οποίους χρωστώ τα περισσότερα από όσα έμαθα τα τελευταία χρόνια .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ

1.1 Ορισμός του ασβεστίτη

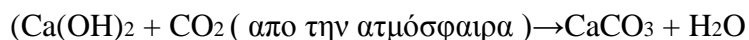
Ο ασβεστίτης αποτελεί την πιο διαδεδομένη κρυσταλλική ή ορυκτή μορφή του ανθρακικού ασβεστίου. (Ορισμός σύμφωνα με το AGI's "GLOSSARY OF GEOLOGY".)

Ο ασβεστίτης, που στην αγγλική βιβλιογραφία αναφέρεται ως calcite, είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα ορυκτά στην επιφάνεια της γής, συνιστώντας το 4 % περίπου του βάρους του στερεού φλοιού της. Αποτελεί δε, το βασικό συστατικό των ασβεστολίθων, των μαρμάρων, της κρητίδας και του τραβερτίνη. Ο ασβεστίτης μπορεί να σχηματίσει πετρώματα υπολογίσιμης μάζας και αποτελεί βασικό συστατικό και των τριών βασικών τύπων ταξινόμησης των πετρωμάτων.

Σχηματίζεται σε πολλά διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα. Πιο συγκεκριμένα :

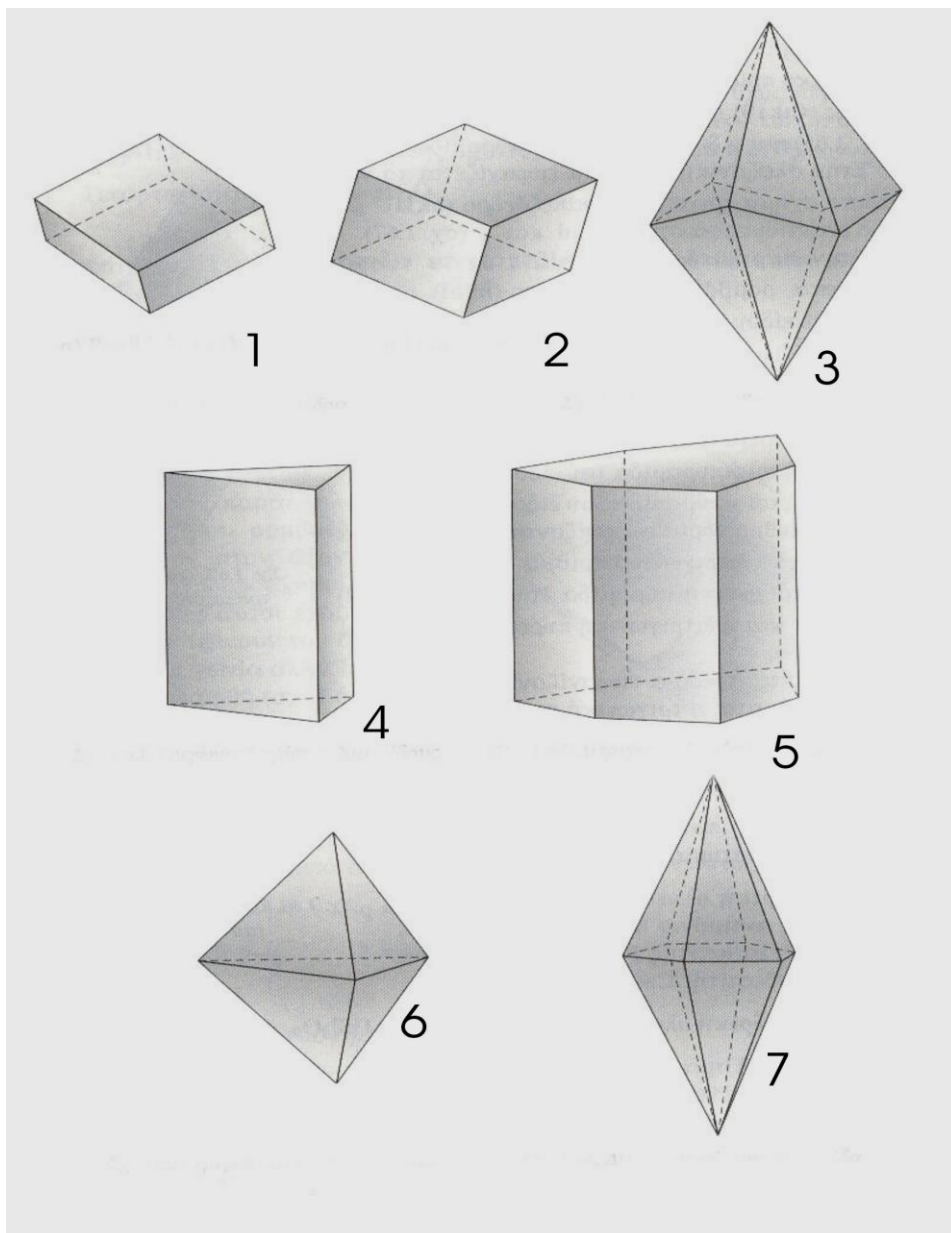
- ιζηματογενώς ως χημικό ίζημα, ως απόθεση οργανικής προέλευσης και οιονεί προϊόν εξαλλοίωσης σε χερσαίο περιβάλλον.
- σε συνθήκες μεταμόρφωσης, οι αρχικά μικροί κόκκοι του ασβεστίτη ανακρυσταλλώνονται σχηματίζοντας χονδρόκοκκα πετρώματα, τα μάρμαρα.
- ως προϊόν προερχόμενο από κρυστάλλωση μάγματος. Σχηματίζεται επίσης σε θερμές πηγές.

Ασβεστίτης σχηματίζεται επίσης από το $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ το οποίο προσλαμβάνει CO_2 από την ατμόσφαιρα, σε κονιάματα, σύμφωνα με την αντίδραση (Κωστάκης ,2001):



1.2 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ

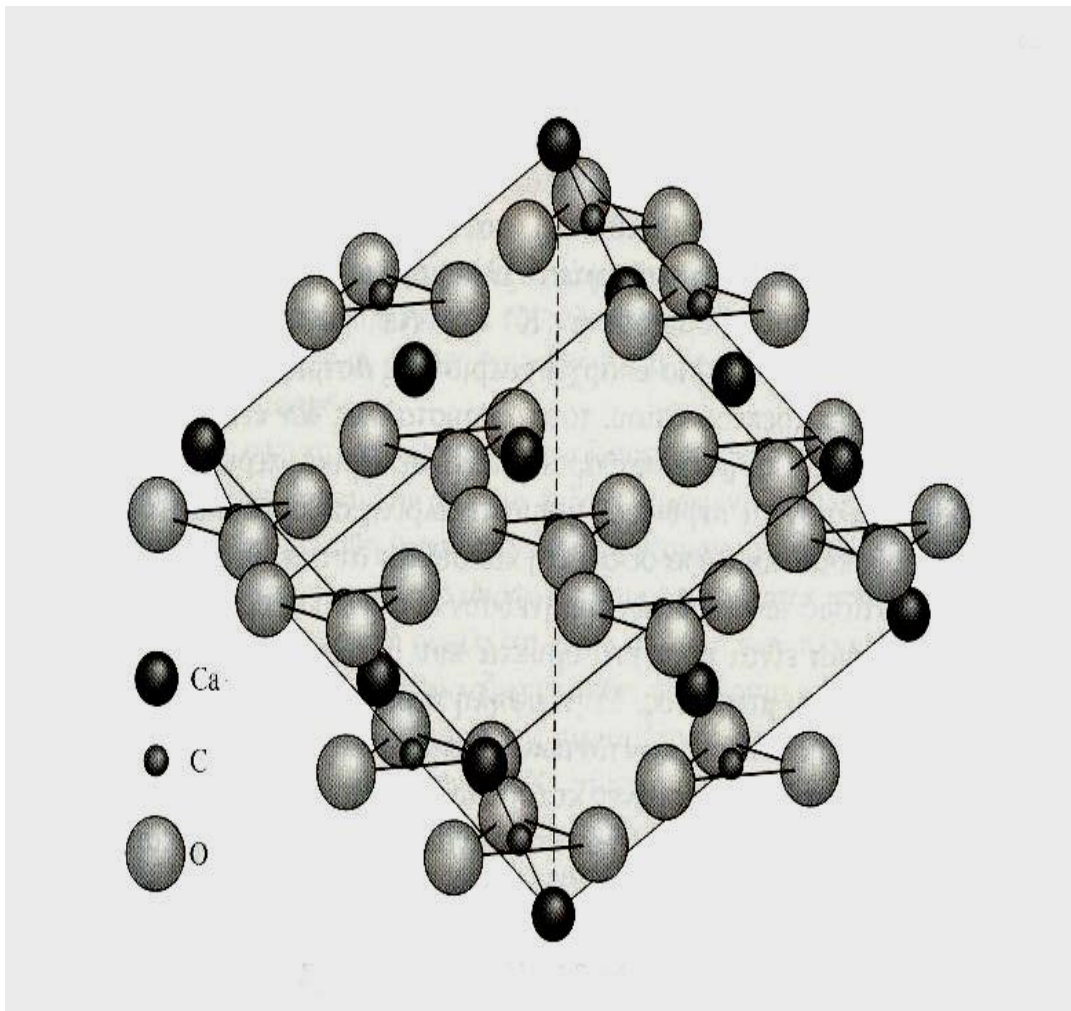
Με δεδομένη τη, σε τόσο ευρεία κλίμακα, διάδοση του ασβεστίτη δε θα έπρεπε να μας εκπλήσει η ιδιαίτερα μεγάλη ποικιλία των κρυσταλλογραφικών του μορφών. Οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη δύνανται να σχηματίσουν θεωρητικά εκατοντάδες διατάξεις, συνδυάζοντας τις βασικές μορφές του θετικού και αρνητικού ρομβόεδρου, του σκαληνόεδρου, των πρισμάτων και των πινακοειδών. Υπάρχουν κάπου περισσότερες από 300 εξακριβωμένες κρυσταλλικές μορφές ασβεστίτη. Παρακάτω (σχήμα 1.1) παρουσιάζονται μερικές από τις πιο συχνά απαντώμενες μορφές ασβεστίτη:



Σχήμα 1.1 : Μορφές Ασβεστίτη (1: Ρομβόεδρο + ,2 : Ρομβόεδρο - ,3:Σκαληνόεδρο - ,4 : Τριγωνικό πρίσμα , 5: Διτριγωνικό πρίσμα ,6: Τριγωνική αμφιπυραμίδα , 7: Διτριγωνική αμφιπυραμίδα) .

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και έχει κρυσταλλική τάξη D3d-3m. Το τριγωνικό σύστημα χαρακτηρίζεται από τέσσερις κρυσταλλογραφικούς άξονες, όπως και το εξαγωνικό σύστημα, με τη μόνη διαφορά ότι ο

κρυσταλλογραφικός άξονας c ταυτίζεται με το Λ^3 . (Θεοδωρίκας 1996.). Δεν υπάρχει ουσιώδης διαφορά μεταξύ του εξαγωνικού και του τριγωνικού συστήματος. Επίσης, οι παραπάνω δείκτες $D3d-3m$ συμβολίζουν την ρομβοεδρική ολοεδρία κατά Schoenflies και κατά Hermann-Mauguin αντίστοιχα. Η κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 1.2 : Κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη

Το ορυκτό που προκύπτει λέγεται ισόμορφο καθώς θεωρούμε πως στο κρυσταλλικό πλέγμα γίνεται μερική αντικατάσταση των ιόντων εντελώς τυχαία από άλλα ομώνυμα ιόντα με τις ίδιες περίπου διαστάσεις και ίδιο σθένος, χωρίς να μεταβάλλεται η ισορροπία του κρυσταλλικού πλέγματος.

Η έννοια της ισομορφίας χρησιμοποιήθηκε από τον Mitscherlin (1819).(Θεοδωρίκας 1996.)

Εν προκειμένω, τα ανιόντα $[\text{CO}_3]^{-2}$ δεν συνδέονται μεταξύ των μέσων κοινών οξυγόνων. Το κρυσταλλικό πλέγμα του ασβεστίτη δημιουργείται από τη σύνδεση του $[\text{CO}_2]^{-2}$ με δισθενή κατιόντα ασβεστίου.

1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Οι ασβεστόλιθοι είναι ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν τουλάχιστον 90% ασβεστίτη και μέχρι 10% δολομίτη. Σε μικρότερες αναλογίες περιέχουν χαλαζία, χαλκηδόνιο, αστρίους, αργιλικά ορυκτά, σιδηρίτη και σιδηροπυρίτη. Οι ασβεστόλιθοι είναι κλαστικοί, χημικοί ή βιογενείς, κρυσταλλικοί ή ανακρυσταλλωμένοι. Από οικονομική άποψη είναι ιδιαίτερα σημαντικοί. Οι πόροι τους αποτελούν χώρους συγκέντρωσης πετρελαίων και φυσικών αερίων και αρκετές φορές συνιστούν δεξαμενές συγκέντρωσης υπεδάφινων υδάτων. (Θεοδωρίκας 1996.)

Όσον αφορά στο χρώμα των ασβεστολίθων, μπορεί να ειπωθεί πως ποικίλει αναλόγως με τις προσμίξεις των. Πιο συγκεκριμένα: στις οργανικές ουσίες οφείλεται το τεφρό, σε οξύ-υδροξείδια σιδήρου (γκαιτίτης, λεπιδοκροκίτης) και στο σιδηρίτη το ανοιχτοκίτρινο έως καστανό, στο χλωρίτη το τεφροπράσινο και τέλος στον αιματίτη το ροδόχρουν έως κεραμέρυθρο χρώμα των ασβεστολίθων. Οι καθαροί ασβεστόλιθοι είναι λευκοί. (Κωστάκης 1994.) Ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε δολομίτη τα ασβεστολιθικά πετρώματα χαρακτηρίζονται ως εξής :

- A) Ασβεστόλιθος (δολομίτης <10%)
- B) Δολομιτικός Ασβεστόλιθος (δολομίτης 10-50%)
- Γ) Ασβεστολιθικός Δολομίτης (δολομίτης 50-90%)
- Δ) Δολομίτης (ασβεστίτης <10%, δολομίτης >90%)

1.4 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

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

Το ασβεστιτικό υλικό που αποτίθεται στις θαλάσσιες λεκάνες μεταφέρεται από τη ξηρά. Το εδαφικό και ποτάμιο νερό περιέχει ως κύριο διαλελυμένο συστατικό το ιόν HCO_3^{2-} , το οποίο τελικά καταλήγει στη θάλασσα. Πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί όπως είναι τα κοράλια, τα βρυόζωα, τα φύκη και τα διάφορα μαλάκια, παραλαμβάνουν ανθρακικό ασβέστιο από το θαλασσινό νερό και το χρησιμοποιούν, ενώ μετά το θάνατό τους το αποδίδουν με την μορφή των θρυμματισμένων κελύφων τους. Η καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου με τη μορφή χημικού ιζήματος λαμβάνει χώρα σε βάθη που δεν υπερβαίνουν τα 5500 μέτρα, αφού σε μεγαλύτερα βάθη παραμένει διαλελυμένο στο θαλασσινό νερό. Το βάθος του θαλασσινού νερού στο οποίο παρατηρείται αύξηση της διαλυτότητας του ασβεστίτη ονομάζεται βάθος αντιστάθμισης του ασβεστίτη (calcite compensation depth.) (Χρηστίδης 2000).

1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ

Συχνά, μικρός διαχωρισμός πραγματοποιείται μεταξύ των ασβεστολίθων και των δολομιτών κυρίως λόγω της παρατηρούμενης αναταλλαξιμότητας, όσον αφορά στις χρήσεις των. Αναμφίβολα, ο ασβεστόλιθος, ακριβώς λόγω του ευρέους φάσματος των εφαρμογών του, αλλά και του γεγονότος ότι πρόκειται για σχετικά φθηνό υλικό, ανήκει στην κατηγορία των σημαντικότερων ορυκτών πρώτων υλών .

Επιγραμματικά, θα μπορούσαμε να κατατάξουμε τις χρήσεις των ασβεστολίθων στις ακόλουθες κατηγορίες :

- αδρανή δομικά υλικά .
- μεταλλουργικές χρήσεις (παραγωγή σιδήρου).
- άνυδρη άσβεστος (CaO)-περιβαλλοντικές χρήσεις.
- υαλουργία.
- πληρωτικά υλικά.
- χρήσεις στη γεωργία.

1.5.1 ΑΔΡΑΝΗ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Οι ασβεστόλιθοι χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά στην παραγωγή σκυροδέματος και κονιαμάτων από σκυρόδεμα, καθώς επίσης και στην κατασκευή υποστρωμάτων ασφαλτοστρωμένων οδών. (Κωστάκης 1994.)

Το τσιμέντο παράγεται από πλούσιους σε ασβέστιο (με ποσοστό μικρότερο του 3% σε $MgCO_3$) ασβεστόλιθους οι οποίοι θα πρέπει να έχουν και ιδιαίτερα μικρή περιεκτικότητα σε αργιλικά συστατικά ($< 0.5\%$ ή $< 1\%$). Η αναμεμιγμένη τροφή θερμαίνεται σε περιστροφικές καμίνους σε θερμοκρασίες της τάξης των 1400

βαθμών °C οδηγώντας στην αρχική τήξη. Το λεγόμενο clinker που παράγεται από την εν λόγω διεργασία οδηγεί στο σχηματισμό του γκρίζου κονιάματος, γνωστό ως τσιμέντο, από το οποίο θα προκύψει το σκυρόδεμα μετά από ανάμιξη με άμμο, χαλίκι και νερό σε διάφορες αναλογίες, ανάλογα με τις εφαρμογές. Η συγκεκριμένη ενυδάτωση επιφέρει μια σειρά χημικών αντιδράσεων συμπεριλαμβανομένης της διάλυσης και ανακρυστάλλωσης.

Είναι λογικό, πως, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή υλικά, οι ασβεστόλιθοι, θα πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα πρότυπα όσον αφορά στις μηχανικές τους ιδιότητες, αλλά και να μην περιέχουν οργανικά συστατικά, ενώσεις θείου, χλωρίδια και νιτρικά άλατα.

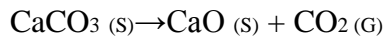
1.5.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ

Σχεδόν το 45% της παραγωγής της άνυδρης ασβέστου καταναλώνεται στην βιομηχανία χάλυβα. Ο σίδηρος παράγεται από μεταλλεύματα που περιέχουν οξείδια σιδήρου. Πολλά από τα εν λόγω μεταλλεύματα περιέχουν διάφορες συγκεντρώσεις σύνδρομων ορυκτών. Όταν η άνυδρη ασβέστος αναμιγνύεται με το μέταλλο και το μείγμα τήκεται τα μη μεταλλικά οξείδια αντιδρούν με το CaO και προκύπτει η λεγόμενη εύτηκτη σκωρία (slag.) Τα άλατα μπορούν να απομακρυνθούν από το σίδηρο με απομάκρυνση της σκωρίας.

Περίπου 80 κιλά άνυδρης ασβέστου χρησιμοποιούνται στην παραγωγή 1 τόνου σιδήρου. Σημειώνεται πως για την παραγωγή σιδήρου οι απαιτήσεις ως προς την ποιότητα επιβάλλουν φτωχά σε θείο και πλούσια σε CaCO₃ ανθρακικά πετρώματα.

1.5.3 ΑΝΥΔΡΗ ΑΣΒΕΣΤΟΣ (CaO) - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ

Η άνυδρη άσβεστος είναι ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό με σημείο τήξης 2572 °C. Η παρασκευή της άνυδρης ασβέστου βασίζεται στη χημική ιδιότητα των ασβεστολίθων να διασπώνται θερμικώς και να μετατρέπονται σε άνυδρη άσβεστο (CaO) και (CO₂) σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι στους 900-1000°C. Η παραπάνω αντίδραση, η οποία είναι αμφίδρομη, αποτελεί έναν από τους παλαιότερους ορυκτολογικούς μετασχηματισμούς που έγιναν ποτέ από τον άνθρωπο.

Οι απαιτήσεις για την ποιότητα του ασβεστολίθου που προορίζεται για την παραγωγή της άνυδρης ασβέστου εξαρτώνται τόσο από την προβλεπόμενη χρήση του επιθυμητού προϊόντος όσο και από άλλους παράγοντες όπως π.χ. η χημική σύσταση, η ενεργότητα και η κοκκομετρία της ασβέστου.

Οι προαναφερθείσες παράμετροι με τη σειρά τους σχετίζονται με:

- τη χημική, ορυκτολογική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες της πρώτης ύλης.
- το μέγεθος και τη μορφή των κόκκων της πρώτης ύλης.
- το είδος του κλιβάνου που ψήνεται ο ασβεστόλιθος.
- το είδος και την ποιότητα του καυσίμου (Κωστάκης 1994.)

Η άνυδρη άσβεστος αντιδρά με νερό και δημιουργεί την ενυδατωμένη (σβησμένη) άσβεστο Ca(OH)₂. Σημειώνουμε, πως □ παλιότερα κυρίως □ λόγω της υψηλής της δραστηριότητας, η άνυδρη άσβεστος στην αγγλική βιβλιογραφία αναφέρονταν ως quick lime.

Η άνυδρη άσβεστος χρησιμοποιείται σε ποικίλες χημικές, περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές όπως η παραγωγή χάλυβα, ο καθαρισμός του ύδατος, η αποθείωση των καπναερίων, η επεξεργασία λυμάτων και η βιομηχανία χαρτιού.

Η απαιτήσεις αυτές για τις παραπάνω αλλά και για άλλες εφαρμογές παραμένουν ισχυρές και με ανοδική τάση γεγονός που εντείνεται ιδιαίτερα και με την πρόσφατη εισαγωγή νέων νομοθεσιών υπέρ της προστασίας του περιβάλλοντος. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των Η.Π.Α όπου η τροπολογία της νομοθεσίας για τη ρύπανση της ατμόσφαιρας (Clean Air Act), είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης προϊόντων ασβέστου στον τομέα της αποθείωσης των καπναερίων. (Μακρή 2003.)

Συγκεκριμένα, ο καθαρισμός του πόσιμου ύδατος συνίσταται στη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού, τον εξευγενισμό του και την αποπομπή του αρσενικού, όπου και αν αυτό υπάρχει. Επιπρόσθετα, η ένυδρος CaO χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH του νερού, προετοιμάζοντάς το έτσι για περαιτέρω επεξεργασία. Αυξάνοντας το pH του νερού στο 10.5-11 και διατηρώντας ταυτόχρονα το νερό σε επαφή με το CaO για 24-72 ώρες το CaO ελέγχει το περιβάλλον που ευνοεί την ανάπτυξη βακτηρίων και ορισμένων ιών.

Εφαρμογή της άνυδρης ασβέστου έχουμε και στις μονάδες επεξεργασίας, λυμάτων όπου η απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου βοηθά στην πρόληψη του ευτροφισμού στα επιφανειακά ύδατα.

Άλλη μία εφαρμογή του CaO είναι και στην επεξεργασία αποβλήτων καθώς το CaO μπορεί να αντιδράσει με τα απόβλητα στερεοποιώντας τα διάφορα υλικά και μειώνοντας περαιτέρω την διηθητική ικανότητα των επικίνδυνων αποβλήτων.

Τέλος, η ένυδρη άσβεστος χρησιμοποιείται εντατικά στην ουδετεροποίηση όξινων ρευστών όπως η όξινη απορροή μεταλλείων.

1.5.4 ΥΑΛΟΥΡΓΙΑ

Όταν η άνυδρη άσβεστος θερμανθεί με πυριτική άμμο και Na_2CO_3 δημιουργείται ένα τήγμα το οποίο δεν κρυσταλλοποιείται αν ψυχθεί απότομα. Αντιθέτως, σκληραίνει και δημιουργεί τελικά ένα άμορφο, καθαρό και σχεδόν άχρωμο στερεό, το γυαλί.

Η χρήση του ασβεστολίθου ως πρώτη ύλη για την κατασκευή της υάλου καθορίζει και την αντίστοιχη περιεκτικότητα των οξειδίων του Fe, Cr, και Mn που χρωματίζουν τελικά το γυαλί. Για το πράσινο γυαλί των φιαλών το ποσοστό του Fe_2O_3 δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0.3% και για το διαυγές γυαλί το ίδιο ποσοστό δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 0.013%, σύμφωνα με τα βρετανικά πρότυπα. Περιεκτικότητα σε $\text{MgO} < 2\%$ είναι επιτρεπτή. Την ίδια στιγμή η κοκκομετρική κατανομή του ασβεστολίθου θα πρέπει να ανταποκρίνεται σε αυτήν της χρησιμοποιούμενης άμμου. (Κωστάκης 1994.)

1.5.5 ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Από βιομηχανικής άποψης, και δή σχετικά με τη χρήση των ασβεστολίθων ως πληρωτικά υλικά, το ανθρακικό ασβέστιο περιλαμβάνει τις εξής 2 βασικές κατηγορίες ουσιών:

A) Τους κονιοποιημένους ασβεστόλιθους (Ground Calcium Carbonate, GCC) οι οποίοι στη βιβλιογραφία αναφέρονται και ως Natural Calcium Carbonates.

B) Το συνθετικά παρασκευασμένο ανθρακικό ασβέστιο ή (Precipitated Calcium Carbonate, PCC.)

Οι κυριότερες ιδιότητες των ανθρακικών πληρωτικών που ενδιαφέρουν την βιομηχανία είναι (Harben & Kűzvar, 1996):

- ορυκτολογική και χημική σύσταση.
- το σχήμα των κόκκων και η κοκκομετρία.
- το χρώμα .

- η σκληρότητα .
- η πλαστικότητα και οι ρεολογικές ιδιότητες .
- η ελαιοαπορροφητικότητα.
- η πυκνότητα και το ειδικό βάρος.

1.5.6 ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

Με την προσθήκη καλής ποιότητας ασβεστολίθου στα χωράφια επιτυγχάνουμε :

- Εξουδετέρωση της οξύτητας του εδάφους.
- αύξηση της περιεκτικότητας των εδαφών σε ασβέστιο και μαγνήσιο, τα οποία έχουν μεγάλη σημασία για τις καλλιέργειες.
- αύξηση του οργανικού λιπάσματος.
- αύξηση των μικροοργανισμών και των ιχνοστοιχείων του εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΙ –ΓΕΝΙΚΑ

Υπάρχει μία ιδιαίτερη κατηγορία ορυκτών πρώτων υλών που περιλαμβάνει πρώτες ύλες, όχι ενεργειακές, αλλά ούτε και πρώτες ύλες για μεταλλουργικά προϊόντα, και που μας είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τις ιδιότητές των (χημικές και φυσικές). Από την συγκεκριμένη αυτή ομάδα των πλείστων υλικών που χαρακτηριστικό τους είναι ο πολυσύνθετος χαρακτήρας εξαιρείται το νερό.

Με τον όρο βιομηχανικά ορυκτά εννοούμε μια κατηγορία ορυκτών και συσσωματωμάτων που αποτελούνται από ένα είδος ορυκτού, τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για κάποια ειδική χρήση, λόγω των ξεχωριστών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. (Κωστάκης 1994.)

Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα έχουν κατά καιρούς χαρακτηριστεί ως μή μεταλλικές πρώτες ύλες (Harben & Bates, 1990). Ο όρος αυτός όμως δε θεωρείται σωστός, αφού όπως προκύπτει και από τον άνωθεν ορισμό, τα Β.Ο.Π περιλαμβάνουν και ορυκτές πρώτες ύλες που μπορεί να είναι ταυτόχρονα και πηγές μετάλλων όπως π.χ. ο βωξίτης ή ο χρωμίτης. (Χρησιτίδης 2000).

Τα λεγόμενα πληρωτικά υλικά ή αλλιώς Fillers, όπως αναφέρονται στην ξένη βιβλιογραφία, λόγω της χρηστικότητάς των, αποτελούν, δίχως αμφιβολία, έναν από τους πιο ραγδαία αναπτυσσόμενους κλάδους στον τομέα των βιομηχανικών ορυκτών.

Τα πληρωτικά –διασταλτικά υλικά (fillers / extenders), είναι αδρανή υλικά που προστίθενται σε ένα προϊόν με σκοπό τη βελτίωση των τεχνικών του ιδιοτήτων και /ή να επιδράσουν στα οπτικά χαρακτηριστικά του, ενώ επίσης βοηθούν και στη μείωση του κόστους του τελικά παραγόμενου προϊόντος. (Μακρή 2003).

Συνήθως, τα πληρωτικά προστίθενται υπό την μορφή λεπτόκοκκων κόνεων και είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή του προς χρήση υλικού.

Κονιοποιημένοι ασβεστόλιθοι, ασβεστιτικά και δολομιτικά μάρμαρα και κρητίν (GCC) καθώς και συνθετικά παρασκευασμένο ανθρακικό ασβέστιο (PCC) αποτελούν την ομάδα των ανθρακικών πληρωτικών (Dickson 1987).

Όσον αφορά στις εφαρμογές των προαναφερθέντων ανθρακικών πληρωτικών έχουμε:

A) Για το GCC: βιομηχανία χαρτιού, χρωμάτων, επικαλύψεις επιφανειών πλαστικά, ελαστομερή λιπάσματα, φαρμακευτικά έιδη υγιεινής.

B) Για το PCC που εν γένει βρίσκει λιγότερες εφαρμογές από το GCC: χαρτί, συγκολλητικά, πλαστικά, τρόφιμα, ελαστομερή, χρώματα.

Στο σημείο αυτό σκόπιμη κρίνεται η αναφορά σε έναν διαχωρισμό που υφίστανται τα πληρωτικά υλικά και δή τα ανθρακικά, διαχωρισμό που θα σχολιάσουμε και εν συνεχεία όταν γίνει αναφορά στις βιομηχανικές εφαρμογές τους.

Σαν μία κατηγορία προϊόντων τα πληρωτικά δύνανται να χωριστούν σε 2 βασικές κατηγορίες, στα λειτουργικά και στα μή λειτουργικά, αναλόγως με το ρόλο που το προσθετικό διαδραματίζει στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τα λεγόμενα μή λειτουργικά fillers χρησιμοποιούνται ως αθροιστικοί παράγοντες μειώνοντας τελικά την αναλογία των διασταλτικών υλικών. Τα λειτουργικά πληρωτικά είναι προσθετικά που εξελίσσουν και βελτιώνουν τις ιδιότητες του προϊόντος. Τα λειτουργικά πληρωτικά επίσης μπορούν να επιδρούν στην ίδια την παρασκευαστική διαδικασία προετοιμάζοντας τα συστατικά της. (Carr 1994.)

2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ

Η παραγωγή του GCC αρχίζει με την εξόρυξή του. Η αναγνώριση του κατάλληλου μεταλλεύματος, με όρους σύστασης και ομογένειας, είναι ιδιόζουσας σημασίας για την παραγωγική διαδικασία που θα ακολουθήσει.

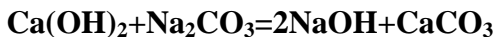
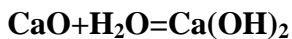
Γενικά, η διαδικασία περιλαμβάνει πλύσιμο, απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ορυκτών, άλεσμα, κατανομή μεγεθών των κλασμάτων και πιθανή ξήρανση. Αναλόγως με τις συνθήκες και τις χρήσεις για τις οποίες προορίζεται το προϊόν η σειρά των βημάτων μπορεί να αλλάζει.

Η παραγωγή του PCC συνδέεται συνήθως με τις εξής χημικές διεργασίες :

1. Μέθοδος διάλυσης:

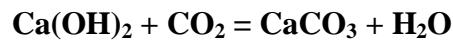
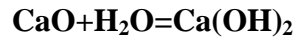


2. Μέθοδος καυστικής σόδας:



Η μέθοδος αυτή δεν έχει τόσο ευρεία εφαρμογή στις μέρες μας .

3. Μέθοδος επανενανθράκωσης:



Η μέθοδος αυτή δίδει ένα καθαρό, συνθετικώς παρασκευασμένο, ανθρακικό ασβέστιο που μπορεί να έχει εφαρμογή σε πολλές χρήσεις. (<http://www.ima-eu.org/en/ccaproduct.html>).

2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η καταλληλότητα των πληρωτικών για χρήση στις διάφορες εφαρμογές αποτελεί συνάρτηση τόσο των εγγενών ιδιοτήτων του ίδιου του ορυκτού όσο και των επίκτητων χαρακτηριστικών που αποκτούν διά μέσω των διαδικασιών παραγωγής που αναφέρθηκαν άνωθεν.

Πιο συγκεκριμένα, οι ιδιότητες των πληρωτικών που μας ενδιαφέρουν και που τις μελετούμε είναι :

A) Σκληρότητα (hardness).

B) Μέγεθος των κόκκων (particle size).

Γ) Σχήμα των κόκκων (particle shape).

Δ) Χρώμα.

Ε) Δείκτης διάθλασης.

ΣΤ) Χημικές ιδιότητες.

2.3.1 ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

Η σκληρότητα επηρεάζει την χρηστικότητα του πληρωτικού μέσου καθώς και το κόστος παραγωγής αυτού. Μέτρο της σκληρότητας των ορυκτών αποτελεί η γνωστή κλίμακα του Mohs (οι τιμές σκληρότητας κατά Mohs κυμαίνονται από 1 έως και 10). Το ανθρακικό ασβέστιο, επί του προκειμένου, έχει σκληρότητα 3, δηλαδή χαμηλή. Στο σημείο αυτό σημειώνουμε πως πολλά πολύμορφα του SiO_2 έχουν σκληρότητα γύρω στο 7 και επομένως δεν ενδείκνυνται να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά, αλλά υπάρχει μία τάση αντικατάστασης των με πιο μαλακά υλικά, όπως για παράδειγμα ο τάλκης ή τα ανθρακικά ορυκτά. (Carr 1994).

Υπο ορισμένες προϋποθέσεις, η υψηλή σκληρότητα μπορεί να αποβεί χρήσιμη ιδιότητα, για παράδειγμα αυξάνοντας την αντοχή σε απόξεση ορισμένων ελαστικών.

2.3.2 ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ

Το μέγεθος των κόκκων των πληρωτικών υλικών ποικίλλει. Συνήθως επικρατεί ένα μέσο μέγεθος κόκκων 15 μικρών, με ένα ποσοστό 1-2% που διατηρείται στα 45 μικρά. (Μακρή 2003.)

Γενικά, όσο το μέγεθος των κόκκων ελαττώνεται, διευκολύνεται η συσκευασία και υπάρχει μια τάση πλήρωσης μικρότερων κενών. Επίσης, η μείωση του μεγέθους των κόκκων οδηγεί σε λείανση των επιφανειών και αύξηση του ιξώδους. Το μέγεθος των κόκκων προκύπτει από το μέσο μέγεθος, το μέγιστο μέγεθος και την κατανομή των μεγεθών. Για παράδειγμα σε χρωματικό σύστημα, το μέσο μέγεθος του πληρωτικού υλικού επηρεάζει το ιξώδες, η κατανομή των μεγεθών συνιστά συγκεκριμένο τρόπο συσκευασίας και το μέγιστο μέγεθος επιδρά στο χρώμα της επιφανείας στη στιλπνότητα.

Μέθοδοι που αποσκοπούν στην ελάττωση του μεγέθους των κόκκων (Πίνακας 2.1) και στον έλεγχο της κατανομής των μεγεθών είναι συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα όπως π.χ η λειοτρίβηση στη περίπτωση των ασβεστολίθων.

Χαρακτηριστικά αναφέρουμε :

Μέγεθος κόκκων	Λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος
+ 5 μ m %	20
Μέγεθος κόκκων	Υπέρ –Λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος
-2 μ m %	3

Πίνακας 2.1 (Τιμές μεγεθών από Harben 1995).

Γενικά πάντως, τα υψηλής ποιότητας, και μεγαλύτερης αξίας πληρωτικά θα πρέπει εκτός της υψηλής τους καθαρότητας να είναι και λεπτομερούς κοκκομετρίας.

Τέλος, αναφέρουμε πως τα εμπορικά προϊόντα των ανθρακικών πληρωτικών καλύπτουν μια ευρεία κλίμακα μεγεθών από 149 μm (100 mesh) έως 5 μm .

2.3.3 ΣΧΗΜΑ ΚΟΚΚΩΝ

Το σχήμα των κόκκων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη χρηστικότητα των πληρωτικών υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των τελευταίων χρόνων αποτελεί η αύξηση της ζήτησης πληρωτικών PCC συγκεκριμένων, κατά παραγγελία, σχήματων κόκκων, με σκοπό την επίτευξη συγκεκριμένων λειτουργικών βελτιώσεων στη διεργασία παραγωγής χαρτιού. (Carr 1994.)

2.3.4 ΧΡΩΜΑ

Είναι προφανής η σημασία του χρώματος προκειμένου για βιομηχανικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα η χαρτοβιομηχανία ή η βιομηχανία χρωμάτων. Κάτι που είναι σημαντικό επίσης είναι το γεγονός πως η αξία ενός πληρωτικού αυξάνει όσο πιο λευκό είναι αυτό. Αντιθέτως, διακριτικές αποχρώσεις του μπλέ, πράσινου ή κίτρινου συνιστούν σε ένα μη αποδεκτό, τελικά, προϊόν. Έτσι, όσο πιο καθαρή είναι η πηγή του ανθρακικού ασβεστίου, τόσο πιο λευκό θα είναι χρώμα του, ενώ η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στη ύπαρξη οργανικού υλικού, οξειδίων ή υδροξειδίων του σιδήρου

ή άλλων ορυκτών που προσδίδουν στον ασβεστόλιθο χαρακτηριστικές αποχρώσεις.

Με σκοπό την επίτευξη του επιθυμητού χρώματος χρησιμοποιούνται ευρέως τεχνικές όπως 1) η λειοτρίβηση, 2) η ταξινόμηση με βάση το μέγεθος των κόκκων και 3) η επεξεργασία του υλικού, με χρήση διαφορικής επίπλευσης, ηλεκτρικού ή μαγνητικού διαχωρισμού, που σκοπό έχει την απομάκρυνση των συστατικών που μεταβάλλουν το χρώμα των προϊόντων.

2.3.5 ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ

Ο δείκτης διάθλασης είναι σημαντικός για μερικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, αν ο δείκτης διάθλασης του πληρωτικού υλικού είναι κοντά σε εκείνον της μήτρας του υλικού που θα πληρώσει, το τελικό προϊόν θα παρουσιάσει ημιδιαφάνεια γεγονός, το οποίο όπως είναι φυσικό, δεν είναι επιθυμητό σε εφαρμογές όπως η χαρτοβιομηχανία.

Τυπικές τιμές του δείκτη διάθλασης για τον ασβεστίτη (κατά Cummins 1960) είναι : 1.63-1.66.

2.3.6 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα ορυκτά, πλὴν των φυσικών τους ιδιοτήτων, χαρακτηρίζονται και από συγκεκριμένες χημικές ιδιότητες που επηρεάζουν εξίσου την καταλληλότητα των ή μή για χρήση ως πληρωτικά μέσα. Τα ανθρακικά πληρωτικά, για παράδειγμα, λόγω της τάσης των να αντιδρούν με τα οξέα δεν αποτελούσαν την επιλογή των κατασκευαστών στις διεργασίες της χαρτοβιομηχανίας έναντι του καολίνη που προτιμούνταν σε αυτές τις περιπτώσεις.

Γενικά πάντως, οι διάφορες εταιρείες, κατά καιρούς, χρησιμοποιούν ειδικές τεχνικές ή διπλώματα ευρεσιτεχνίας (πατέντες), επιδρώντας στις χημικές ιδιότητες και δη

στη μορφολογία των κρυστάλλων του PCC προσφέροντας στους πελάτες τους διαφορετικούς τύπους PCC.

Παρακάτω, στον πίνακα 2.2, μπορούμε να δούμε τις χημικές ιδιότητες των ανθρακικών πετρωμάτων οι οποίες απαιτούνται ως πληρωτικά υλικά .

	<i>ΗΠΑ 1^ο</i>	<i>ΗΠΑ, πληρωτικό από μαρμαρο.</i>	<i>Ιταλία, πληρωτικό από μάρμαρο.</i>	<i>Αγγλία , πληρωτικό από μάρμαρο .</i>
CaCO₃	96	95 ελάχιστο	98,05	97,18
MgCO₃	1,5	3,0 ελάχιστο	2,34	0,46
SiO₂	1,2		0,11	1,82
Al₂O₃	0,3		0,05	0,17
Fe₂O₃	0,08		0,02	0,10
H₂O	0,25			

Πίνακας 2.2 Χημική σύσταση ανθρακικών πληρωτικών σε % (Harben 1995) .

2.4 ΣΤΟΙΧΕΙΑ MARKETING ΣΤΟΝ ΚΛΑΔΟ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η βιομηχανία των πληρωτικών υλικών δεν θα μπορούσε παρά να ακολουθήσει τη νέα τάση που τείνει να επικρατήσει στην αγορά και που καταδεικνύει την αναγκαιότητα παραγωγής προϊόντων με γνώμονα την επίτευξη της καλύτερης δυνατής ποιότητας με το μικρότερο δυνατό κόστος .

Συνεπώς λοιπόν, τα στοιχεία εκείνα που συνθέτουν την αξία των πληρωτικών υλικών στην αγορά, και που κατ'επέκταση συντείνουν στην επιτυχέστερη εκμετάλλευσή τους είναι αυτά που σχετίζονται με την ποιότητα και φύση των πρώτων υλών, με την γεωγραφική θέση, και με την ικανοποίηση του πελάτη.

Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή καθαρότητα του ορυκτού στη φυσική του κατάσταση συνεπάγεται μειωμένο κόστος επεξεργασίας και εμπλουτισμού. Επίσης, εν προκειμένω για βιομηχανικά ορυκτά, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες είναι εκείνες που σε μεγάλο ποσοστό καθορίζουν την χρήση των πληρωτικών υλικών.

Ακόμη, αν ένα μεγάλο, ποσοστό της διαμορφούμενης αξίας του ορυκτού στην αγορά είναι αποτέλεσμα της γεωγραφικής του θέσης, τότε λέμε πως έχει μεγάλη τιμή εντοπιότητας. Τούτο καθίσταται σαφές, αν αναλογιστεί κανείς πως στην περίπτωση που ένα κοίτασμα βιομηχανικού ορυκτού υψηλής ποιότητας βρίσκεται σε μεγαλύτερη απόσταση από ένα άλλο κοιτασμά της αυτής ποιότητας, τότε το πρώτο προϊόν είναι σε δυσμενέστερη θέση ως προς το να κερδίσει μεγάλο μερίδιο αγοράς εξαιτίας της τιμής του, που θα επιβαρυνθεί σημαντικά από το αυξημένο κόστος μεταφοράς. (Χρηστίδης 2000).

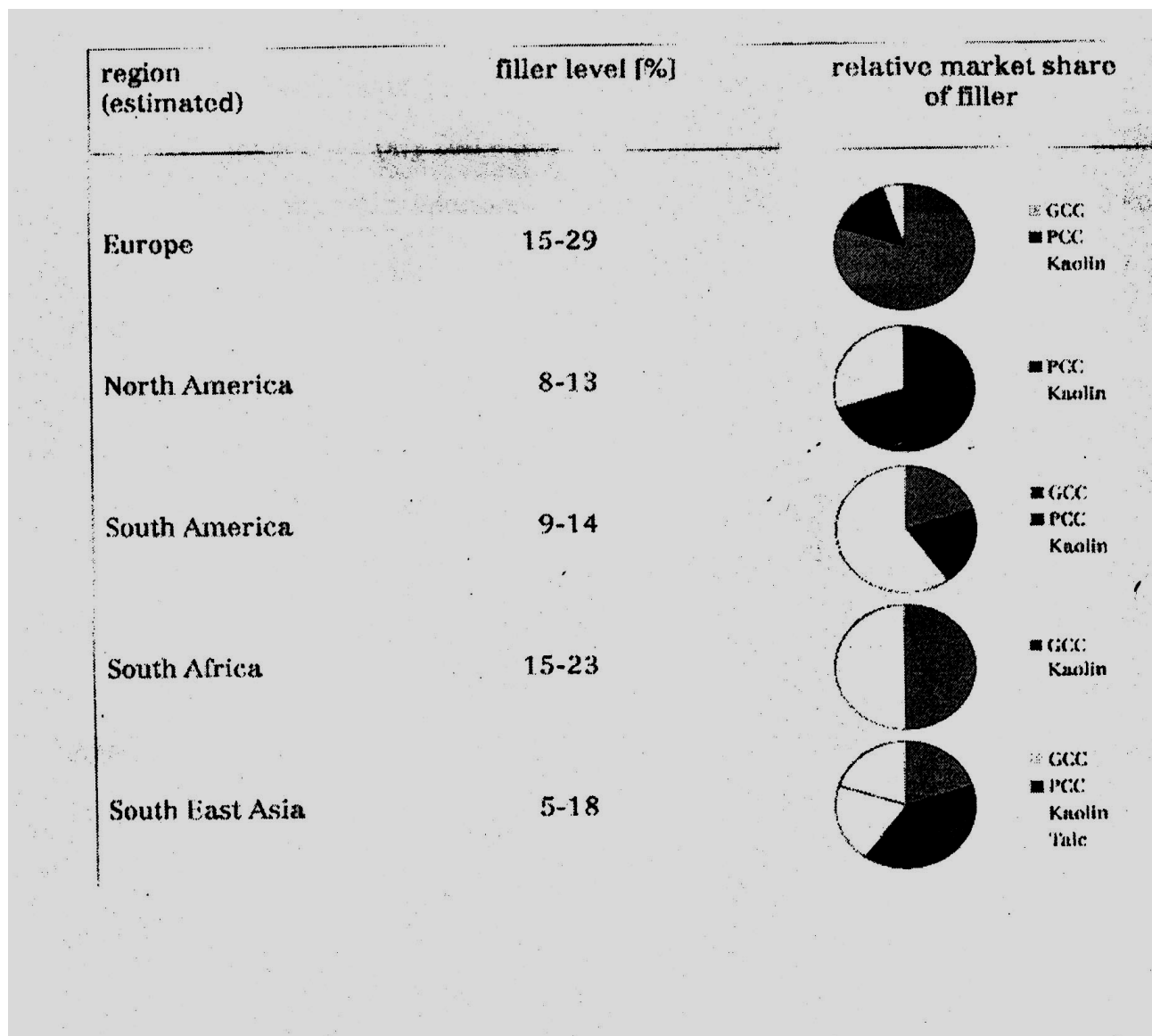
Τέλος, είναι προφανές πως ένα προϊόν χαρακτηρίζεται επιτυχημένο εάν πληρεί τις ποιοτικές προδιαγραφές του χρήστη –πελάτη. Και με την έννοια πελάτης δεν εννοούμε μόνον τον τελικό αποδέκτη αλλά και τον εσωτερικό πελάτη της εταιρείας παραγωγής, εκείνον δηλαδή που προσφέρει τις υπηρεσίες του σε κάθε ένα από τα στάδια της παραγωγής μέχρι το τελικό προϊόν φτάσει στα χέρια του καταναλωτή.

2.5 ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΑΡΤΙΟΥ

Η χαρτοβιομηχανία απορροφά μακράν το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων ανά τον κόσμο πληρωτικών υλικών. Μάλιστα, το ποσοστό αυτό υπολογίζεται πως ανέρχεται στο 70% επί του συνόλου της παραγωγής.

Το γεγονός εκείνο το οποίο αποτέλεσε επανάσταση στον τομέα της χαρτοβιομηχανίας είναι η επιταχυνόμενη αλλαγή από την όξινη στην αλκαλική μέθοδο παραγωγής του. (Ο' Driscoll 1990.) Η εν λόγω μεταβολή βελτιώνει την ποιότητα του χαρτιού και μειώνει το κόστος παραγωγής. Το χαρτί που παράγεται σε όξινο περιβάλλον υπόκειται σε γρήγορη φθορά μετά απο 50 χρόνια, με αποτέλεσμα τα παλιά έγγραφα να κιτρινίζουν και να θρυμματίζονται. Το χαρτί που παράγεται με την αλκαλική μέθοδο μπορεί να επιβιώσει περισσότερο απο έναν αιώνα με μικρή μεταβολή. Έτσι, ενώ στην όξινη μέθοδο δε χρησιμοποιείται ανθρακικό πληρωτικό στο χαρτοπολτό, η αλκαλική μέθοδος επιτρέπει τη χρήση ανθρακικών πληρωτικών ,ως υποκατάστατο των ακριβών φυτικών ινών ,καολίνη και διοξειδίου του τιτανίου (Harben 1989, Ο' Driscoll 1990).

Στο σχήμα 2.1, που ακολουθεί παρατηρούμε τα διάφορα πληρωτικά ορυκτά και τα ποσοστά συμμετοχής των στην παγκόσμια αγορά τυπογραφικού χαρτιού.



Σχήμα 2.1 : Ποσοστά συμμετοχής των πληρωτικών ορυκτών στην παγκόσμια αγορά τυπογραφικού χαρτιού. (Tegethoff , 2001).

Το σημαντικό πλεονέκτημα, όπως προαναφέρθηκε, είναι πως επιτρέπεται η αντικατάσταση του ξυλοπολτού από το ανθρακικό πληρωτικό, γεγονός που συνιστά βελτίωση της ποιότητας του χαρτιού, όσον αφορά στη λάμψη ,στη διαφάνεια και στο πορώδες , διατηρώντας ταυτόχρονα ένα χαμηλό κόστος.

Η καθ' εαυτή λοιπόν χρήση των ανθρακικών πληρωτικών στην χαρτοβιομηχανία είναι στο καλής ποιότητας χαρτί εκτύπωσης και γραφής . Βέβαια, για

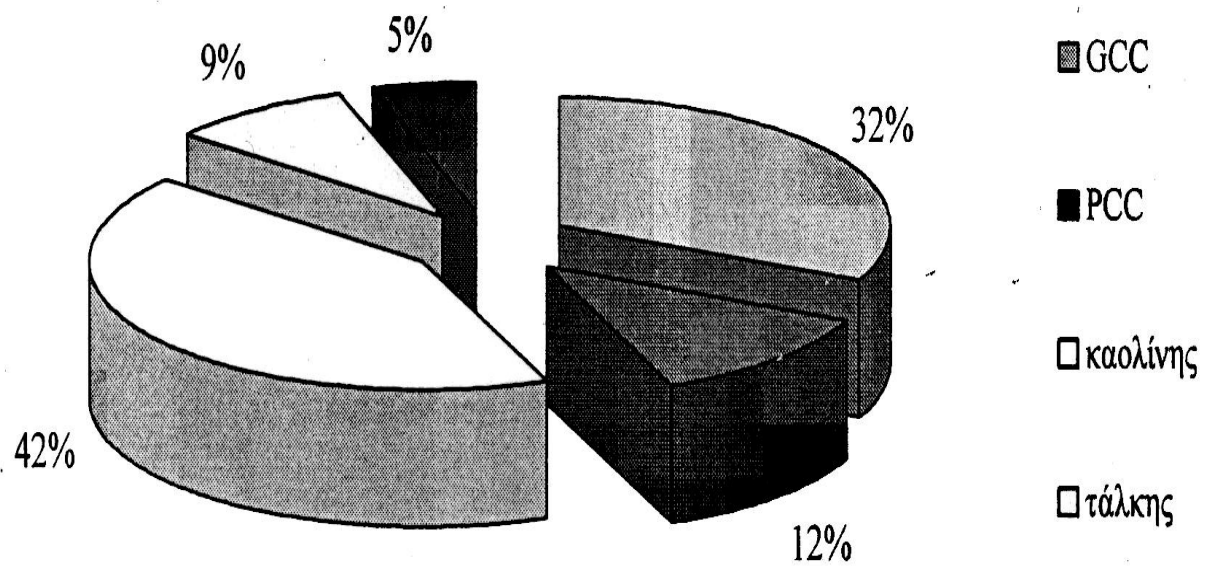
κάποιες χρήσεις όπως για την παραγωγή δημοσιογραφικού χαρτιού, χρησιμοποιείται ακόμη η όξινη μέθοδος.

Νέες έρευνες όμως και τεχνικές ανακαλύψεις πιστεύεται πως μπορούν να οδηγήσουν μελλοντικά στην χρησιμοποίηση ανθρακικών πληρωτικών μέσων σε όξινης βάσης παραγωγή χαρτιού, αν και κάτι τέτοιο παλαιότερα φάνταζε αδύνατο. (<http://www.ima-eu.org/en/ccaappli.html>).

Από τα παραπάνω, αν συνεκτιμηθεί και το γεγονός πως οι ανάγκες για καλύτερης ποιότητας χαρτί σε εφαρμογές όπως η έγχρωμη φωτοτυπία και η εκτύπωση laser, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως μελλοντικά θα απαιτούνται ολοένα και μεγαλύτερες ποσότητες αδιαφανούς και γυαλιστερού χαρτιού.

Κατά αυτόν τον τρόπο λοιπόν εκτιμάται πως στο εγγύς μέλλον η κατανάλωση πληρωτικών στη χαρτοβιομηχανία θα βρεθεί σε ισοτιμία, και ίσως θα υποσκελίσει την αντίστοιχη του καολίνη. (Skillen 1995).

Παρακάτω, (σχήμα 2.2) φαίνεται σχηματικά η εκατοστιαία συμμετοχή των ανθρακικών πληρωτικών στον τομέα της παρασκευής χαρτιού:



Σχήμα 2.2: Εκατοστιαία συμμετοχή των ανθρακικών πληρωτικών στον τομέα της παρασκευής χαρτιού.

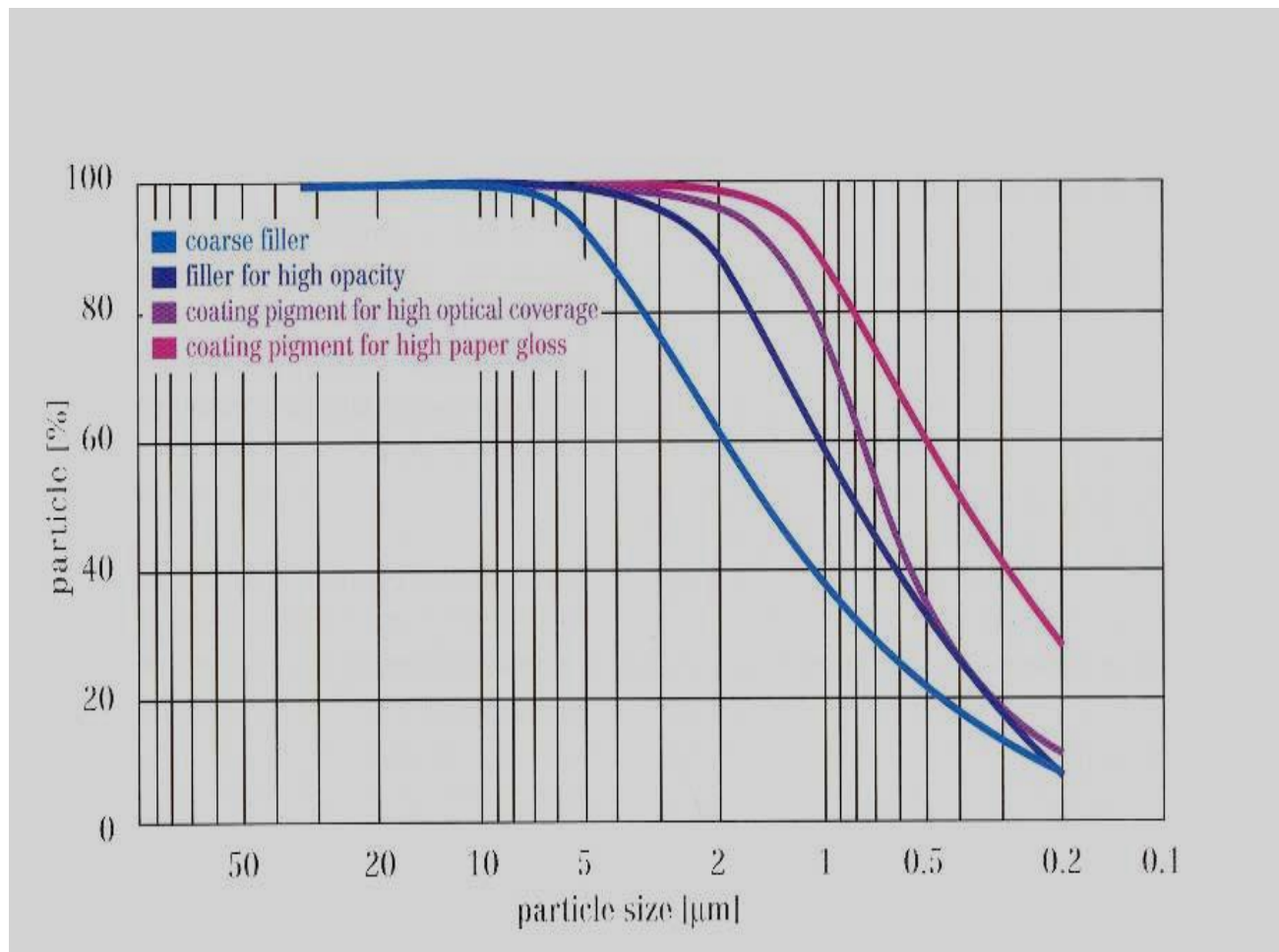
Κατά τον Weigl, (1981), τα κυριότερα κριτήρια ποιότητας για την επιλογή ανθρακικών πληρωτικών για την χαρτοβιομηχανία, είναι η λευκότητα, ο χαμηλός βαθμός αποξεστικότητας και κυρίως το μικρό μέγεθος των κόκκων. (Ρεπούσκου 2001).

2.6 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΑΡΤΙΟΥ

Η επιλογή του κατάλληλου πληρωτικού ορυκτού εξαρτάται από ένα εύρος κριτηρίων συμπεριλαμβανομένων του σχήματος, του μεγέθους κόκκων, της χημικής σύστασης, ειδικής επιφάνειας, λευκότητας, αδιαφάνειας, ιξώδους, δείκτου διάθλασης, χαμηλής αποξεστικότητας και συμβατότητας με το χαρτοπολτό και τα άλλα πρόσθετα. (Ρεπούσκου 2001).

Συγκεκριμένα, τα ανθρακικά πληρωτικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χαρτιού, ταξινομούνται σε πολλές υποκατηγορίες αναλόγως με τις διαφορές τους στο σχήμα και το μέγεθος των κόκκων του ορυκτού. Τα πιο σύγχρονα πληρωτικά πάντως, παρασκευάζονται με περισσότερες διαφοροποιήσεις στο μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, γεγονός που συντείνει στη διεύρυνση του φάσματος των χρήσεων τους.

Πράγματι λοιπόν, αν και έχουν περάσει περισσότερα από εκατό χρόνια από τότε που ο Rudolf Wagner είχε θέσει ως βασικές προδιαγραφές για τα πληρωτικά, στο βιβλίο του "Chemical Technology" τη χαμηλή τιμή, το λευκό χρώμα, την αδιαλυτότητα στο νερό και την πολύ καλή κοκκοποίηση, οι απαιτήσεις αυτές εξακολουθούν να θεωρούνται θεμελιώδεις στις ημέρες μας. Στο σχήμα 2.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται χαρακτηριστικές καμπύλες κοκκομετρικής ταξινόμησης των προϊόντων ανθρακικού ασβεστίου στη βιομηχανία χαρτιού.



Σχήμα 2.3: Τυπική κοκκοποίηση των προϊόντων ανθρακικού ασβεστίου στη βιομηχανία χαρτιού.

Με τα παραπάνω ως γνώμονα, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ανθρακικών πληρωτικών ποικίλλουν αναλόγως την πηγή του ορυκτού και τη μέθοδο παρασκευής. Η μή ύπαρξη ανεπιθύμητων προσμίξεων, ο χαμηλός συντελεστής αποξεστικότητας και φυσικά το φυσικό λευκό χρώμα αποτελούν τις βασικές απαιτήσεις που εξετάζονται στη χαρτοβιομηχανία.

Η φωτεινότητα του πληρωτικού υλικού επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα του χαρτιού. (Μακρή 2003). Συγκεκριμένα, με αύξηση της φωτεινότητας βελτιώνεται και η ίδια η ποιότητα του χαρτιού. Η φωτεινότητα, που μπορεί να βελτιωθεί μέσα από ειδικές

τεχνικές όπως η διαύγαση, το λεγόμενο bleaching, μετράται με βάση τα πρότυπα TAPPI και ISO και προσδιορίζεται συγκρινόμενη με τη φωτεινότητα ενός πρότυπου ορυκτού (standard). Γενικά, η ελάχιστη φωτεινότητα που πρέπει να έχει ένα ορυκτό, για να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, ως πληρωτικό είναι 73-80% και αντίστοιχα ως επικαλυπτικό 85%.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει ιδιαίτερος λόγος για τη αποξεστικότητα καθώς πρόκειται για σημαντική ιδιότητα κάθε ορυκτού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή χαρτιού. Ο συντελεστής αποξεστικότητας θα πρέπει να είναι χαμηλός, όπως ειπώθηκε, και τούτο διότι κατά τη διάρκεια των παραγωγικών διαδικασιών τα πληρωτικά υλικά έρχονται σε επαφή με πολλά διαφορετικά υλικά, όπως Teflon ή ατσάλι με αποτέλεσμα την πρόκληση φθορών στις μηχανές παραγωγής.

Επίσης, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων επηρεάζουν ιδιότητες της επιφάνειας του χαρτιού, αφού το χαρτί αποτελείται από ένα δίκτυο ινών και κυτταρίνης και τα πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται για την αναπλήρωση του πολυδάπανου πολτού ή των κενών χώρων που δημιουργούνται μέσα στο δίκτυο των ινών.

Ωστόσο, χάρις στις ολοένα αυξανόμενες ανάγκες της σύγχρονης αγοράς και των μεγάλων ταχυτήτων ανάπτυξης της χαρτοβιομηχανίας, έχουν προκύψει νέες απαιτήσεις για τα σύγχρονα πληρωτικά υλικά όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.4 που ακολουθεί:



Σχήμα 2.4: Απαιτήσεις σύγχρονων πληρωτικών υλικών από
(Tegethoff 2001).

Ο λεγόμενος λόγος διαστάσεων ή (aspect ratio) ενός πληρωτικού είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη συνοχή και την αποξεστικότητα, καθώς η τιμή του pH καθορίζει το αν η διαδικασία της παρασκευής του χαρτιού θα λάβει χώρα κάτω από όξινες ή ουδέτερες συνθήκες .

Ακόμα, η ενέργεια της επιφανείας (surface energy) ενός πληρωτικού, είναι σημαντική για τις υδροφοβικές και υδροφιλικές αλληλεπιδράσεις μέσα σε ένα μηχανικό σύστημα κυκλοφορίας χαρτιού, και επίσης για τις ιδιότητες εκτύπωσης του χαρτιού.

Τα ανθρακικά πληρωτικά είναι πολύ λευκά και ως εκ τούτου προσδίδουν λευκότητα στην πληρούμενη επιφάνεια. (Carr 1994.) Επίσης, με έναν δείκτη διάθλασης περίπου 1.6 τα ανθρακικά ορυκτά επιδρούν σημαντικά στην αύξηση της αδιαφάνειας, αφού όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης διάθλασης του πληρωτικού τόσο μεγαλύτερη είναι και η αδιαφάνεια του χαρτιού.

2.7 ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Στη βιομηχανία χρωμάτων, η οποία αποτελεί ένα ακόμα σημαντικό πεδίο εφαρμογής των πληρωτικών, το ανθρακικό ασβέστιο έχει εδραιωθεί ως το κύριο διαταλτικό (extender) το οποίο προστίθεται στα χρώματα με σκοπό τον έλεγχο των ρεολογικών των ιδιοτήτων, διατηρώντας ταυτόχρονα τη διασπορά των διαφόρων συστατικών των χρωμάτων.

Συγκεκριμένα, τα διασταλτικά δρουν ως παχυντές, για να μειώσουν την τάση κατακάθισης των χρωστικών, για να καλυτερεύσουν τις ιδιότητες ροής, για να μειώσουν τη στιλπνότητα, να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες του χρώματος και ακόμα να αυξήσουν τις ιδιότητες αντοχής των λεπτών υμενίων όπως την αντίσταση του φιλμ στη διάχυση νερού και αερίων . (Μακρή 2003).

Επιπρόσθετα, το ανθρακικό ασβέστιο προσφέρει χρήσιμες ιδιότητες καθώς εξασφαλίζει αντίσταση στο νερό, χαμηλή αποξεστικότητα, χαμηλή αναλογία ηλεκτρολύτη, σταθεροποιητική επίδραση στο pH, αντιδριαβρωτικές και ρεολογικές ιδιότητες των επικαλυπτικών .

Το νερό είναι επίσης σημαντικό συστατικό και σε υδρο-βασιζόμενα συστήματα, όπου συμβάλλει στη μείωση του χρόνου ξήρανσης, με σημαντικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα, στις γραμμές σήμανσης των δρόμων.

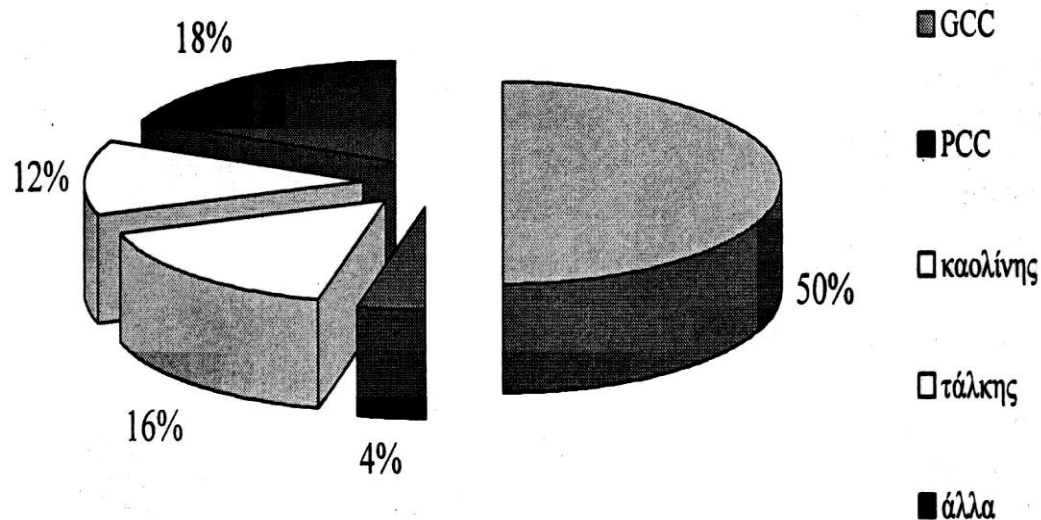
Η κύρια χρήση του κονιοποιημένου ανθρακικού ασβεστίου είναι η αντικατάσταση του TiO_2 και των άλλων χρωστικών, χωρίς να επηρεαστούν οι άλλες ιδιότητες επικάλυψης (O'Driscoll 1990, Fattah 1995.) Τα ανθρακικά πληρωτικά μπορούν να ενσωματωθούν σε βασικό διαλύτη ή σε υδατικό χρωματικό γαλάκτωμα σε ποσοστό 10-35% του όγκου, ενώ μερικές φορές σε ειδικές επιστρώσεις το ποσοστό ανέρχεται μέχρι και 50% (Kendall 1995).

Στον πίνακα 2.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κύριες ιδιότητες των ανθρακικών πληρωτικών σε σχέση με τη χρήση των στη βιομηχανία χρωμάτων .

Πίνακας 2.3 : Κυριότερα πληρωτικά ορυκτά και αντίστοιχες ιδιότητές τους που επηρεάζουν την παραγωγή χρωμάτων (Houssa ,1998.)

Ορυκτό	<i>Ιδιότητες</i>
GCC	Φωτεινότητα ,χαμηλή τιμή ,καλή αντοχή σε καιρικές συνθήκες , χαμηλή ελαιοαπορροφητικότητα
PCC	Υψηλή φωτεινότητα και καθαρότητα , πιο υψηλή ελαιοαπορροφητικότητα σε σχέση με αυτή των GCC , ομοιόμορφοι κρύσταλλοι

Επίσης, κατ'αναλογία με το αντίστοιχο διάγραμμα στο κεφάλαιο 2.4 , παραθέτουμε σε διάγραμμα (σχήμα 2.5) την επί της εκατό συμμετοχή των πληρωτικών ορυκτών στην παραγωγή χρωμάτων .



Σχήμα 2.5 : % Συμμετοχή των πληρωτικών ορυκτών στην παραγωγή χρωμάτων
 .(Tegethoff, 2001).

2.8 ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι –μακράν- το πιο σημαντικό πληρωτικό υλικό στην Ευρώπη, όσον αφορά στη βιομηχανία των πολυμερών υλικών. Από άποψη βάρους, εκτιμάται πως συνιστά το 60% επί του συνόλου των ορυκτών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πληρωτικών και ενισχυτικών. Βασικές εφαρμογές για τα πληρωτικά ανθρακικού ασβεστίου περιλαμβάνουν πλαστικοποιημένο PVC (καλώδια, υλικά για πατώματα, τεχνητά δέρματα) άκαμπτο PVC (σωλήνες , φίλμ), ακόρεστους πολυεστέρες (λειτουργούν ως αδρανή, μειώνοντας το κόστος του τελικού προϊόντος και δημιουργώντας όγκο πλήρωσης), πολυπροπυλένιο (έπιπλα, βιομηχανία αυτοκινήτων) και πολυαιθυλένιο (films).

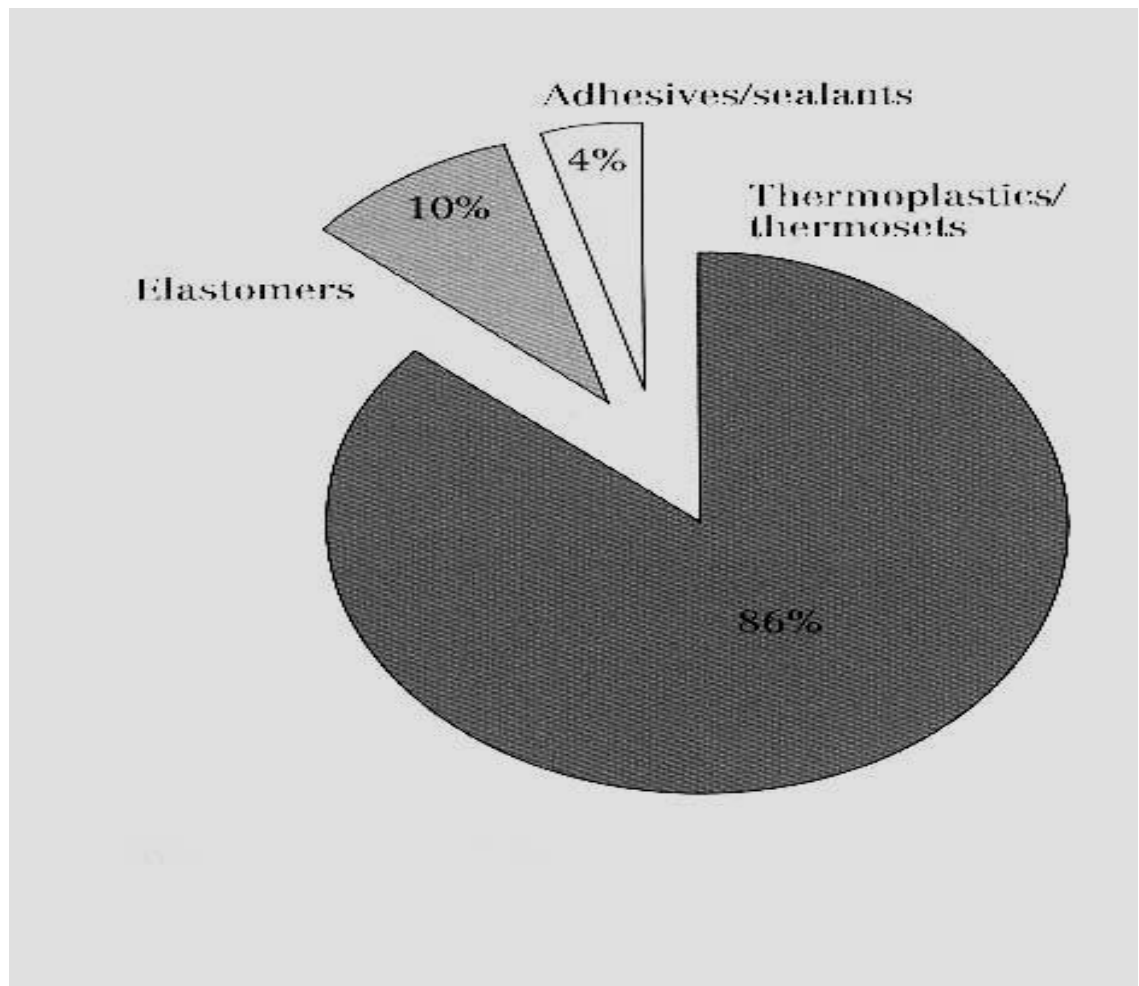
Τα πλαστικά συνήθως διακρίνονται σε θερμοπλαστικά (υλικά τα οποία στο τελικό τους σχήμα μπορούν επανειλημμένως να μαλακώσουν με θέρμανση και να επανέλθουν στο αρχικό ή σε άλλο σχήμα), και σε πλαστικά που διαμορφώνονται με

θερμοκρασία μόνιμη (thermosetting plastics), τα οποία είναι υλικά που αφού μορφοποιηθούν λαμβάνουν σχήμα που δεν αλλάζει με θέρμανση.

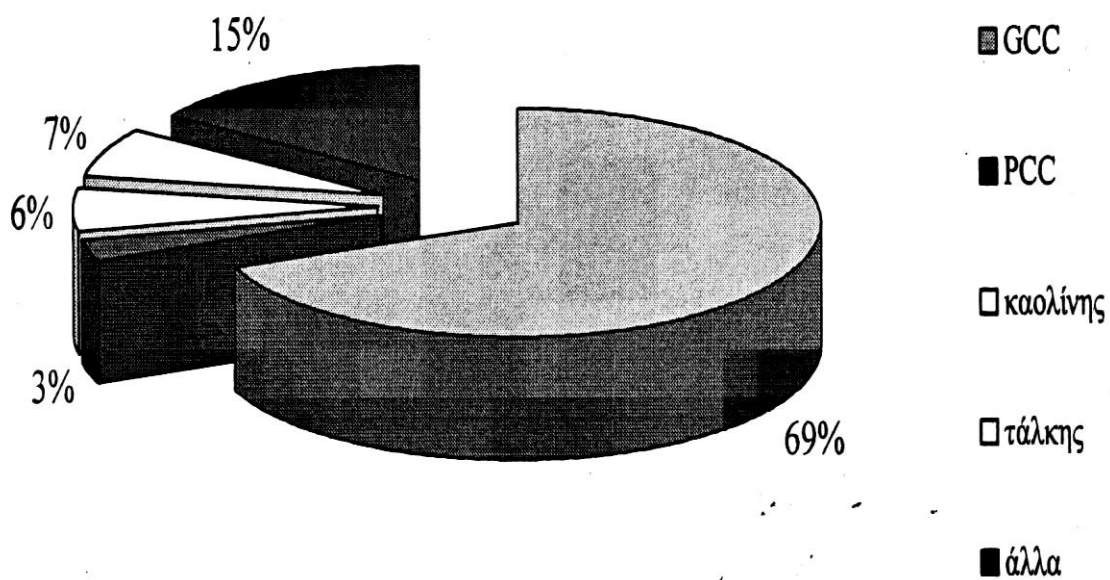
Η βιομηχανία θερμοπλαστικών είναι η τρίτη κατά σειρά σε απορρόφηση πληρωτικών και διασταλτικών υλικών σε χώρες της Δυτικής Ευρώπης . (Μακρή 2003).

Στην πραγματικότητα λοιπόν και αν μετρήσουμε την οικονομική σημασία των πολυμερών προκύπτει απο ετήσιες μετρήσεις πως τα θερμοπλαστικά και τα πλαστικά διαμορφούμενα άπαξ κρατούν ένα πολύ σημαντικό μερίδιο της αγοράς, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα: (σχήμα 2.6).

Σχήμα 2.6 : Μερίδιο που κατέχουν στην αγορά τα θερμοπλαστικά και ελαστομερή



Το GCC αποτελεί, χωρίς αμφιβολία, το επικρατέστερο μεταξύ των ανθρακικών πληρωτικών, προκειμένου για εφαρμογές στον τομέα των πλαστικών, γεγονός που διαφαίνεται στο αμέσως επόμενο διάγραμμα (σχήμα 2.7) το οποίο αναπαριστά την επί της εκατό συμμετοχή των πληρωτικών ορυκτών στην βιομηχανία πλαστικών.



Σχήμα 2.7 : Επί της εκατό συμμετοχή των πληρωτικών ορυκτών στην βιομηχανία πλαστικών .(Tegethoff,2001).

Στο σημείο αυτό σημειώνουμε πως η κατανάλωση ανθρακικού ασβεστίου στις Η.Π.Α το 1998 ήταν περίπου 147.096 τόνοι, με μία μέση ετήσια αύξηση γύρω στο 3.7 % κατά τη διάρκεια των επόμενων πέντε ετών. (Μακρή 2003.)

Έτσι, προβλέπεται πως κατά το τρέχον έτος 2003, η αμερικάνικη βιομηχανία πλαστικών θα καταναλώνει περίπου 176.606 τόνους ανθρακικού ασβεστίου.

Το PCC, έχει και αυτό τη θέση του στη βιομηχανία πλαστικών (επίδραση τροποποίησης στο άκαμπτο PVC), αλλά και σαν ρεολογικό προσθετικό στα στεγανοποιητικά και συγκολλητικά μέσα .

Τα ανθρακικά πληρωτικά μπορεί να είναι ξηρά ή να περιέχουν υγρασία παρασκευασμένα σε κατηγορία μεγέθους από 0.1 ως 20μ. Αυτά είναι σημαντικά στην βιομηχανία πλαστικών αφού έχουν μικρό κόστος, χαμηλή ελαιοαπορροφητικότητα, εγκαθίστανται εύκολα και γρήγορα στους συνηθισμένους μηχανισμούς πρόσμιξης, έχουν υψηλή λευκότητα, χαμηλή σκληρότητα και χαμηλό συντελεστή αποξεστικότητας. Τα ανθρακικά πληρωτικά πολύ υψηλής κοκκοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετάδοση αντοχής σε παραμόρφωση, να προσδώσουν υψηλή επιφανειακή λάμψη σε επιφάνειες. (Carr 1994.) Επιπροσθέτως, όταν υποστούν κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να αποκτήσουν, μεταξύ άλλων, βελτιωμένες διηλεκτρικές ικανότητες, αντοχή σε κρούση και αντοχή σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες .

2.9 ΤΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ

Τα fillers προστίθενται στα ελαστικά για διάφορους λόγους μερικοί εκ των οποίων είναι: (Μακρή 2003).

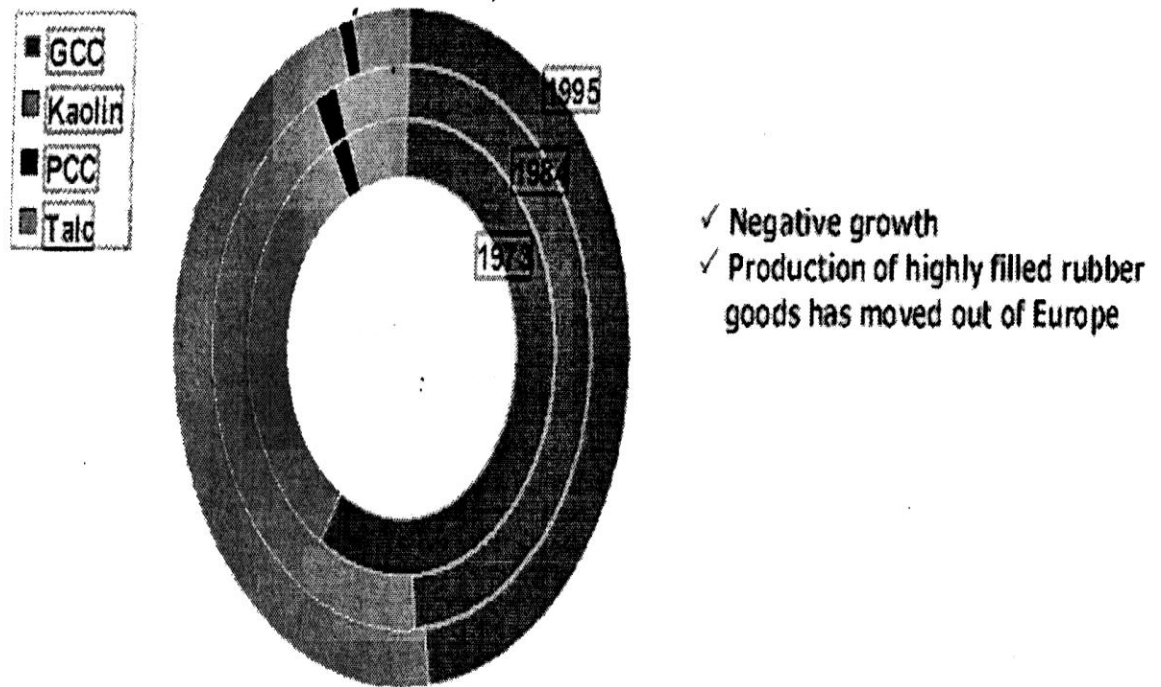
- ενίσχυση.

- αύξηση της ακαμψίας.
- μείωση του κόστους του υλικού.
- βελτιώσεις στην επεξεργασία.

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται για την δημιουργία μαύρων και λευκών υλικών πλήρωσης.

Όσον αφορά στην κατανάλωση των ανθρακικών πληρωτικών, στο συγκεκριμένο τομέα, υπολογίστηκε πως το 1972 το ανθρακικό ασβέστιο αποτελούσε το 60 % των πληρωτικών που χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία ελαστικών ενώ το 1995 το 48 %. Πιο συγκεκριμένα, τόσο το PCC όσο και το GCC εμφάνισαν μεταξύ των ετών 1972 και 1995 μια μείωση ποσοστού συμμετοχής της τάξης του -6.8 % και -1.7 % αντίστοιχα. (Μακρή 2003.)

Τα ανθρακικά πληρωτικά πάντως, στον τομέα των πλαστικών αλλά και των ελαστικών, διαδραματίζουν ρόλο ο οποίος ξεφεύγει από τα όρια της πληρωτικής ουσίας με αποτέλεσμα να έχει επικρατήσει στη βιβλιογραφία να αναφερόμαστε σε αυτά με τον όρο "λειτουργικά πληρωτικά".



Σχήμα 2.10 : Κατανάλωση των πιο σημαντικών πληρωτικών στην παραγωγή των ελαστικών –Δυτική Ευρώπη (Μακρή, 2003).

2.10 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ

Αν και το ανθρακικό ασβέστιο είναι, χωρίς αμφιβολία, το πιο διαδεδομένο πληρωτικό υλικό σε όλη την ευρώπη, η παραγωγή λευκών ανθρακικών πληρωτικών μέχρι το 1993 στην Ελλάδα ήταν σχετικά χαμηλή (Hatjilazaridou et al 1998).

Στη χώρα μας υπάρχουν 3 εταιρείες παραγωγής πληρωτικών υλικών : Ι. Καλαφάτης – Ionian kalk SA, Κ. Ζαφρανάς –Petrochem SA και Διόνυσσος –

Πεντελικόν, ενώ τα νησιά Ζάκυνθος και Κεφαλλονιά αποτελούν τις κύριες περιοχές παραγωγής ανθρακικών πληρωτικών .

- IONIAN KALK : Βρίσκεται στο Αργοστόλι της Κεφαλλονίας και η πρώτη ύλη είναι μικροκρυσταλλικός ασβεστόλιθος πολύ υψηλής καθαρότητας. Η παραγωγή ανέρχεται σε 150.000 τόνους / χρόνο. Χρήσεις: χρώματα, ελαστικά, PVC, υπόστρωμα ταπήτων, συγκολλητικά και πολυουρεθάνη. (Ρεπούσκου 2001) .

- Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ : Βρίσκεται στην Κόρινθο. Η εταιρεία παράγει ένα επικαλυμμένο προϊόν (Microtem MST) οι κόκκοι του οποίου έχουν σφαιρική μορφή. Η παραγωγή ανέρχεται σε 100.000 τόνους /χρόνο. Χρήσεις: βιομηχανία χρωμάτων, πλαστικών, ελαστικών και PVC. (Ρεπούσκου 2001).

- ΔΙΟΝΥΣΣΟΣ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΝ: Βρίσκεται στο Διόνυσσο Αττικής. Η εταιρεία παράγει 2 τύπους πρώτων υλών. Ο πρώτος παράγεται σαν παραπροϊόν από την εξόρυξη των λευκών μαρμάρων και ο δεύτερος είναι ένας μαλακός μικροκρυσταλλικός ασβεστόλιθος από την Ζάκυνθο. Η παραγωγή ανέρχεται σε 30.000 -40.000 τόνους /χρόνο. Χρήσεις: βιομηχανία χρωμάτων, πλαστικά, καλώδια, ελαστικά, χαρτί.

Επιγραμματικά αναφέρουμε, πως παρά τις έρευνες σε Δράμα, Καβάλα και Θάσο που έχουν καταδείξει την δυνατότητα επιτυχούς εκμετάλλευσης των παραπροϊόντων των λατομείων δολομιτικών και ασβεστιτικών μαρμάρων με σκοπό τη χρήση των στη βιομηχανία των πληρωτικών, δέν παρατηρείται αντίστοιχο ενδιαφέρον από τις εταιρείες παραγωγούς, οι οποίες φαίνονται να μὴν αναγνωρίζουν, μέχρι στιγμής, το όφελος και την ώθηση που θα προσέδιδε στο πρόγραμμα παραγωγής τους η αξιοποίηση των λεπτόκοκκων υπολειμμάτων μαρμάρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.1.1 ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ

Γιά την παρασκευή των δειγμάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ασβεστόλιθος από τα κοιτάσματα ασβεστολίθων του Νοτιοδυτικού τμήματος της νήσου Κεφαλλονιάς. Συγκεκριμένα, τα κοιτάσματα αυτά βρίσκονται στην περιοχή των "Μηνιών" και η εκμετάλλευσή των γίνεται από την εταιρεία "IONIAN KALK S.A.". Πρόκειται για υψηλής καθαρότητας, μικροκρυσταλλικό ασβεστολιθικό πέτρωμα (κρητίδα), το οποίο χρησιμεύει κυρίως σαν πληρωτικό και για παρασκευή χρωμάτων .

Όσον αφορά στον περιεχόμενο ασβεστίτη, τα αποτελέσματα της ανάλυσης του ασβεστιμέτρου για δύο δείγματα από την περιοχή των Μηνιών, παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται το βάρος του κάθε δείγματος, ο όγκος του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες, το επί τοις εκατό ποσοστό CO₂ στο ανθρακικό πέτρωμα καθώς επίσης και το επί τοις εκατό ποσοστό του CaCO₃ σε κάθε δείγμα. Στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπόψιν πρότυπο δείγμα γνωστής περιεκτικότητας σε ασβεστίτη (Cc: 99.01% , CO₂: 43.56%). Σημειώνεται πως οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν: Ατμοσφαιρική πίεση P=752mm Hg, θερμοκρασία T= 23°C. (Τριανταφύλλου 2003).

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ανάλυσης ασβεστιμέτρου (Τριανταφύλλου 2003).

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (γρ.)	V CO ₂ σε Κ.Σ (ml)	% CO ₂ στο πέτρωμα	% CaCO ₃
1	0.6935	154.79	43.74	99.41
2	0.6499	145.47	43.86	99.70

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα, με τη μέθοδο της ακτινοσκοπίας ακτίνων –X φθορισμού (XRF), παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

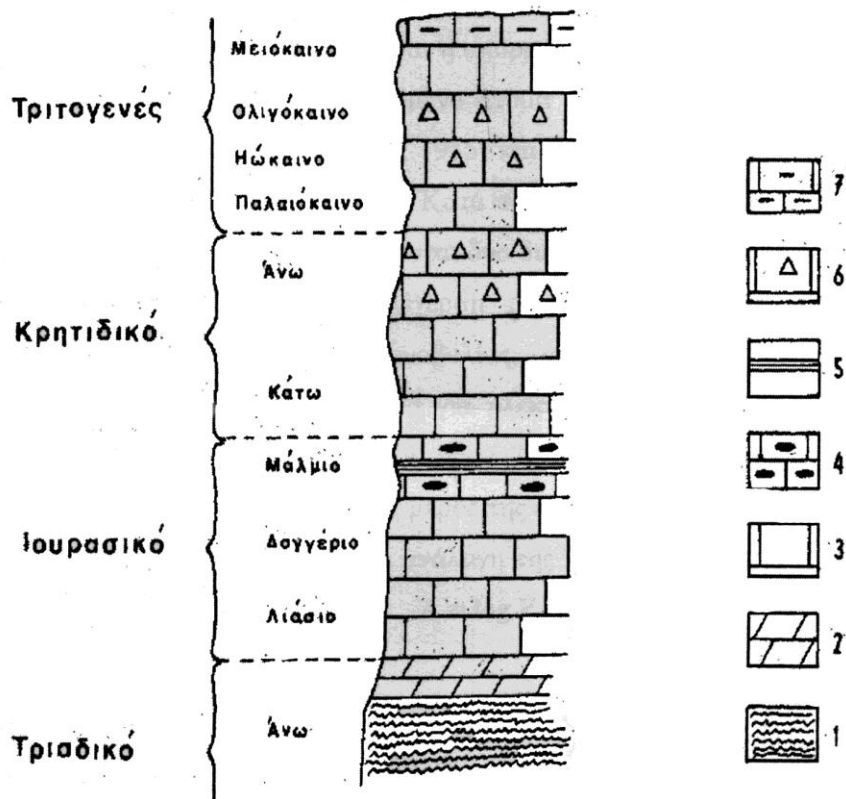
Πίνακας 3.2 : Αποτελέσματα της ανάλυσης XRF για τον ασβεστόλιθο
(Τριανταφύλλου 2003).

	ΚΕΦΑΛΟΝΙΑ
SiO ₂	0.05
Al ₂ O ₃	0.12
Fe ₂ O ₃	0.02
MnO	-
MgO	0.35
CaO	55.20
Na ₂ O	0.02
K ₂ O	0.03
LOI	43.91
ΣΥΝΟΛΟ	99.70

Για την γεωλογία της Κεφαλλονιάς μπορούμε να σημειώσουμε τα εξής: Αποτελεί μέρος της Ενότητας των Παξών (από τα νησιά Παξούς του Ιονίου Πελάγους) ή της λεγόμενης Προαπούλιας Ενότητας. Το όνομα αυτό προήλθε αφού δέν είναι καθαρό

ύβωμα στην Ελλάδα, αλλά και κλιτύς (έχει πολλούς ορίζοντες από μικρολατυποπαγείς ασβεστόλιθους) στο τμήμα της Απουλίας πλατφόρμας που εκτείνεται προς την Ιταλία. (Παπανικολάου, 1986).

Όσον αφορά στην στρωματογραφία, όπως διαφαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, (σχήμα 3.1) πρόκειται περί μιάς συνεχούς ανθρακικής ακολουθίας, βασικά νηρητικής, με χαρακτηριστικό την απουσία του φλύσχη. Συγκεκριμένα, γύψοι, δολομίτες και νηρητικοί ασβεστόλιθοι είναι από τα πιο παλιά αλπικά ιζήματα της ζώνης (Άνω Τριαδικό) που εμφανίζουν μια σαφή αναλογία με τα αντίστοιχα της Αδριατικοϊονίου ζώνης. Νηρητικοί ασβεστόλιθοι αντιπροσωπεύουν και το Κάτω και το Μέσο Ιουρασικό, ενώ στους ασβεστολίθους του Άνω Ιουρασικού παρεμβάλλονται και μερικές ενστρώσεις από κερατόλιθους και μάργες. Η ανθρακική ιζηματογένεση συνεχίστηκε αδιάκοπα όλο το Κρητιδικό και Παλαιογενές (Παλαιόκαινο –Ηώκαινο –Ολιγόκαινο) με την απόθεση νηρητικών ασβεστολίθων λευκών ή τεφρών που συχνά εμφανίζονται μικρολατυποπαγείς (Μουντράκης 1985) .



Σχήμα 3.1 : Σχηματική στρωματογραφική στήλη της ενότητας Παξών. 1: γύψοι, 2.: δολομίτες, 3: νηρητικοί ασβεστόλιθοι, 4: ασβεστόλιθοι με κερατολιθικές ενστρώσεις, 5:

μαργαϊκές ενστρώσεις, 6: ασβεστόλιθοι μικρολατυποπαγείς, 7: μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι. (Μουντράκης ,1985).

Σημειώνουμε επιπλέον πως το δείγμα ασβεστολίθου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων είναι ηλικίας Ηωκαίνου.

Η θαλάσσια ιζηματογένεση συνεχίστηκε στη ζώνη Παξών και στο Νεογενές με νηρητικούς και μαργαϊκούς, ημιπελαγικούς ασβεστόλιθους του κάτω Μειοκαίνου. (Μουντράκης, 1985).

3.1.2 ΛΙΓΝΙΤΗΣ

Αντίστοιχα, ο λιγνίτης, ο οποίος επίσης χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων που εξετάστηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, προέρχεται από τα λιγνιτικά κοιτάσματα Φλωρίνης και ανήκει στην κατηγορία των λεγόμενων ξυλιτικών λιγνιτών (xylitic coal).

Όσον αφορά στο χημισμό του λιγνίτη, ανάλυση που πραγματοποιήθηκε κατέδειξε τα εξής, Πίνακας 3.3, σχετικά με την περιεκτικότητά του σε C, H και N.

Πίνακας 3.3 : Χημισμός ξυλιτικού λιγνίτη κοιτασμάτων Φλωρίνης.

C	H	N
50.83	5.17	1.77

Τα λιγνιτικά κοιτάσματα Φλωρίνης αποτελούν σημαντικότατο μέρος των λιγνιτικών κοιτασμάτων που υπάρχουν στη Δυτική Μακεδονία. Τα λιγνιτικά κοιτάσματα της Φλώρινας και Βέγορας ανέρχονται σε 424 εκατ. τόνους λιγνίτη με θερμογόνο δύναμη 2200 kcal /kg επί φυσικού δείγματος (Μακρή, 2003). Με τις υπάρχουσες τεχνικό-

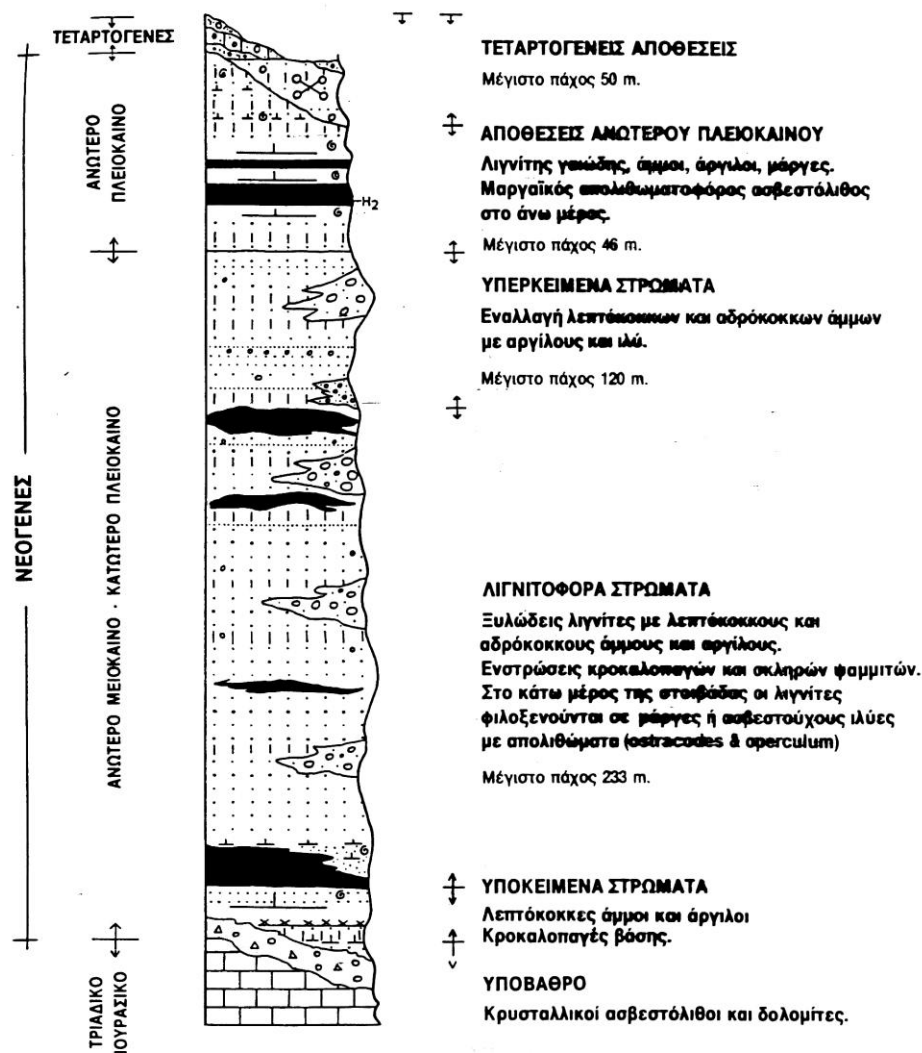
οικονομικές συνθήκες τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα ανέρχονται σε 192 εκ. τόννους. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν 3 μικρά ιδιωτικά ορυχεία που παράγουν 2,5 εκ. τόνους λιγνίτη ανά χρόνο και τα οποία τροφοδοτούν τον Α.Η.Σ. Αμυνταίου.

Ο λιγνίτης είναι γαιάνθρακας μικρού σχετικά βαθμού ενανθράκωσης, δηλαδή σχηματίζεται στα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης. (Παπανικολάου, 2002). Συγκεκριμένα, ο ξυλιτικός λιγνίτης περιλαμβάνει ανοιχτόχρωμους μέχρι σκούρους καστανούς γαιάνθρακες, στους οποίους ο ξυλίτης συμμετέχει με ποσοστό άνω του 10 %. (Παπανικολάου, 2002). Ο ξυλίτης ή "ξύλωδης τύπος" συνίσταται σχεδόν αποκλειστικά από συστατικά δέντρων (τμήματα φυτών ανώτερης βλάστησης), είτε πρωτογενή σκληρά (ξυλιτικά συστατικά) όπως κορμοί, κλάδοι και ρίζες, είτε πρωτογενή μαλακά (φυλλώδη συστατικά) όπως φύλλα, μίσχοι κ.λ.π. Το ποσοστό της συμμετοχής των ξυλιτικών συστατικών ποικίλλει στην κύρια μάζα του λιγνίτη μεταξύ διαφορετικών λιγνιτικών κοιτασμάτων "ξύλιτη", αλλά και από θέση σε θέση στο ίδιο κοιτάσμα (περίπτωση κοιτασμάτων Ανατολικών Περιθωρίων Φλώρινας -Κοιτάσματα Βεύης).

Πάντως, ανεξάρτητα από το ποσοστό των περιεχόμενων ξυλιτικών συστατικών, ο λιγνίτης "ξύλωδους τύπου" είναι σκληρός συχνά ινώδης και για την κοπή του απαιτείται χρήση πριονιού. Τα απανθρακωμένα ξυλιτικά συστατικά διατηρούν τον ιστό και την υφή του ξύλου και παρουσιάζουν καστανή χροιά. Ο ιστός και η υφή των φυλλώδων συστατικών είναι συχνά λιγότερο διατηρημένα, ενώ το χρώμα τους είναι από καστανό έως μαύρο.

Όπως και το 75% των περίπου 43 ανθρακοφόρων λεκανών της χώρας μας, έτσι και αυτή της Φλώρινας, σχηματίστηκε κατά το Νεογενές.

Όσον αφορά στη στρωματογραφία, (σχήμα 3.2) οι γεωλογικές, τεκτονικές, παλαιογεωγραφικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της δημιουργίας της λιγνιτοφορίας όσο και μετά από αυτή συνετέλεσαν στην ύπαρξη λιγνιτοφόρων στρωμάτων μεταξύ των εναλλαγών λεπτόκοκκων και αδρόκοκκων άμμων με αργίλους και ιλύ (υπερκείμενα στρώματα με μέγιστο πάχος 120 m) και λεπτόκοκκων άμμων και αργίλων (υποκείμενα στρώματα).



Σχήμα 3.2 : Σχηματική στρωματογραφική στήλη ανθρακοφόρου λεκάνης Φλώρινας (Κώτης κ.α ,1992) .

Το υπόβαθρο περιλαμβάνει κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες, ενώ οι αποθέσεις του ανώτερου Πλειοκαίνου αποτελούνται από γαιώδη λιγνίτη, άμμο, άργιλους και μάργες.

3.1.3 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ

Ως ορυκτό σιδήρου για την παρασκευή των εξετασθέντων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αιματίτης. Η μελέτη της επίδρασης του αιματίτη στον ασβεστίτη έγινε με την προσθήκη ιζηματογενούς σιδηρούχου μεταλλεύματος από την περιοχή του Αγίου Ιωάννου, στη Λοκρίδα. Η μέση περιεκτικότητα σε αιματίτη είναι περίπου 50 %. Στον Πίνακα 3.4 παραθέτουμε τη χημική σύσταση του σιδηρομεταλλεύματος, όπως αυτή προέκυψε, εφαρμόζοντας τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες x - (XRF). Το λογισμικό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το Quantitative program manager της εταιρείας Spectra.

Πίνακας 3.4 : Αποτελέσματα της ανάλυσης XRF για το σιδηρομετάλλευμα.

Fe ₂ O ₃	57.12
Al ₂ O ₃	36.63
TiO ₂	3.57
SiO ₂	1.37
CaO	0.14
Na ₂ O	0.06
Cr ₂ O ₃	0.06
P ₂ O ₅	0.05
K ₂ O	0.02
MnO	0.0035
MgO	ΜΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟ
NiO	ΜΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟ
ΣΥΝΟΛΟ	99.02

Στην περιοχή της Λοκρίδας βρίσκονται μερικά από τα κυριότερα, υπό καθεστώς εκμετάλλευσης, κοιτάσματα νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων του ελληνικού χώρου.

Η κατάταξη της υπό εξέταση περιοχής σε μία ή περισσότερες γεωτεκτονικές ζώνες υπήρξε αντικείμενο μελέτης διαφόρων ερευνητών, οι απόψεις των οποίων διαφέρουν σε αρκετές περιπτώσεις. Η περιοχή της Λοκρίδας θεωρείται, ότι ανήκει μερικώς στη ζώνη της Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική) και μερικώς στη ζώνη Παρνασσού –Γκιώνας.

Τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα της Λοκρίδας σχηματίστηκαν από τη λατεριτική αποσάθρωση των οφιολιθικών συμπλεγμάτων της ζώνης της Ανατολικής Ελλάδας. Τα λατεριτικά καλύμματα διαβρώθηκαν και αποτέθηκαν σε θαλάσσιο χώρο ως σιδηρονικελιούχα ιζηματογενή κοιτάσματα.

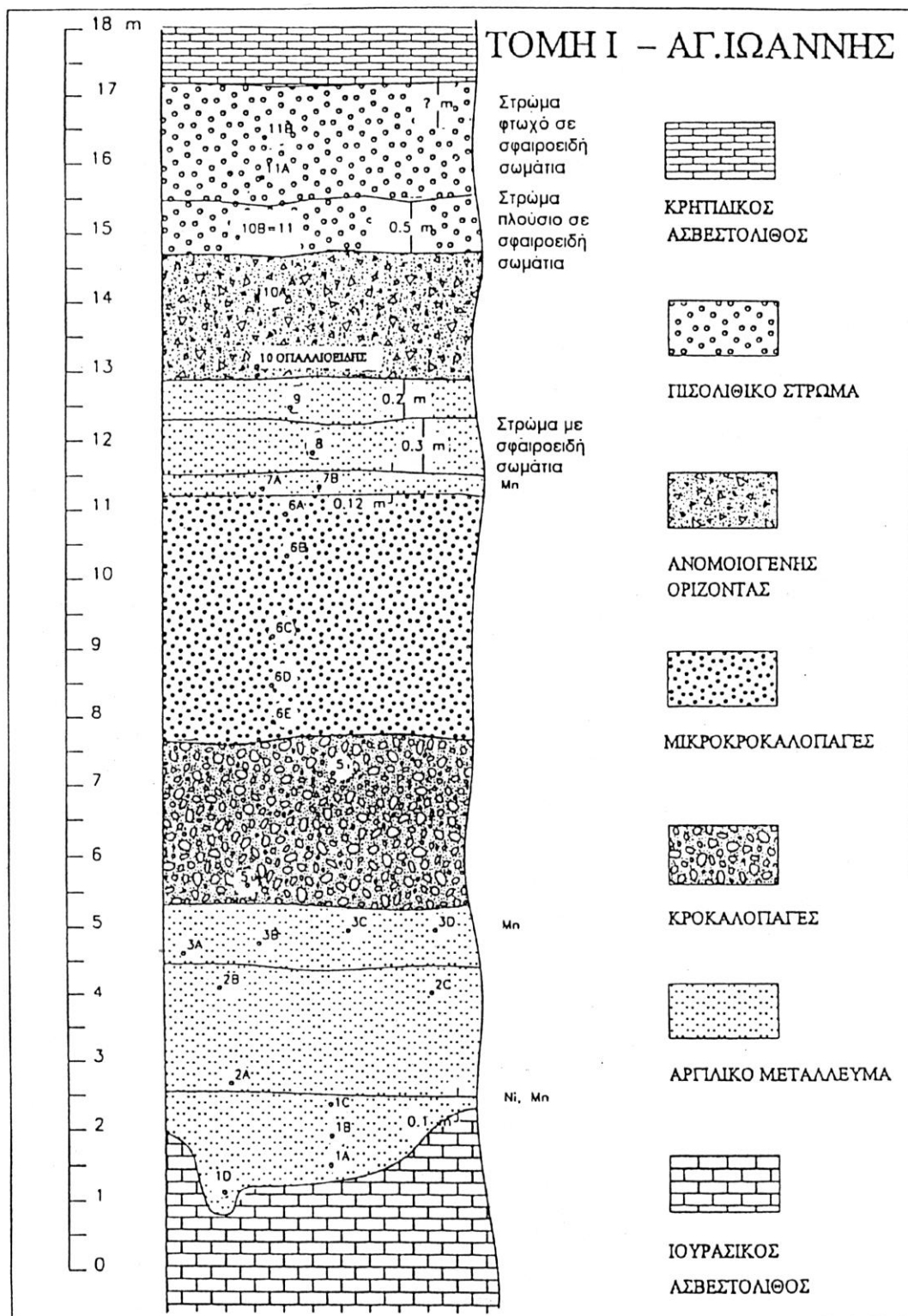
Σύμφωνα με τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις (Αλεβίζος,1997) το κοίτασμα του Αγίου Ιωάννου χαρακτηρίζεται σαν δευτερογενές ετερόχθονο κοίτασμα. Και όπως προκύπτει από τη γεωχημική εξέταση των μεταλλευμάτων του ίδιου κοιτάσματος (Αλεβίζος, 1997) σαν πιθανά μητρικά πετρώματα, προσδιορίζονται υπερβασικά πετρώματα (οφιολιθικών συμπλεγμάτων).

Το κοίτασμα του Αγίου Ιωάννου είναι κοίτασμα καρστικού τύπου. Επάνω στον καρστικοποιημένο ασβεστόλιθο της βάσης ακολουθεί συνήθως αργίλικό νικελιούχο μετάλλευμα, το οποίο επικαλύπτεται από ένα στρώμα πηλολιθικού υλικού. Στο συγκεκριμένο στρώμα συχνά παρεμβάλλονται στρώσεις κροκαλοπαγούς. Η μετάβαση στον υπερκείμενο κρητιδικό μαργαϊκό ασβεστόλιθο γίνεται μέσω ενός γκαιτιτικού στρώματος διαποτισμένο με ασβεστίτη.

Επίσης, στο κοίτασμα του Αγ. Ιωάννου το νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα αναπτύσσεται σε ασυμφωνία στρώσης πάνω σε Τριαδικούς –Ιουρασικούς ασβεστολίθους. Το κοίτασμα έχει στρωματοειδή έως φακοειδή μορφή με ακανόνιστο δάπεδο, λόγω του ότι πληρώνει καρστικές κοιλότητες του ασβεστολίθου. Η οροφή των κοιτασμάτων αποτελείται από ρουδιστοφόρους ασβεστόλίθους του Άνω Κρητιδικού, οι οποίοι βρίσκονται σε συμφωνία στρώσης με τα σιδηρομεταλλεύματα .(Αλεβίζος,1997).

Το κοίτασμα του Αγ. Ιωάννη Λάρυμνας εμφανίζεται σε μήκος μεγαλύτερο των 4 χιλιομέτρων με μέσο πάχος περίπου 8 μέτρα.

Πιο συγκεκριμένα, και όπως φαίνεται στην τομή I, (σχήμα 3.3) το κοίτασμα έχει ως υπόβαθρο καρστικοποιημένους ασβεστόλιθους. Ακολουθεί ένα στρώμα αργιλικού μεταλλεύματος, το συνολικό πάχος του οποίου κυμαίνεται μεταξύ 3 και 4 μέτρων. Το κατώτερο τμήμα του στρώματος αυτού, στην επαφή με τον ασβεστόλιθο του δαπέδου, έχει πάχος μερικών εκατοστών μέχρι 0,5 μέτρων. Το τμήμα αυτό είναι πλούσιο σε ορυκτά του νικελίου και τοπικά σε ορυκτά του μαγγανίου. Τα ορυκτά αυτά εμφανίζονται με μορφή λεπτών στρώσεων και φλεβιδίων διάσπαρτα στο μετάλλευμα ή κατά μήκος ρωγμών του ιουρασικού ασβεστολίθου. Το ανώτερο τμήμα του εν λόγω στρώματος παρουσιάζει λεπτές στρώσεις και φλεβίδια ορυκτών του μαγγανίου (Αλεβίζος, 1997).



Σχήμα 3.3: Τομή του κοιτάσματος του Αγ. Ιωάννη.

Αμέσως μετά ακολουθεί ένα στρώμα κροκαλοπαγούς, το πάχος του οποίου κυμαίνεται μεταξύ 1 και 2,5 μέτρων, και που στη συνέχεια μεταβαίνει σε ένα μικροκροκαλοπαγές με πάχος περίπου 5 μέτρα. Στα στρώματα αυτά παρατηρήθηκαν, εκτός του πisolιθικού υλικού, κροκάλες σερπεντινίτη και τεμάχια πυριτικών πετρωμάτων.

Του μικροκροκαλοπαγούς υπέρκειται ένα στρώμα αργιλικού μεταλλεύματος με συνολικό πάχος περί τα 0,7 μέτρα. Ακολουθεί μια στρώση πάχους περίπου 30 εκατοστών με πisolιθικό υλικό και στη συνέχεια έπεται πάλι το αργιλικό μετάλλευμα.

Το αμέσως υπερκείμενο στρώμα, πάχους 2 μέτρων, χαρακτηρίστηκε σαν ανομοιογενής ορίζοντας, λόγω του ότι παρατηρήθηκαν πisolιθικό υλικό, τεμάχια συγκριμάτων και πυριτιόλιθοι με μορφή οπαλίου σε ένα ψαμμιτικό υλικό.

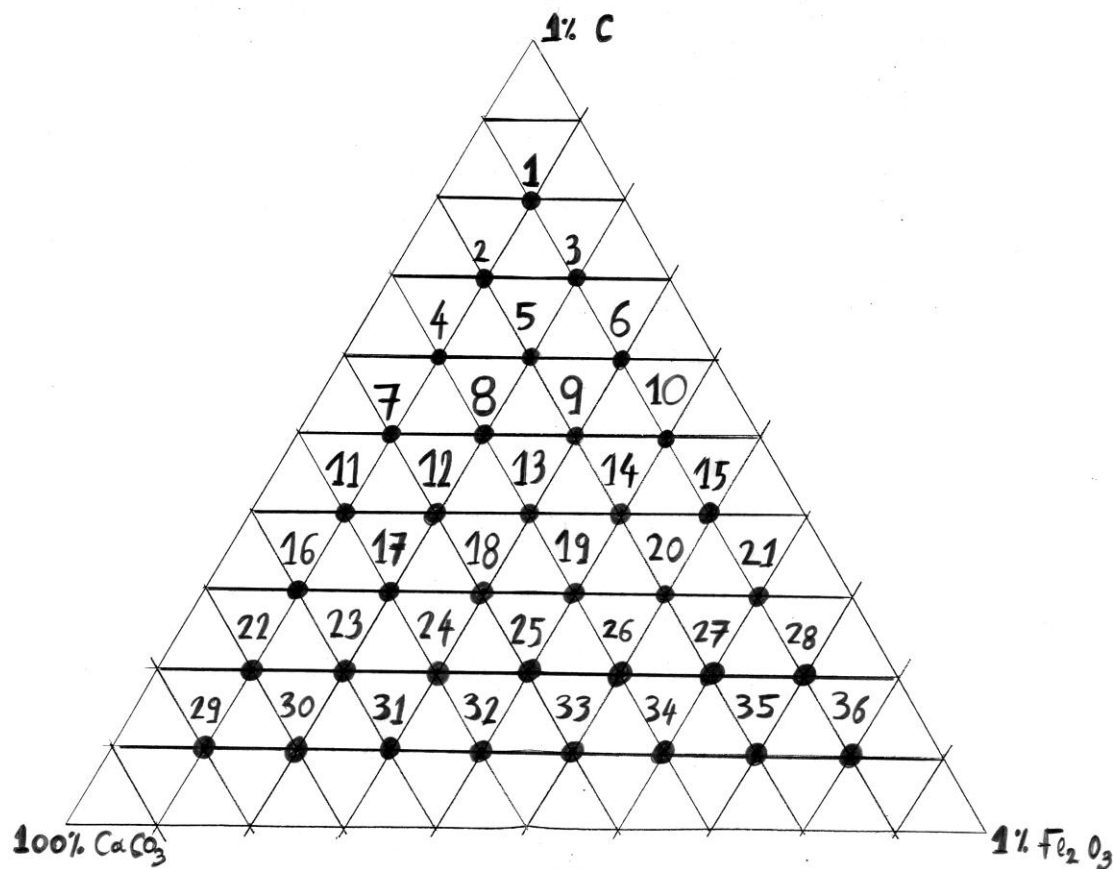
Αμέσως μετά ακολουθεί ένα στρώμα πisolιθικού μεταλλεύματος, με πάχος που υπερβαίνει τα 2 μέτρα. Στο κατώτερο τμήμα του στρώματος αυτού παρατηρήθηκε πλήθος σφαιροειδών σωματιδίων, ο αριθμός των οποίων μειώνεται σημαντικά προς τα ανώτερα τμήματα του εν λόγω στρώματος.

Τέλος, του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος υπέρκεινται σε συμφωνία στρώσης ασβεστόλιθοι του Άνω Κρητιδικού.

3.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Το πειραματικό κομμάτι της παρούσης εργασίας περιελάμβανε μετρήσεις χρώματος για 5 τύπους δειγμάτων. Συγκεκριμένα, προετοιμάστηκαν τα εξής δείγματα: καθαρού λιγνίτη, καθαρού ασβεστίτη, μειγμάτων ασβεστίτη- λιγνίτη με περιεκτικότητα σε λιγνίτη από 0.1-1%, μειγμάτων ασβεστίτη – αιματίτη με περιεκτικότητα σε αιματίτη από 0,1-1% και δείγματα τριαδικού μίγματος των προαναφερθέντων συστατικών με μέγιστη περιεκτικότητα προσμίξεων 1%.

Σημειώνεται, πως, η περιεκτικότητα, του κάθε συστατικού στα μείγματα του τριαδικού συστήματος ασβεστίτη –λιγνίτη –αιματίτη, καθορίζεται από τη θέση που κατέχει το συγκεκριμένο δείγμα στο τρίγωνο των 3 συστατικών. (σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Τρίγωνο απεικόνισης των 36 σημείων που αντιστοιχούν στις συστάσεις των 36 εξετασθέντων δειγμάτων.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης .

Η πρώτη ύλη για τον ασβεστίτη διατέθηκε από την εταιρεία IONIAN KALK. Πρόκειται για λειοτριβημένο, Ηωκαινικού –Ολιγοκαινικού, μικριτικό ασβεστόλιθο πολύ υψηλής καθαρότητας (99,70 CaCO_3).

Ως πρώτη ύλη οργανικού υλικού χρησιμοποιήθηκε ο ξυλίτης από την Φλώρινα. Από το συγκεκριμένο υλικό ελήφθησαν 50 gr τα οποία αρχικά λειοτριβήθηκαν σε σιαγονωτό σπαστήρα και εν συνεχεία το λειοτριβημένο υλικό τοποθετήθηκε στο πλανητάριο του εργαστηρίου εμπλουτισμού, για περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κόκκων. Το τελικό προϊόν λειοτριβήθηκε τόσο, ώστε να διέρχεται από κόσκινο 75 μm .

Κατ' αντιστοιχία, ελήφθησαν 50 gr αιματίτη τα οποία και λειοτριβήθηκαν με τον ίδιο τρόπο στο σιαγονωτό σπαστήρα. Βέβαια, ο αιματίτης ήταν λιγότερο εύθραυστος από το λιγνίτη με αποτέλεσμα το προϊόν λειοτρίβησης του σπαστήρα (σχήμα 3.5) να χρειαστεί να περάσει 2 φορές από το πλανητάριο (σχήμα 3.6), ούτως ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία και το υλικό να διέρχεται από το κόσκινο των 75 μ m.



Σχήμα 3.5: Σιαγονωτός σπαστήρας.



Σχήμα 3.6 :Πλανητάριο του εργαστηρίου εμπλουτισμού.

Εφόσον έγινε η συλλογή των πρώτων υλών, παρασκευάστηκαν δείγματα βάρους 5 gr, με τα διάφορα συστατικά σε επιθυμητές αναλογίες, με τη βοήθεια ηλεκτρονικής ζυγαριάς ακριβείας (σχήμα 3.7). Η ομογενοποίηση των δειγμάτων έγινε σε μικρά πλαστικά δοχεία με κάλυμμα και συνεχή ανακίνηση για χρόνο 5 min .



Σχήμα 3.7: Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας.

**Το φώς, το χρώμα και τη σημασία δεν τα βρίσκουμε απομονωμένα.
Μετατρέπουν τα αντικείμενα ή φαίνονται μέσα απ' αυτά.
Άλντους Χάξλεϋ, *Οι πύλες της αντίληψης*, 1954.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 :

ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

4.1 ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ –ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το αίνιγμα του χρώματος έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον και την προσοχή πολλών από τους πιο προικισμένους διανοητές όλων των εποχών: Αριστοτέλης, Grimaldi, Newton, Goethe, Hegel, Maxwell και Shrödinger. Όλων η περιέργεια διεγέρθηκε από το χρώμα και όλοι συνέβαλαν στη διεύρυνση των γνώσεών μας πάνω σε αυτό.

Ο Αριστοτέλης βάσισε την οπτική του σχετικά με το χρώμα στην παρατήρηση πως το φώς του ηλίου, κατά το πέρασμά του είτε κατά την αντανάκλασή του, από ένα αντικείμενο, προκαλεί στο αντικείμενο αυτό να χάνει μέρος της έντασής του ή να σκοτεινιάζει. Έτσι, ο Αριστοτέλης έβλεπε το χρώμα σαν την μετάλλαξη από τη φωτεινότητα στη σκοτεινότητα ή αλλιώς θεωρούσε πως το χρώμα ήταν ένα μίγμα ή συνοθύλευμα ή επαλληλία ή πλαϊνή τοποθέτηση του μαύρου και του άσπρου.

Ένα βασικό κομμάτι αυτής της οπτικής που κράτησε μέχρι τα χρόνια του Νεύτωνος (1642- 1727) είναι πως το φυσικό και καθαρό φώς όπως αυτό του ηλίου δεν έχει χρώμα, αλλά το χρώμα πρέπει να είναι ένα είδος συνιστώσας ή υλικής διεύθυνσης αδιαφανών και διαφανών αντικειμένων ή μέσων, που είναι ικανά να μεταβάλλουν την επίδραση του φωτός σε αυτά.

Κάποιες αμφιβολίες σχετικά με την ορθότητα των Αριστοτελικών απόψεων ξεκίνησαν με την αυγή του δέκατου έβδομου αιώνα με αφορμή την ανακάλυψη αυτού

που σήμερα καλούμε interference colours, χρώματα λεπτών films δηλαδή, που εμφανίζουν έκδηλη αλλαγή, αναλόγως με τη γωνία παρατήρησης.

Η ανακάλυψη το 1695 από τον Newton πως το φως του ηλίου μπορεί να καμφθεί σε ποικίλες γωνίες μέσα από ένα πρίσμα έτσι που να παράγεται ένα φάσμα χρωμάτων σε μια κλίμακα από κόκκινο (ελάχιστη κάμψη των ακτίνων) μέσα απο πορτοκαλί, κίτρινο, πράσινο και μπλέ μέχρι βιολετί (μέγιστη κάμψη των ακτίνων) παρείχε τη βάση αποδοχής της άποψης πως το χρώμα είναι ιδιότητα του φωτός.

Η άποψη αυτή είναι περισσότερο αποδεκτή σήμερα και υποστηρίζει πως η σύσταση του μήκους κύματος μιας δέσμης φωτός χρησιμεύει στον ορισμό του χρώματός της, συνιστώντας πως η επιστήμη της φυσικής κρατά το κλειδί για την επίλυση του αινίγματος του χρώματος.

4.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμα αποτελεί -δίχως αμφιβολία - σημαντικότερη ιδιότητα στη βιομηχανία, ιδιαίτερα, στον τομέα των πληρωτικών υλικών, που στις περισσότερες περιπτώσεις το χρώμα τους θα πρέπει να είναι λευκό. Η μελέτη του χρώματος και η κατανόησή του είναι χρήσιμη, με γνώμονα το σημαίνοντα ρόλο αυτού στη βιομηχανία, στο βαθμό που δίνει απαντήσεις σε εμπορικά προβλήματα που σχετίζονται με ιδιότητες χρώματος.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, κυρίως λόγω της φύσης του χρώματος, οι ερωτήσεις που προκύπτουν, όπως για παράδειγμα, "πώς μπορώ να επιλέξω ένα πληρωτικό υλικό το οποίο θα έχει ικανοποιητική απόδοση σε μιά συγκεκριμένη εφαρμογή ;" συνοδεύονται απο υποκειμενικές απαντήσεις.(Billmeyer, and Saltzman 1981).

Συνεπώς λοιπόν, η μέτρηση των ιδιοτήτων του χρώματος και η κατανόηση των αρχών που το διέπουν στοχεύουν και στην εύρεση αντικειμενικών απαντήσεων για τέτοιου είδους ερωτήσεις που αφορούν στην βιομηχανία των πληρωτικών .

Το χρώμα μπορεί να επηρεαστεί από διαφορές στις φυσικές ιδιότητες, όπως μέγεθος και σχήμα τεμαχιδίων καθώς και από ορυκτολογικά ή και χημικά χαρακτηριστικά. (Cornell 1990).

Τα ανθρακικά πληρωτικά είναι χρήσιμα στη βιομηχανία για την υψηλή τους λευκότητα .

Λιγότερο ακριβά υπόλευκα ή έγχρωμα πληρωτικά χρησιμοποιούνται σε σκούρα ή έγχρωμα προϊόντα, όπου μια μικρή απόκλιση στο χρώμα δεν επηρεάζει τη μορφή του προϊόντος. Για τις περισσότερες εφαρμογές βέβαια, οι λευκές ορυκτές πρώτες ύλες έχουν μεγαλύτερη προστιθέμενη αξία. (Harben 1995).

4.3 ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Το χρώμα μπορεί να σημαίνει διάφορα πράγματα. Μπορεί να σημαίνει ένα συγκεκριμένο είδος φωτός, την επίδραση που έχει στο ανθρώπινο μάτι, ή ακόμα πιο σημαντικό: το αποτέλεσμα της άνωθεν επιδράσεως στο μυαλό του παρατηρητή. (Billmeyer and Saltzman 1981).

Επίσης, ενώ, ο χρωματισμός μπορεί να θεωρηθεί μια φυσική διεργασία, το χρώμα είναι κάτι παραπάνω από σχετικό με τις φυσικές επιστήμες. Ακόμη και ο ίδιος ο Newton, εν αντιθέσει με τους μεταγενέστερους ακολουθητές του, δεν πίστευε πως το χρώμα είναι μια ιδιότητα του φωτός και μόνον αυτού.

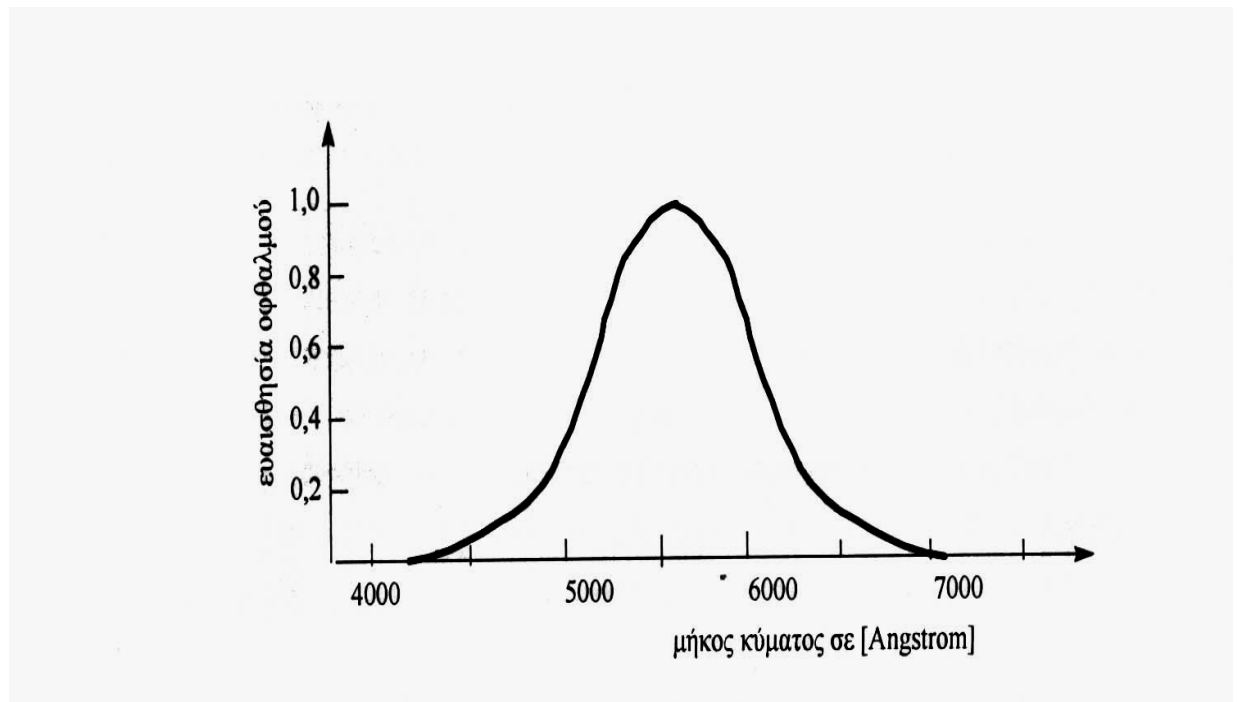
"Γιά τις ακτίνες του φωτός αυτό που είναι σωστό να ειπωθεί είναι πως δεν είναι χρωματιστές .Σε αυτές δεν υπάρχει τίποτε άλλο από μία δύναμη και μία διάθεση να διεγείρει την αίσθηση του ενός ή του άλλου χρώματος" Newton . (Wolfgang von Goethe "Theory of Colours").

Η "αίσθηση" για την οποία έκανε λόγο ο Newton δεν είναι τίποτε άλλο από το αίσθημα του χρώματος που δημιουργείται στον εγκέφαλο, από συγκεκριμένο ερέθισμα

που μεταφέρεται , μέσω του οπτικού νεύρου από από τον αμφιβληστροειδή χιτώνα του ματιού. (Billmeyer , Saltzman 1981).

Πράγματι, το ανθρώπινο μάτι ανταποκρίνεται μόνο σε μία πολύ μικρή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, το λεγόμενο ορατό φάσμα ή λευκό φως. (Billmeyer , Saltzman 1981) .

Μολονότι το ορατό φάσμα αποτελεί ένα πολύ μικρό τμήμα του φάσματος, έχει μεγάλη σημασία για τον άνθρωπο. Τα λεγόμενα όρια του ορατού φωτός καθορίζονται από την ευαισθησία του συστήματος της ανθρώπινης όρασης. Ο ανθρώπινος οφθαλμός παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία (εικόνα 4.1) όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι $\lambda = 5550\text{\AA}$ ενώ η ευαισθησία αυτή ελαττώνεται προς το μέρος των μακρότερων και βραχύτερων κυμάτων.



Εικόνα 4.1: Η ευαισθησία του ανθρώπινου οφθαλμού.

Η ορατή ακτινοβολία υποδιαιρείται σε τρία βασικά χρώματα, που ονομάζονται και πρωτεύοντα αθροιστικά χρώματα (additive primaries) και εκτείνονται προσεγγιστικά

από 0.4 μm έως 0.5 μm (ιώδες μπλέ), 0.5 μm έως 0.6 μm (πράσινο) και από 0.6 μm έως 0.7 μm (ερυθρό). (Μερτίκας 1999).

Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως η αντίληψη του χρώματος δεν μπορεί παρά να είναι υποκειμενική για τον κάθε άνθρωπο. Τούτο καθιστά αναγκαία την ύπαρξη συγκεκριμένων οργάνων μέτρησης του χρώματος και των ιδιοτήτων του με σκοπό, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, την ύπαρξη αντικειμενικών απαντήσεων.

4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ

Η φασματοφωτομετρία, είναι η μέτρηση της φασματικής ανάκλασης ή της καμπύλης εκπομπής των υλικών και έχει πολλές χρήσεις, πλὴν της μέτρησης του χρώματος. (Billmeyer , Saltzman 1981) .

Στο εν λόγω κεφάλαιο θα μας απασχολήσει η φασματοφωτομετρία στο ορατό μέρος του φάσματος, μεταξύ δηλαδή 380 nm και 750 nm.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της απορρόφησης ή εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, καλούνται "φασματοφωτόμετρα" ή "φασματόμετρα". Οι οπτικές και ηλεκτρονικές αρχές που χρησιμοποιούνται σ' αυτά τα όργανα είναι βασικά οι ίδιες για όλες τις περιοχές του φάσματος, από το υπεριώδες υπό κενό έως το άπω υπέρυθρο.

Το φασματοφωτόμετρο που μετρά χρώμα υπολογίζει την ένταση του φωτός στην περιορισμένη περιοχή του φάσματος που αναφέρθηκε, ενώ κατά τη διάρκεια της μέτρησης η επιφάνεια που μελετάται φωτίζεται με μία παράλληλη δέσμη φωτός, η οποία προσπίπτει πάνω σε αυτή. Το όργανο μετρά την ένταση του ανακλώμενου φωτός . (Ρεπούσκου 2001).

Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός φασματοφωτομέτρου είναι:

1. Μία σταθερή πηγή ακτινοβολίας.
2. Ένα σύστημα φακών καθρεφτών και σχισμών που ορίζουν, ευθυγραμμίζουν και εστιάζουν τη δέσμη.
3. Ένας μονοχρωμάτορας για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επί μέρους μήκη κύματος.
4. Μία διαφανής κυψελίδα για το δείγμα και
5. Ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας με ένα σύστημα μέτρησης.

Είναι γεγονός, πως πολλά όργανα μπορεί να είναι πιο πολύπλοκα, πάντως όλα αποτελούν παραλλαγές του διαγράμματος του σχήματος που ακολουθεί. (σχήμα 4.1):



Σχήμα 4.1 : Διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου

Σημειώνεται, πως ο μονοχρωμάτορας χρησιμεύει στον διαχωρισμό της πολυχρωματικής ακτινοβολίας σε επί μέρους μήκη κύματος ,απομονώνοντας αυτά σε στενές ζώνες.

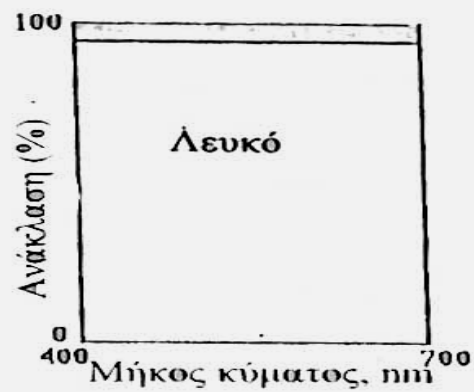
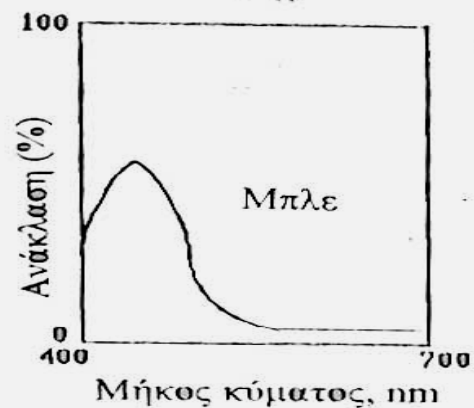
Όσον αφορά στις πηγές της ορατής ακτινοβολίας στις συσκευές που μετρούν χρώμα, μια λυχνία από βολφράμιο αποτελεί την πιο φτηνή και ικανοποιητική πηγή ορατής και εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας . Το νήμα θερμαίνεται με μιά σταθερή πηγή ρεύματος. Το νήμα του βολφραμίου εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή μεταξύ 350 και 2500 nm. Μιά σχισμή χρησιμοποιείται για την διαλογή ενός μέρους του φάσματος που θα φωτίσει το δείγμα .

Το μήκος κύματος του φωτός καθώς διέρχεται της σχισμής αλλάζει με τη βοήθεια αυτόματου μετατροπέα σε σήμα για να καλύψει όλο το ορατό φάσμα. (Billmeyer , Saltzman 1981).

Η μονοχρωματική ακτινοβολία φωτίζει το δείγμα και το φώς ανακλώμενο από αυτό συλλέγεται και προσπίπτει στον ανιχνευτή .

Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως μονοχρωματική. (Billmeyer , Saltzman 1981)

Πάντως, υπάρχουν και συσκευές που χρησιμοποιούν απλούστερες τεχνικές -και ως εκ τούτου φθηνότερες - και οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως "abridged". Τα όργανα αυτά, πραγματοποιούν μετρήσεις από όλο το ορατό φάσμα και μετρώντας την ανάκλαση του δείγματος σε μια σειρά από μήκη κύματος, παρέχουν φασματικές καμπύλες απόκρισης. (εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2: Καμπύλες φασματικής απόκρισης των συνήθων χρωμάτων
(Billmeyer and Saltzman 1981).

Τα όργανα αυτά παρέχουν και λιγότερες πληροφορίες για την καμπύλη της φασματικής απόκλισης. (Billmeyer, Saltzman 1981).

4.5 ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΝΩΣΗ ΦΩΤΙΣΜΟΥ, CIE ΚΑΙ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Από την ημέρα εκκίνησης της δράσης της στις αρχές του αιώνα μας (1913 η International Commission on Illumination ή Commission de l' Eclairage, CIE τυγχάνει κοινής αποδοχής ως ο πιο κατάλληλος φορέας σε θέματα που αφορούν στη μέτρηση του χρώματος. Μάλιστα, αναγνωρίζεται και από την ISO ως διεθνής οργάνωση τυποποίησης. Η CIE είναι ένας αυτόνομος οργανισμός που δεν ελέγχεται από κανέναν άλλο επιστημονικό ή πολιτικό φορέα, και που γνώριζε ανάπτυξη, χάριν του ενδιαφέροντος ατόμων σχετικά με το χρώμα και το φωτισμό και φυσικά χάρις στην εγκυρότητα και αποτελεσματικότητα των ανά τον κόσμο τεχνικών της επιτελείων.

Η CIE πρότεινε το 1965 τη μέθοδο μέτρησης και λεπτομερούς καθορισμού των χρωματικών ιδιοτήτων των φωτεινών πηγών, βασιζόμενη σε μία δοκιμή μεθόδου χρωματισμένου δείγματος. Η συγκεκριμένη μέθοδος η οποία αναβαθμίστηκε, εν μέρει, το 1976 αποτελεί σήμερα την περισσότερο αποδεκτή μέθοδο μέτρησης χρώματος και βασίζεται, εν ολίγοις, στις ακόλουθες παρατηρήσεις:

▲ Το φως είναι μία συναίσθηση η οποία προκύπτει από το συνδυασμό τριών παραγόντων: φωτός- αντικειμένου- και παρατηρητή.

▲ Το αντικείμενο τροποποιεί το φως και το αντανακλά ή το εκπέμπει προς τον παρατηρητή.

▲ Ο παρατηρητής αισθάνεται το ανακλώμενο φως.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται, κατά κόρον και σε όλο τον κόσμο, από τους ελεγκτές χρώματος στη βιομηχανία των υφασμάτων, πλαστικών, χαρτιού, μελανιού, χρωμάτων κτλ, ενώ είναι συνήθης η αναφορά σε αυτή ως το μετρικό σύστημα CIELAB.

Προκειμένου να οριστούν οι αποδεκτές μαθηματικές τιμές ενός χρώματος απαιτείται ο ορισμός τριών παραμέτρων: (Ρεπούσκου 2001):

A)Φωτισμός.

B)Παρατηρητής.

Γ)Γεωμετρία της πηγής και του πρότυπου παρατηρητή.

Ο πρώτος εξ'αυτών είναι ο φωτισμός. . Με δεδομένο όμως το φαινόμενο του μεταμερισμού, σύμφωνα με το οποίο δύο αντικείμενα μοιάζουν να έχουν το ίδιο χρώμα κάτω από ένα συγκεκριμένο φωτισμό, χωρίς όμως να ταυτίζονται τα χρώματά των κάτω από οποιοδήποτε φωτισμό, συμπεραίνουμε την αναγκαιότητα ορισμού της χρησιμοποιούμενης πηγής φωτός .

Σύμφωνα με την Διεθνή Οργάνωση Φωτισμού μερικές πρότυπες πηγές φωτός είναι οι εξής (Billmeyer , Saltzman 1981):

▲ Η πηγή φωτός C, που αντιστοιχεί στο φώς ενός συννεφιασμένου καλοκαιρινού ουρανού, και ανταποκρίνεται σε χρώμα που προέρχεται από θερμοκρασία 6744°K.

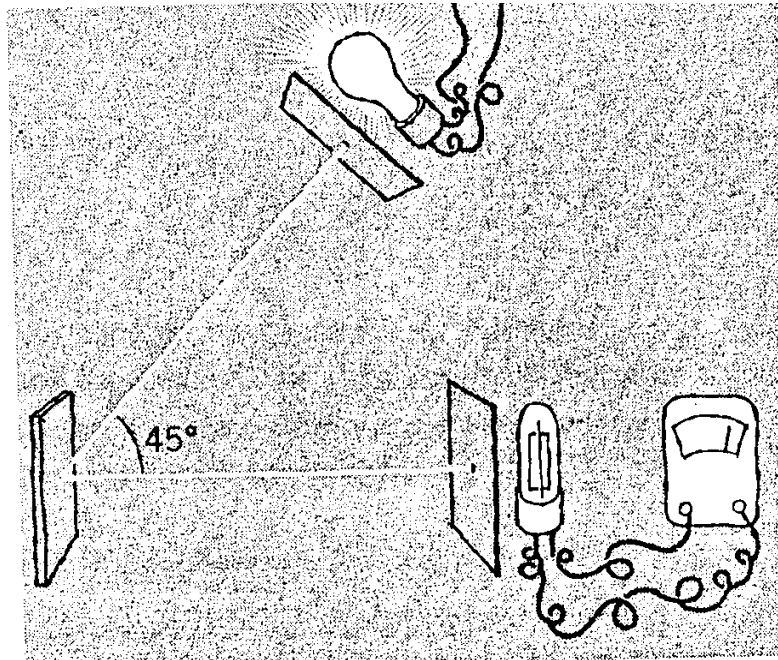
▲ Η πηγή φωτός A, που αντιπροσωπεύει το φώς μιάς λάμπας πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου, θερμοκρασίας 2854 °K.

▲ Η πηγή φωτός D65, που αντιστοιχεί σε φυσικό φώς ημέρας, και προέρχεται από πηγή θερμοκρασίας 6500 °K.

Ο δεύτερος συντελεστής που χρειάζεται να οριστεί είναι ο παρατηρητής. Ο ορισμός του πρότυπου παρατηρητή βασίζεται στην ικανότητα παρατήρησης του μέσου οφθαλμού ενός ανθρώπου. Η συγκεκριμένη παρατήρηση η οποία και αναφέρεται ως 1931 2° standard observer (πρότυπος παρατηρητής), γίνεται από την περιοχή του κέντρου του αμφιβληστροειδούς χιτώνα του ματιού.

Η γεωμετρία της πηγής φωτός και του πρότυπου παρατηρητή είναι, όπως αναφέρθηκε, ο τρίτος συντελεστής για τον ορισμό του χρώματος.

Μεταξύ των διατάξεων για την μέτρηση του χρώματος, η CIE συνιστά εκείνη των $45^\circ/0^\circ$ (εικόνα 4.3).



Εικόνα 4.3 : Η $45^\circ/0^\circ$, διπλής κατευθύνσεως, γεωμετρία φωτισμού και οπτικής .

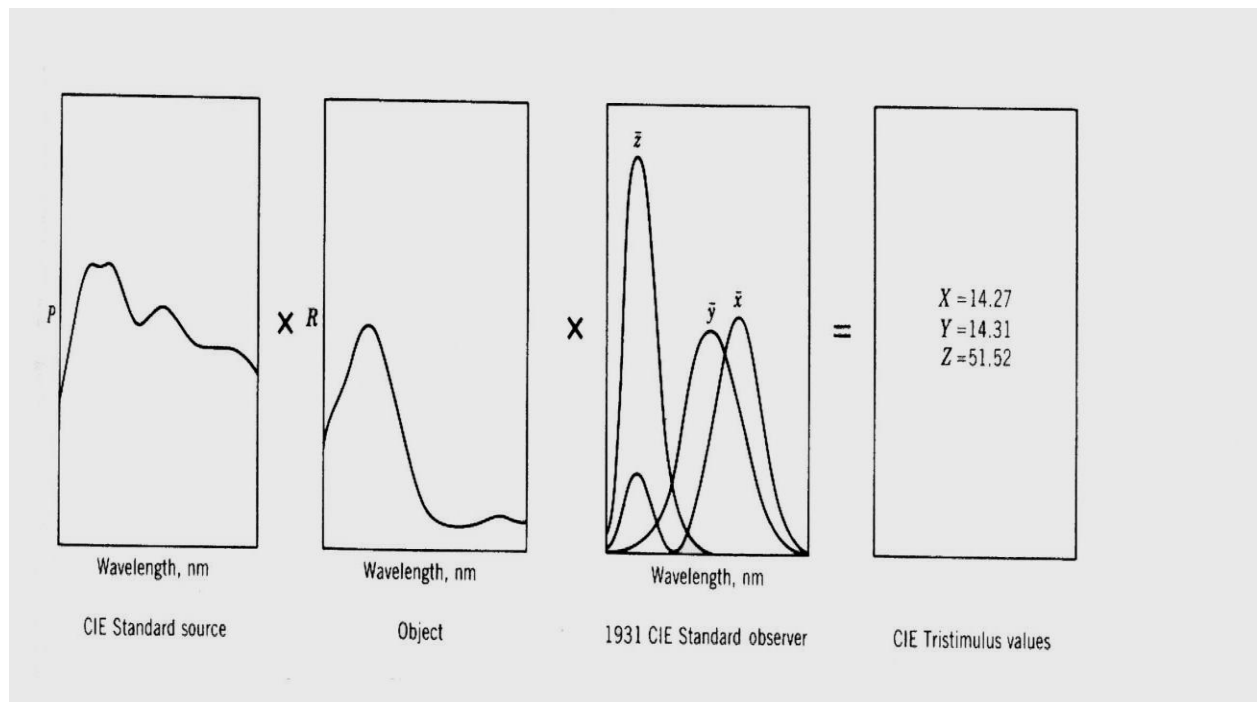
Η CIE ορίζει ως βασικό τμήμα του οργάνου μέτρησης του χρώματος το χρωματόμετρο. Ένα χρωματόμετρο μετρά το ποσοστό του ανακλώμενου φωτός στην επιφάνεια του δείγματος σε 3 διαφορετικά και συγκεκριμένα μήκη κύματος. Κάθε ένα από τα βασικά χρώματα:

- κόκκινο (700 nm),
- πράσινο (556 nm),
- μπλέ (436 nm)

,έχει τη δική του φασματική κατανομή και οι τιμές ανάκλασης τους για δοθέν δείγμα δύναται να υπολογιστούν από την πλήρη φασματοφωτομετρική καμπύλη. (Ρεπούσκου 2001).

Οι τιμές αυτές ονομάζονται τριχρωματικοί συντελεστές και συμβολίζονται αντίστοιχα με X , Y , Z .

Οι τριχρωματικοί συντελεστές ενός χρώματος όπως ορίζονται από τη CIE προκύπτουν από τον πολλαπλασιασμό της σχετικής δύναμης P ενός προτύπου της CIE, της ανάκλασης R του αντικειμένου και των συναρτήσεων του πρότυπου παρατηρητή. Τα αποτελέσματα αθροίζονται για όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος, δίνοντας τελικά τους τριχρωματικούς συντελεστές.



Εικόνα 4.4: Οι CIE Τριχρωματικές τιμές X, Y, Z .

Ο τριχρωματικός συντελεστής Y είναι σταθερός και ο πρότυπος παρατηρητής ανταποκρίνεται με τον ίδιο τρόπο, όπως το μάτι θα ανταποκρίνονταν σε φωτεινότητα χρώματος, ανεξαρτήτως από την χροιά και την απόχρωση του κάθε χρώματος. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως έχει.

Εκτός όμως από τους τριχρωματικούς συντελεστές, για την περιγραφή του χρώματος, η CIE έχει ορίσει και μία πιο πλήρη σειρά παραμέτρων. Αυτές καθορίζουν το σύστημα CIELAB και η περιγραφή τους κρίνεται σκόπιμη καθώς αποτελούν τις βασικότερες παραμέτρους που υπολογίστηκαν με βάση τα αποτελέσματα του πειραματικού σκέλους της παρούσης εργασίας.

- Ο δείκτης L^* (lightness) (εικόνα 4.5) που αντιπροσωπεύει τη λεγόμενη φωτεινότητα σε μία κλίμακα που ορίζεται από το 0 (μαύρο) έως το 100 (τέλειο λευκό) προκύπτει από τον εξής τύπο:

$$L = 116 \left(Y/Y_n \right)^{1/3} - 16. \text{ (Equations for CIE 1976).}$$

Όπου Y είναι η τιμή για το πράσινο φίλτρο, όπως προσδιορίστηκε από το φασματοφωτόμετρο, και Y_n η αντίστοιχη τιμή για το τέλειο λευκό.

- Ο δείκτης a^* αντιπροσωπεύει τη διαφορά μεταξύ του πράσινου ($-a^*$) και κόκκινου ($+a^*$) προκύπτει από τον εξής τύπο:

$$a^* = 500 \left[\left(X/X_n \right)^{1/3} - \left(Y/Y_n \right)^{1/3} \right]$$

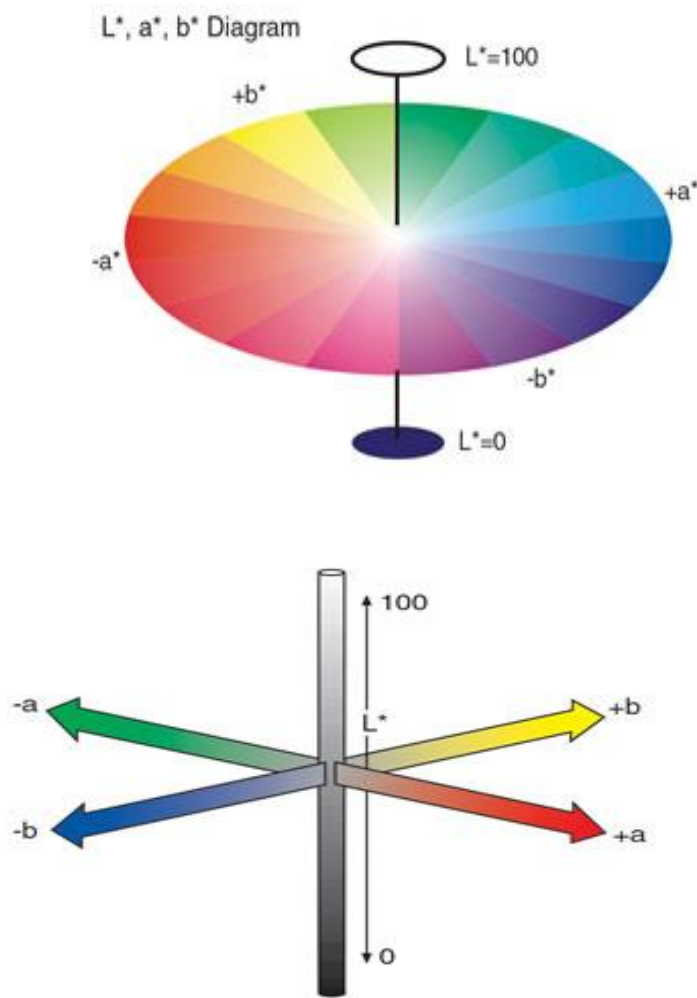
Όπου X είναι η τιμή για το κόκκινο φίλτρο, όπως προσδιορίστηκε από το φασματοφωτόμετρο, και X_n η αντίστοιχη τιμή για το τέλειο λευκό.

- Όσον αφορά στον δείκτη b^* , αυτός ορίζει το βαθμό του κίτρινου όταν η τιμή του έχει θετικό πρόσημο και το βαθμό του κυανού όταν έχει αρνητικό πρόσημο. Η τιμή του προκύπτει από την εξής σχέση:

$$b^* = 200 \left[\left(Y/Y_n \right)^{1/3} - \left(Z/Z_n \right)^{1/3} \right]$$

Όπου Z είναι η τιμή για το μπλέ φίλτρο, όπως προσδιορίστηκε από το φασματοφωτόμετρο, και Z_n η αντίστοιχη τιμή για το τέλειο λευκό. Οι τιμές X_n , Y_n , Z_n που αναφέρονται τέλειο λευκό είναι 109,83, 83 και 35,55 αντίστοιχα

Οι δείκτες CIELAB υπολογίζονται βάσει των ενδείξεων του κόκκινου, πράσινου και μπλέ φίλτρου του χρωματομέτρου. (Μακρή 2003).



Εικόνα 4.5 : Το σύστημα CIELAB για την περιγραφή του χρώματος και η φυσική σημασία των παραμέτρων L^* , a^* , b^* στον τρισδιάστατο χρωματικό χώρο. (http://www.deltacolours.com/color_theory.htm).

Τέλος, μια ακόμη παράμετρος, που περιγράφεται από τα βρετανικά Πρότυπα (BS 3900 : 1986) και που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία, με σκοπό την περιγραφή του χρώματος των δειγμάτων που μετρήθηκαν, είναι η ΔE^*_{ab} . Η τιμή της ΔE^*_{ab} δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}.$$

Όπου το ΔL^* συμβολίζει τη διαφορά της λευκότητας του χρώματος του προς εξέταση δείγματος από το τέλειο λευκό, το Δa^* συμβολίζει τη διαφορά του δείκτη a^* του δείγματος από τον αντίστοιχο του τέλειου λευκού και, κατ'αναλογία με τον δείκτη Δa^* , ο δείκτης Δb^* αντιπροσωπεύει τη διαφορά του δείκτη b^* του δείγματος με τον αντίστοιχο του τέλειου λευκού.

Με αυτές τις συντεταγμένες η θέση οποιουδήποτε χρώματος μπορεί να καθοριστεί ως θέση στην εικόνα 4.5.

Η συγκεκριμένη παράμετρος ορίζει τη διαφορά μεταξύ του δείγματος και του τέλειου λευκού για το οποίο ισχύουν:

$$\blacktriangle L^* = 100$$

$$\blacktriangle a^* = 0 \text{ και}$$

$$\blacktriangle b^* = 0$$

Τέλος, σημειώνεται, πως συχνά περιγράφονται δύο άλλες παράμετροι χρώματος ο δείκτης λευκότητας (Whiteness Index ή W.I) και ο δείκτης κιτρινισμού (Yellowness index ή Y.I). Οι τιμές τους δίδονται από τις ακόλουθες σχέσεις : $W.I. = (4 \times \text{blue filter}) - (3 \times \text{green filter})$ και $Y.I. = (128X - 106Z)/Y$ όπου X,Y,Z είναι οι τριχρωματικοί συντελεστές.

4.6 ΛΕΥΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

Η μέτρηση των παραμέτρων χρώματος κάθε δείγματος γίνεται με βάση ορισμένα πρότυπα. Τα πρότυπα αυτά ποικίλουν αναλόγως με τη φύση του προς εξέταση δείγματος. Πάντως, είναι κοινώς αποδεκτό, πως για περισσότερο ακριβή αποτελέσματα θα πρέπει το χρώμα των προτύπων να ομοιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο με εκείνο του δείγματος. (Ρεπούσκου 2001).

Προτεινόμενα πρότυπα είναι τα MgO , BaSO_4 , MgCO_3 , ο βιτρολίτης καθώς και άλλα ευφραλωμένα λευκά πλακίδια. Μάλιστα, στη βιομηχανία χρωμάτων και σύμφωνα με τις προδιαγραφές BS 3900 : Part D9 (1986), το πιο δημοφιλές πρότυπο θεωρείται το BaSO_4 , παρόλο που με το πέρασμα του χρόνου γίνεται κίτρινο και γκρίζο.

Παρόμοια προβλήματα εμφανίζουν και τα MgO , MgCO_3 .

Τη λύση έδωσε η CIE με τον ορισμό του τέλειου διαχυτικού λευκού ενός θεωρητικού υλικού το οποίο θεωρείται ως το τέλειο λευκό υλικό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα χρωματομέτρα και φασματοφωτόμετρα θα βαθμονομηθούν ώστε η μέτρηση να ληφθεί σε σχέση με το τέλειο λευκό. Η βαθμονόμηση, όπως και στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, γίνεται με τη χρήση ενός κεραμικού πλακιδίου βαθμονομημένου από εξουσιοδοτημένο εργαστήριο.(Clarke ,1969). Οι τριχρωματικές τιμές X, Y, Z για το πλακίδιο, όπως αυτές προσδιορίστηκαν, είναι $X = 96,66$, $Y = 88,01$ και $Z = 30,66$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 :

ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ –ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μετρήσεις χρώματος με το σύστημα CIELAB χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία για τον έλεγχο του χρώματος των διαφόρων προϊόντων. Με γνώμονα τα παραπάνω, το χρώμα των παρασκευασθέντων δειγμάτων μετράται, βάσει του συστήματος CIELAB, και εν συνεχεία μπορεί να συγκριθεί με τα πρότυπα της βιομηχανίας. Σε μία τέτοια διαδικασία οι χρωματικές διαφορές ενός δείγματος παραγωγής προς ένα συγκεκριμένο πρότυπο σημειώνονται και συγκρίνονται με τις απαιτήσεις αποδοχής του εκάστοτε αγοραστή.

Οι αντοχές ή αλλιώς τα όρια αποδεκτικότητας ορίζονται μεταξύ προμηθευτού και αγοραστή, βάσει εμπειρίας και εμπορικών παραγόντων. Σε πολλές περιπτώσεις, είναι αρκετά χρήσιμη η ύπαρξη προτύπων που θα συνδιάζουν παραμέτρους χαρακτηριστικών (π.χ. περιεκτικότητα) με παραμέτρους ποιότητας (π.χ. χρώμα) και θα αποτελούν ένα είδος "οδηγού" για τον κατασκευαστή.

Σε αυτό το πνεύμα κινήθηκε και το αντικείμενο της παρούσης εργασίας που δεν είναι άλλο από την προσπάθεια διευκόλυνσης του ποιοτικού ελέγχου του χρώματος των ανθρακικών ενώσεων από τη βιομηχανία .

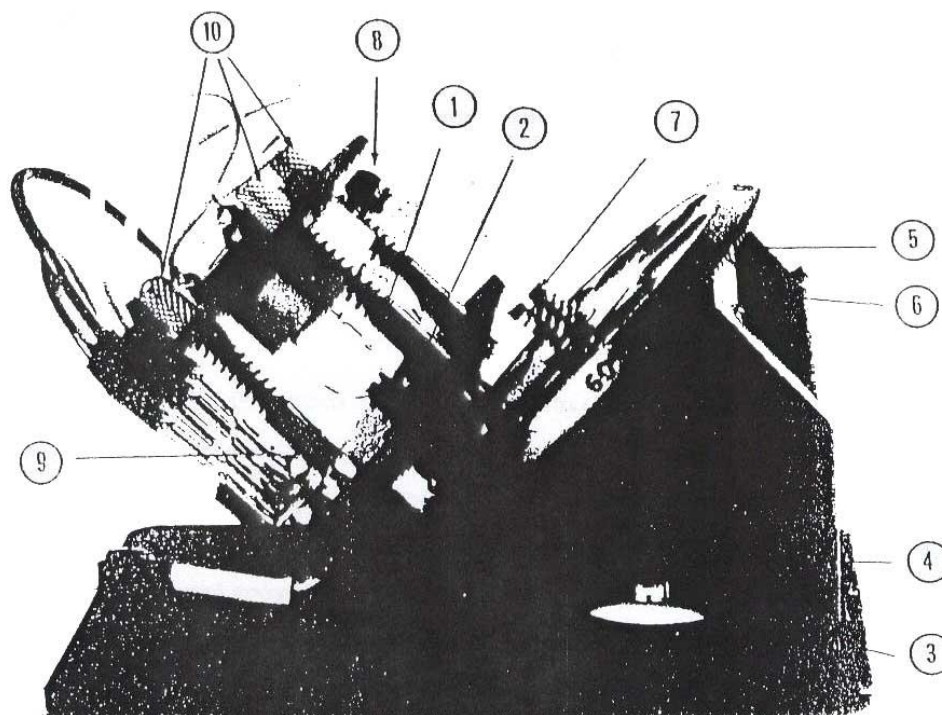
5.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός της μεθόδου είναι, μεταξύ άλλων, η επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ακρίβειας και πιστότητας. Προς αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει η

απαρέγκλιτη χρήση κοινής μεθόδου μέτρησης για όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις του χρώματος είναι ένα "abridged" φασματοφωτόμετρο ανάκλασης τύπου Evans Electroselenium Limited (EEL) της εταιρείας Diffusion Systems και οι μετρήσεις ελήφθησαν στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πρόκειται για φασματοφωτόμετρο ανάκλασης απλής δέσμης με γεωμετρία $45^{\circ}/0^{\circ}$. Πηγή φωτός του οργάνου είναι ένας λαμπτήρας πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου σε θερμοκρασία 2848 °K, η οποία αναφέρεται στο σύστημα CIE ως πηγή A. Η διάταξη συνοδεύεται από ένα δίσκο εννέα φίλτρων, που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος 426, 470, 490, 520, 550, 580, 600, 660 και 684nm. Επιπροσθέτως, ένας άλλος δίσκος φίλτρων περιέχει τα τριχρωματικά φίλτρα X, Y, Z, και έτσι το όργανο λειτουργεί ως χρωματόμετρο. (Ρεπούσκου, 2001).

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου, στην οποία βασίστηκε η μέτρηση καθενός από τα δείγματα, μπορεί να γίνει κατανοητή με τη βοήθεια του γενικού σχεδιαγράμματος του φασματοφωτομέτρου που φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα: (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1: Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης EEL Model 99.

- Από το σημείο 1 που αντιστοιχεί στο λαμπτήρα προβάλλεται φώς μέσω των φακών (σημείο 2) και διαμέσου του ανοίγματος (3) προσπίπτει στο δείγμα με γωνία περίπου 45° . Το ανακλώμενο φώς συλλέγεται από ένα φωτοκύτταρο (4) το οποίο είναι τοποθετημένο κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος, και τέλος, τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ένα εξωτερικό γαλβανόμετρο.

Το φασματοφωτόμετρο EEL, συνοδεύονταν από ένα λευκό πρότυπο MgCO_3 με τιμή ανάκλασης 100 % σε όλα τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στα 9 φίλτρα. Προκειμένου όμως τα αποτελέσματα να είναι πιο ακριβή, χρησιμοποιήθηκε ένα εφυαλωμένο λευκό κεραμικό πλακίδιο, το οποίο και βαθμονομήθηκε σε σχέση με το τέλει διαχυτικό λευκό, από την British Ceram Ltd. Οι τριχρωματικές τιμές του λευκού πλακιδίου, που χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο είναι οι ακόλουθες: (Πίνακας 5.1)

<i>Τριχρωματικές τιμές</i>	<i>Ανάκλαση %</i>
X	96,66
Y	88,01
Z	30,66

Πίνακας 5.1 : % Ανάκλαση των τριχρωματικών τιμών X, Y, X.

Κάθε φορά που παραγματοποιούνταν εκ νέου μέτρηση προηγούνταν εγκατάσταση του οργάνου η οποία περιελάμβανε:

- ▲ Σύνδεση του γαλβανομέτρου στο ρεύμα .
- ▲ Τοποθέτηση του διακόπτη ευαισθησίας του γαλβανομέτρου αριστερόστροφα, και κατόπιν άνοιγμά του και ρύθμιση, ώστε η ένδειξη να είναι μηδέν.
- ▲ Σύνδεση της κεφαλής του φασματοφωτομέτρου ανάκλασης με το γαλβανόμετρο.

Σημειώνεται, πως μετά το πέρας της διαδικασίας σύνδεσης του οργάνου και μέχρι τη λήψη της πρώτης μέτρησης μεσολαβούσε ένα χρονικό διάστημα 30 min για σταθεροποίηση της τάσης.

Με βάση τα παραπάνω, και εφόσον η τάση είχε σταθεροποιηθεί, μπορούσε να ληφθεί μέτρηση. Έτσι, αν για παράδειγμα μετρούνταν η παράμετρος Y το όργανο ρυθμιζόνταν στην αντίστοιχη πρότυπη τιμή (88,01) - πάνω στο λευκό πρότυπο πλακίδιο- και εν συνεχεία τοποθετούνταν προσεκτικά στην υπό εξέταση επιφάνεια. Η τιμή από την ένδειξη του γαλβανομέτρου καταγράφονταν. Για λόγους ακρίβειας η διαδικασία της μέτρησης λάμβανε χώρα 3 φορές και λαμβάνονταν ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Σημειώνεται επίσης, πως κάθε φορά, τόσο το σημείο του οργάνου που έρχονταν σε επαφή με το δείγμα, όσο και το πρότυπο πλακίδιο καθαρίζονταν επιμελώς από υπολείμματα υλικού, που ενδεχομένως είχαν απομείνει και, που θα επηρέαζαν την ακρίβεια της εκάστοτε ληφθείσης μέτρησης.

Γιά όλα τα δείγματα λήφθηκαν μετρήσεις των τριχρωματικών τιμών X , Y, Z . Σε ορισμένα από αυτά όμως, έγιναν μετρήσεις και στο δίσκο των εννέα φίλτρων οπότε,

στην περίπτωση αυτή έπρεπε να γίνει αλλαγή του δίσκου των φίλτρων. Η αλλαγή αυτή περιελάμβανε :

▲ Αφαίρεση του πάνω καλύμματος του οργάνου, το οποίο και συγκρατείται από μία βίδα χρωμίου σε κάθε πλευρά .

▲ Πλήρη πίεση του άξονα με το ελατήριο (7) και αφαίρεση του δίσκου ,τραβώντας τον προς τα πάνω.

▲ Τοποθέτηση του άλλου δίσκου και τέλος, επανατοποθέτηση του καλύμματος του οργάνου.

Οι τιμές ανάκλασης, (Πίνακας 5.2), του λευκού πρότυπου πλακιδίου, που αντιστοιχούν στο δίσκο των εννέα φίλτρων είναι, σύμφωνα με τη βαθμονόμηση από την British Ceram ltd :

Πίνακας 5.2 : Τιμές ανάκλασης –Μήκη κύματος

<i>Μήκος κύματος (nm)</i>	<i>Ανάκλαση</i>
426	84,78
470	86,66
490	87,23
520	87,83
550	88,09
580	87,98
600	88,15
660	88,11
684	88,47

5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.3.1 . ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΑΚΡΑΙΩΝ ΜΕΛΩΝ

5.3.1.1 ΛΙΓΝΙΤΗΣ

Στον πίνακα 5.3 παρατίθενται οι τιμές X, Y, Z, καθώς και οι αντίστοιχες μετρήσεις από τον δίσκο των 9 φίλτρων για το λιγνίτη, σύμφωνα με το σύστημα CIELAB. Από την πρώτη ύλη παρασκευάστηκαν 5 δείγματα, ώστε να προσδιοριστεί η ομοιογένεια του υλικού.

Πίνακας 5.3:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΛΙΓΝΙΤΗ:

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ 1 ^ο	ΔΕΙΓΜΑ 2 ^ο	ΔΕΙΓΜΑ 3 ^ο	ΔΕΙΓΜΑ 4 ^ο	ΔΕΙΓΜΑ 5 ^ο	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΤΥΠ.ΑΠΟΚΛΙΣΗ
x	3.2	3.23	3.03	3.2	3.13	3.16	0.08
y	2.64	2.73	2.7	2.9	2.67	2.73	0.10
z	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0
/601	2.27	2.27	2.1	2.3	2.3	2.25	0.08
/602	2.4	2.4	2.57	2.4	2.43	2.44	0.07
/603	2.5	2.53	2.7	2.53	2.63	2.58	0.08
/604	2.67	2.73	2.9	2.67	2.73	2.74	0.09
/605	2.7	2.6	2.8	2.73	2.57	2.68	0.09
/606	2.9	2.9	2.9	2.9	2.8	2.88	0.04
/607	3.27	3.23	3.2	3.2	3.27	3.23	0.03
/608	4.1	4.13	4.27	4.2	4.17	4.17	0.06
/609	4.53	4.57	4.67	4.6	4.57	4.59	0.05

Παρατηρούμε, πως οι ληφθήσες μετρήσεις δίνουν αντίστοιχες τιμές που δέν μεταβάλλονται αισθητά μεταξύ των 5 διαφορετικών δειγμάτων που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα η φωτεινότητα (Y), λαμβάνει τιμές από 2,64 έως 2,9 με μέση τιμή 2.73. Όσον αφορά στις τιμές των παραμέτρων που μετρήθηκαν με τη χρήση του δίσκου των 9 φίλτρων, ξεκινούν από 2,248 (μέσος όρος 5 δειγμάτων) για μήκος κύματος 426nm, και βαίνουν αυξανόμενες έως την τιμή 4,588 (μέσος όρος 5 δειγμάτων) για μήκος κύματος 684 nm.

5.3.1.2 ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ

Έν συνεχεία, (Πίνακας 5.4) παραθέτουμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα των παραμέτρων χρώματος για 3 δείγματα ασβεστολίθου που εξετάστηκαν. Στα δείγματα αυτά μετρήθηκαν οι τριχρωματικές τιμές X, Y, Z.

Πίνακας 5.4 :

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ:

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ 1 ^ο	ΔΕΙΓΜΑ 2 ^ο	ΔΕΙΓΜΑ 3 ^ο	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛΙΣΗ
x	103.17	103.37	103.24	103.26	0.10
y	93.37	93.5	93.4	93.42	0.07
z	32	32.1	32	32.03	0.06

Παρατηρούμε, πως προκειμένου για εξεταζόμενα δείγματα ασβεστολίθου, η φωτεινότητα είναι φυσικά, όπως αναμένονταν, υψηλή και η τιμή της –για τα 3 αυτά δείγματα -κυμαίνεται από 93,37 έως 93,5.

5.3.2 ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ-ΛΙΓΝΙΤΗ

Στο σημείο αυτό, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους χρώματος, προκειμένου για δείγματα μιγμάτων ασβεστίτη-λιγνίτη. **Η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα κυμαίνεται από 0,1% έως και 1% .Θα πρέπει να τονιστεί πως περιεχόμενο 2% σε λιγνίτη, βάση των χημικών αναλύσεων, αντιστοιχεί σε ποσοστό 1% για τον οργανικό άνθρακα.** Σημειώνεται, πως χάριν

ευκολίας στην παρουσίαση των τιμών των παραμέτρων του χρώματος, χωρίσαμε τα δείγματα των μειγμάτων σε 3 ομάδες αναλόγως με την περιεκτικότητα των σε λιγνίτη.

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ
–ΛΙΓΝΙΤΗ**

Πίνακας 5.5:

ΟΜΑΔΑ Α: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΑΠΟ 0,1% -0,5 %

Παράμετροι χρώματος	0,1 % Λιγνίτης	0,2 % Λιγνίτης	0,3 % Λιγνίτης	0,4 % Λιγνίτης	0,5 % Λιγνίτης
X	97.03	93.4	90.6	88.6	85.97
Y	87.8	84.97	82.37	80.47	77.97
Z	30.5	29.6	28.5	28.17	27.47
/601			78.77		
/602			80.07		
/603			80.47		
/604			80.67		
/605			81.6		
/606			81.87		
/607			82.27		
/608			83.07		
/609			83.67		

Παρατηρούμε, αυξανόμενου του ποσοστού του λιγνίτη (από 0,1% -0,5 %) η λευκότητα των δειγμάτων ελαττώνεται. Συγκεκριμένα, οι τιμές της παραμέτρου Y κυμαίνονται από 88,5 -77,97, ενώ το ίδιο συμβαίνει και για τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Πίνακας 5.6:

ΟΜΑΔΑ Β: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΑΠΟ 0,6%-1%

Παράμετροι χρώματος	0,6% Λιγνίτης	0,7 % Λιγνίτης	0,8% Λιγνίτης	0,9 % Λιγνίτης	1 % Λιγνίτης
X	84.03	82	80.57	78.9	76.5
Y	76.2	74	72.8	71.4	70.2
Z	26.6	26.07	25.57	25.1	24.67
/601	73.87				67.83
/602	74.93				69.2
/603	74.8				69.37
/604	75.47				69.6
/605	76				69.6
/606	76.23				69.8
/607	76.7				70.43
/608	77.3				71.07
/609	77.9				72

Ομοίως, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε λιγνίτη (0,6% -1 %) η παράμετρος (Y) βαίνει μειούμενη: 76,2-69,1. Το ίδιο παρατηρείται και για τις παραμέτρους X και Z.

Πίνακας 5.7 :

ΟΜΑΔΑ Γ: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΑΠΟ 1,25%-2,0%

Παράμετροι χρώματος	1,25% Λιγνίτης	1,5 % Λιγνίτης	1,75% Λιγνίτης	2,0 % Λιγνίτης
X	74.2	70.97	69.1	67.65
Y	66.87	63.87	62.17	60.8
Z	22.47	21.3	20.37	19.4

Παρατηρούμε γενικά, πως, αυξανόμενου του ποσοστού του λιγνίτη στα δείγματα, οι τριχρωματικές τιμές βαίνουν μειούμενες. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της λευκότητας (Y) ξεκινά από 88,5 στο δείγμα περιεκτικότητας 0,1% σε λιγνίτη και φτάνει μέχρι 60,8 στο δείγμα περιεκτικότητας 2 % σε λιγνίτη. Παρόμοια είναι και η τάση που παρουσιάζουν και οι υπόλοιπες παράμετροι.

5.3.3 ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ – ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων συνεχίζεται με τα δείγματα των μιγμάτων ασβεστίτη-σιδηρομεταλλεύματος. Κατ'αναλογία με τα δείγματα ασβεστίτη –λιγνίτη, η περιεκτικότητα του σιδηρομεταλλεύματος κυμαίνεται από 0,1% έως 2%.Θα πρέπει να τονιστεί,ότι το περιεχόμενο 2% σε σιδηρομετάλλευμα, βάση των χημικών αναλύσεων αντιστοιχεί σε ποσοστό 1% Fe_2O_3 . Επίσης, χάριν ευκολίας της παρουσίασης των τιμών των παραμέτρων, τα δείγματα χωρίστηκαν σε ομάδες, ανάλογα με την περιεκτικότητα των σε σιδηρομετάλλευμα .

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ –ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Πίνακας 5.8:

ΟΜΑΔΑ Α: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 0,1% -0,5 %

Παράμετροι χρώματος	0,1 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,2 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,3 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,4 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,5 % Fe-Ni μετάλλευμα
X	100.73	98.53	95.27	94.37	93.27
Y	90.8	87.95	85.27	84.3	83.27
Z	30.97	29.8	28.7	28.2	27.6
/601			78.7		
/602			80.7		
/603			81.1		
/604			82.5		
/605			84.4		

/606			86.5		
/607			88.47		
/608			89.87		
/609			90.5		

Παρατηρούμε, πως και στην περίπτωση των δειγμάτων ασβεστίτη-σιδηρομεταλλευματος, οι παράμετροι χρώματος μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε σιδηρομετάλλευμα και επομένως σε αιματίτη. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές της λευκότητας κυμαίνονται από 90,8 -83,23.

Πίνακας 5.9 :

ΟΜΑΔΑ Β: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 0,6%-1%

Παράμετροι χρώματος	0,6% Fe-Ni μετάλλευμα	0,7 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,8% Fe-Ni μετάλλευμα	0,9 % Fe-Ni μετάλλευμα	1% Fe-Ni μετάλλευμα
X	92.4	91.1	90.8	89.63	88.57
Y	82.27	81.17	80.5	79.3	78.33
Z	27.2	26.3	26.3	25.9	25.5
/601	74.87				69.83
/602	75.87				71.6
/603	76.43				72.5
/604	77.9				73.5
/605	80.37				77.23
/606	83.27				81.06
/607	85.7				84.2
/608	87.87				87.07
/609	88.8				87.9

Η τάση μείωσης της λευκότητας εξακολουθεί να υφίσταται. Οι τιμές της παραμέτρου Y κυμαίνονται από 82,23 (0,6% Fe-Ni μέταλλευμα) έως 78,33 (1% Fe-Ni μέταλλευμα).

Πίνακας 5.10 :

ΟΜΑΔΑ Γ: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μέταλλευμα ΑΠΟ 1,1%-1,5%

Παράμετροι χρώματος	1,1% Fe-Ni μέταλλευμα	1,2 % Fe-Ni μέταλλευμα	1,3% Fe-Ni μέταλλευμα	1,4 % Fe-Ni μέταλλευμα	1,5% Fe-Ni μέταλλευμα
X	87.37	86.4	86	84.8	84.1
Y	77.2	76.77	75.6	74.6	73.6
Z	24.93	24.63	24.3	23.9	23.47
/601			66.57		
/602			68.37		
/603			69.27		
/604			70.67		
/605			74.17		
/606			78.1		
/607			81.57		
/608			84.23		
/609			85.27		

Όμοια, οι τιμές της λευκότητας βαίνουν μειούμενες: Από 77,27 (1,1 % Fe-Ni μέταλλευμα) έως 73,6 (1,5 % Fe-Ni μέταλλευμα).

Πίνακας 5.11:

ΟΜΑΔΑ Δ: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 1,6%-2,0%

Παράμετροι χρώματος	1,6% Fe-Ni μετάλλευμα	1,7 % Fe-Ni μετάλλευμα	1,8% Fe-Ni μετάλλευμα	1,9 % Fe-Ni μετάλλευμα	2,0% Fe-Ni μετάλλευμα
X	83.03	82.03	81.03	80.47	79.73
Y	72.7	71.67	70.87	70	69.2
Z	23.07	22.6	22.2	21.8	21.37
/601	63.73				
/602	65.67				
/603	66.5				
/604	67.83				
/605	71.6				
/606	75.6				
/607	78.97				
/608	81.7				
/609	82.7				

Οι τιμές της λευκότητας μειώνονται ολοένα, από 72,7 (1,6% Fe-Ni μετάλλευμα) έως 69,2 (2% Fe-Ni μετάλλευμα). Παρατηρούμε, ότι σε δυαδικά μίγματα η επίδραση του οργανικού υλικού είναι πολύ πιο σημαντική στις ιδιότητες χρώματος σε σχέση με την αντίστοιχη των οξειδίων του σιδήρου. Αυτό προκύπτει από σύγκριση των τριχρωματικών τιμών και των τιμών των χρωματικών φίλτρων για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα ή οξειδίων σιδήρου.

5.3.4 ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ –ΛΙΓΝΙΤΗ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Μετά την μέτρηση των δειγμάτων από τα μίγματα ασβεστίτη –λιγνίτη και ασβεστίτη –σιδηρομεταλλεύματος προετοιμάστηκαν και μετρήθηκαν τα δείγματα του τριαδικού μίγματος των 3 συστατικών. Όπως αναφέρθηκε και στο 3^ο κεφάλαιο, η ανάλυση του τριγώνου CaCO_3 –C- Fe_2O_3 έδωσε 36 σημεία, που αντιστοιχούν σε 36 δείγματα διαφορετικών συστάσεων. Με άλλα λόγια, σε κάθε ένα από τα 36 σημεία του τριγώνου αντιστοιχήσαμε ένα δείγμα του οποίου μετρήθηκαν οι παράμετροι X,Y,Z. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.12) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις ληφθείσες μετρήσεις .

Πίνακας 5.12 :

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΤΡΙΑΔΙΚΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ

Αριθμός δείγματος	X	Y	Z
1	69	62.03	19.67
2	71.2	64.17	20.53
3	69.7	62.13	19.47
4	72.97	65.57	21.2
5	71.63	64.27	20.27
6	71.53	63.7	19.63
7	75.73	68.17	22.83
8	74.2	66.4	21.43
9	75.4	66.9	21.18
10	75.07	66.67	21.07
11	79.3	71.37	24.03

12	77.97	70.33	23.37
13	76.87	69.07	22.4
14	74.9	66.86	20.97
15	74.67	66.37	20.87
16	81.13	73.1	24.47
17	79.9	71.77	23.37
18	78.67	70.3	22.33
19	77.4	68.87	21.6
20	76.63	67.9	21
21	75.37	66.78	20
22	85.87	77.2	25.7
23	84.13	75.27	24.57
24	81.53	72.8	23.13
25	79.8	71.1	22.13
26	79.27	70.27	21.6
27	76.73	67.87	20.3
28	75.97	67.2	19.8
29	89.57	80.67	26.93
30	87.8	78.5	25.6
31	86.93	77.37	24.7
32	84.53	75.03	23.37
33	83.6	74.27	22.8
34	80.03	70.8	20.83
35	79.33	69.93	20.53
36	78.3	69.03	19.6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 :

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ-ΛΙΓΝΙΤΗ

Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, με βάση τις εξισώσεις που αναφέρονται στο κεφάλαιο 4, παράγραφος 4.5, προέκυψαν οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων L^* , a^* , b^* , ΔE^*ab .

Πίνακας 6.1:

ΟΜΑΔΑ Α: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΑΠΟ 0,1% -0,5 %

Παράμετροι χρώματος	0,1% Λιγνίτης	0,2 % Λιγνίτης	0,3% Λιγνίτης	0,4 % Λιγνίτης	0,5 % Λιγνίτης
L^*	95.37	93.87	92.74	91.89	90.77
a^*	0.05	0.13	0.23	0.38	0.60
b^*	1.98	1.28	1.68	0.95	0.55
ΔE^*ab	5.03	6.26	7.46	8.17	9.27

Την ίδια τάση με την λευκότητα (Y) εμφανίζει και η φωτεινότητα L^* , οι τιμές της οποίας κυμαίνονται από 95,37 (λιγνίτης 0,1%) έως 90, 76 (λιγνίτης 0,5 %). Οι παράμετροι a^* , b^* έχουν θετική τιμή και κυμαίνονται οι μόν a^* από 0,05 έως 0,6 ,οι δε b^* μεταξύ 1,97 και 0,55. Συνεπώς, όλα τα δείγματα έχουν ερυθρή και κίτρινη χροιά αντίστοιχα. Ακόμη, η διαφορά χρώματος των δειγμάτων από το τέλειο διαχυτικό λευκό κυμαίνεται από 5,03 έως 9,26.

Πίνακας 6.2 :

ΟΜΑΔΑ Β: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΑΠΟ 0,6%-1%

Παράμετροι χρώματος	0,6% Λιγνίτης	0,7 % Λιγνίτης	0,8% Λιγνίτης	0,9 % Λιγνίτης	1 % Λιγνίτης
L *	89.95	89.06	88.35	87.68	86.55
a*	0.62	0.73	1.15	0.91	1.18
b*	1.10	0.79	0.72	0.67	-0.25
ΔΕ*ab	10.13	10.99	11.73	12.37	13.50

Αντίστοιχα, στην περίπτωση των δειγμάτων με περιεκτικότητα σε λιγνίτη απο 0,6 % -1 % η φωτεινότητα κυμαίνεται από 89,95 έως 86,55. Οι τιμές της παραμέτρου a* είναι θετικές απο 0,61 έως 1,17 και οι τιμές της παραμέτρου b*, πλὴν εκείνης του δείγματος 1%, είναι επίσης θετικές. Γενικά,πρέπει να σημειωθεί, πως δέν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση μεταξύ της παραμέτρου b* και της περιεκτικότητας σε λιγνίτη. Όσον αφορά στην παράμετρο ΔΕ*ab βαίνει αυξανόμενη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε λιγνίτη με τιμές που κυμαίνονται από 10,12 -13,5.

Πίνακας 6.3 :

ΟΜΑΔΑ Γ: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΑΠΟ 1,25%-2,0%

Παράμετροι χρώματος	1,25% Λιγνίτης	1,5 % Λιγνίτης	1,75% Λιγνίτης	2,0 % Λιγνίτης
L*	85.44	83.90	83.00	82.27
a*	1.50	1.67	1.70	1.84
b*	3.25	3.63	4.58	5.99
ΔΕ*ab	14.99	16.59	17.68	18.80

Κάτ' αντιστοιχία με τα παραπάνω, οι τιμές της φωτεινότητας κυμαίνονται από 85,4 (1,25 % λιγνίτης) έως 82,27 (% λιγνίτης). Οι παράμετροι a* και b * έχουν θετική τιμή και κυμαίνονται οι μέν a* από 1,49 έως 1,83 οι δε b* από 3,25 έως 5,99. Έτσι, όλα τα δείγματα έχουν ερυθρή και κίτρινη χροιά αντίστοιχα. Ακόμη, η διαφορά χρώματος των δειγμάτων από το τέλειο διαχυτικό λευκό είναι μεγαλύτερη και κυμαίνεται από 14,99 -18,80.

6.2 ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ- ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Ομοίως, τα αποτελέσματα που αφορούν στα δείγματα ασβεστίτη –αιματίτη επεξεργάστηκαν βάσει των εξισώσεων που αναφέρονται στο κεφάλαιο 4, παράγραφος 4.5, ώστε προέκυψαν οι αντίστοιχες τιμές L*, a*, b*, ΔΕ*ab.

Πίνακας 6.4:

ΟΜΑΔΑ Α: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 0,1% -0,5 %

Παράμετροι χρώματος	0,1% Fe-Ni μετάλλευμα	0,2 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,3% Fe-Ni μετάλλευμα	0,4 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,5% Fe-Ni μετάλλευμα
L*	96.33	95.15	94.04	93.58	93.11
a*	1.78	2.14	2.53	3.01	3.17
b*	2.65	3.06	3.50	3.79	4.31
ΔΕ*ab	4.87	6.12	7.36	8.04	8.72

Παρατηρούμε, μείωση της φωτεινότητας (L *) καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε σιδηρομετάλλευμα. Οι τιμές της παραμέτρου L* κυμαίνονται από 96,32 (0,1 % σιδηρομετάλλευμα) έως 93,11 (0,5 % σιδηρομετάλλευμα) .Οι παράμετροι a* και b* έχουν θετική τιμή και κυμαίνονται οι μέν a* από 1,78 έως 3,16 , οι δε b* μεταξύ 2,65 και 4,31 , άρα όλα τα δείγματα έχουν ερυθρή και κίτρινη χροιά αντιστοίχως . Η διαφορά του χρώματος από το τέλειο διαχυτικό λευκό κυμαίνεται από 4,86-8,71.

Πίνακας 6.5:

ΟΜΑΔΑ Β: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 0,6%-1%

Παράμετροι χρώματος	0,6% Fe-Ni μετάλλευμα	0,7 % Fe-Ni μετάλλευμα	0,8% Fe-Ni μετάλλευμα	0,9 % Fe-Ni μετάλλευμα	1% Fe-Ni μετάλλευμα
L*	92.68	92.20	91.77	91.37	90.93
a*	3.58	3.38	3.86	4.45	4.49
b*	4.44	4.54	4.93	5.16	5.33
ΔΕ*ab	9.28	9.63	10.34	10.99	11.44

Η μείωση της φωτεινότητας συνεχίζεται καθώς αυξάνουμε την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σιδηρομετάλλευμα.

Οι τιμές της παραμέτρου (L) κυμαίνονται από 92,67 (0,6 % σιδηρομετάλλευμα) έως 90,93 (1% σιδηρομετάλλευμα).Και σε αυτή την περίπτωση οι τιμές των a* ,b* είναι θετικές και κυμαίνονται από 3,58-4,49 και 4,44-5,33 αντίστοιχα. Τέλος , η διαφορά του χρώματος των εξετασθέντων δειγμάτων από το τέλειο διαχυτικό λευκό κυμαίνεται από 9,28-11,43.

Πίνακας 6.6 :

ΟΜΑΔΑ Γ: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 1,1%-1,5%

Παράμετροι χρώματος	1,1% Fe-Ni μετάλλευμα	1,2 % Fe-Ni μετάλλευμα	1,3% Fe-Ni μετάλλευμα	1,4 % Fe-Ni μετάλλευμα	1,5% Fe-Ni μετάλλευμα
L*	90.45	90.21	89.67	89.24	88.73
a*	4.47	3.74	5.36	5.09	5.99
b*	5.67	5.92	6.02	6.24	6.42
ΔΕ*ab	11.98	12.59	13.10	13.44	14.29

Οι τιμές της φωτεινότητας ακολουθούν πτωτική τάση με την συνεχή αύξηση του ποσοστού σε σιδηρομετάλλευμα. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές της παραμέτρου (L) κυμαίνονται από 90,44 έως 88,73. Οι παράμετροι a*, b* έχουν θετικές τιμές και

κυμαίνονται οι μεν από 4,46-5,99 ,οι δε μεταξύ 5,67 και 6,42 ,άρα όλα τα δείγματα έχουν ερυθρή και κίτρινη χροιά. Τέλος, η διαφορά του χρώματος των εξετασθέντων δειγμάτων από το τέλειο διαχυτικό λευκό κυμαίνεται από 11,97 -14,29.

Πίνακας 6.7

ΟΜΑΔΑ Δ: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ Fe-Ni μετάλλευμα ΑΠΟ 1,6%-2,0%

Παράμετροι χρώματος	1,6% Fe-Ni μετάλλευμα	1,7 % Fe-Ni μετάλλευμα	1,8% Fe-Ni μετάλλευμα	1,9% Fe-Ni μετάλλευμα	2,0% Fe-Ni μετάλλευμα
L*	88.30	87.81	87.42	87.01	86.60
a*	5.90	6.19	6.01	6.74	7.11
b*	6.68	7.01	7.36	7.69	8.11
ΔΕ*ab	14.70	15.37	15.77	16.53	17.20

Καθώς το ποσοστό του σιδηρομεταλλεύματος αυξάνεται ολοένα η ελάττωση της τιμής της παραμέτρου (L) συνεχίζεται. Οι τιμές της φωτεινότητας κυμαίνονται από 88,30 (1,6 % σιδηρομετάλλευμα) έως 86,60 (2% σιδηρομετάλλευμα). Οι τιμές των παραμέτρων a* , b* είναι επίσης θετικές και κυμαίνονται από 5,89-7,11 και από 6,68-8,10 . Τέλος, η διαφορά του χρώματος των εξετασθέντων δειγμάτων από το τέλειο διαχυτικό λευκό είναι ακόμη μεγαλύτερη και κυμαίνεται από 14,70 έως 17,20 .

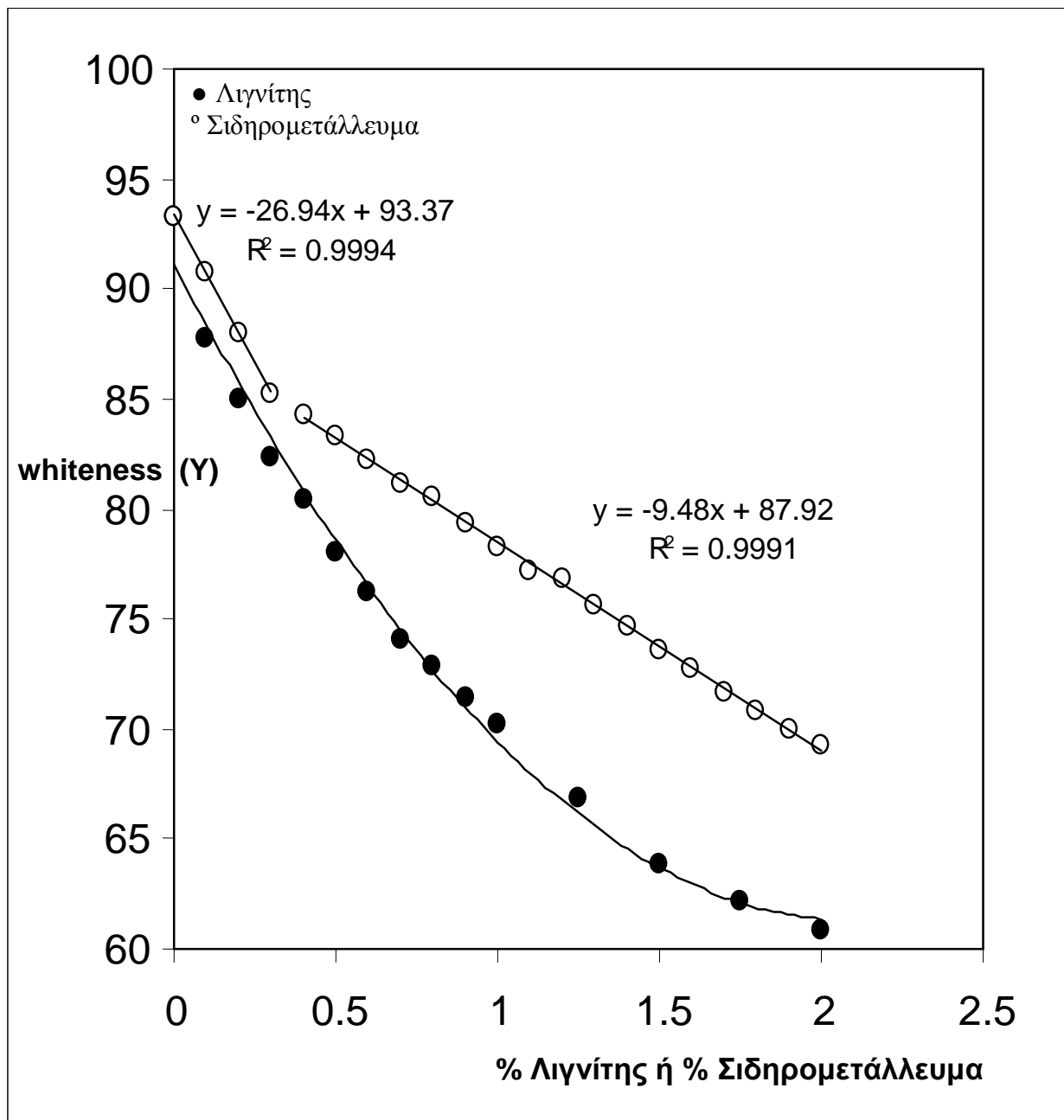
6.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΙΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ –ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ – ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Στην περίπτωση των μιγμάτων με λιγνίτη η μείωση της λευκότητας και της φωτεινότητας περιγράφεται σχεδόν τέλεια από μία πολυωνυμική εξίσωση δευτέρας τάξεως. Όσον αφορά στα μίγματα με σιδηρομετάλλευμα, η μείωση της λευκότητας και φωτεινότητας είναι γραμμική. Η μείωση είναι πίο έντονη στα μίγματα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σιδηρομετάλλευμα για να ελαττωθεί στη συνέχεια. Σε όλες τις περιπτώσεις επιτεύχθηκε μεγάλος συντελεστής συσχέτισης.

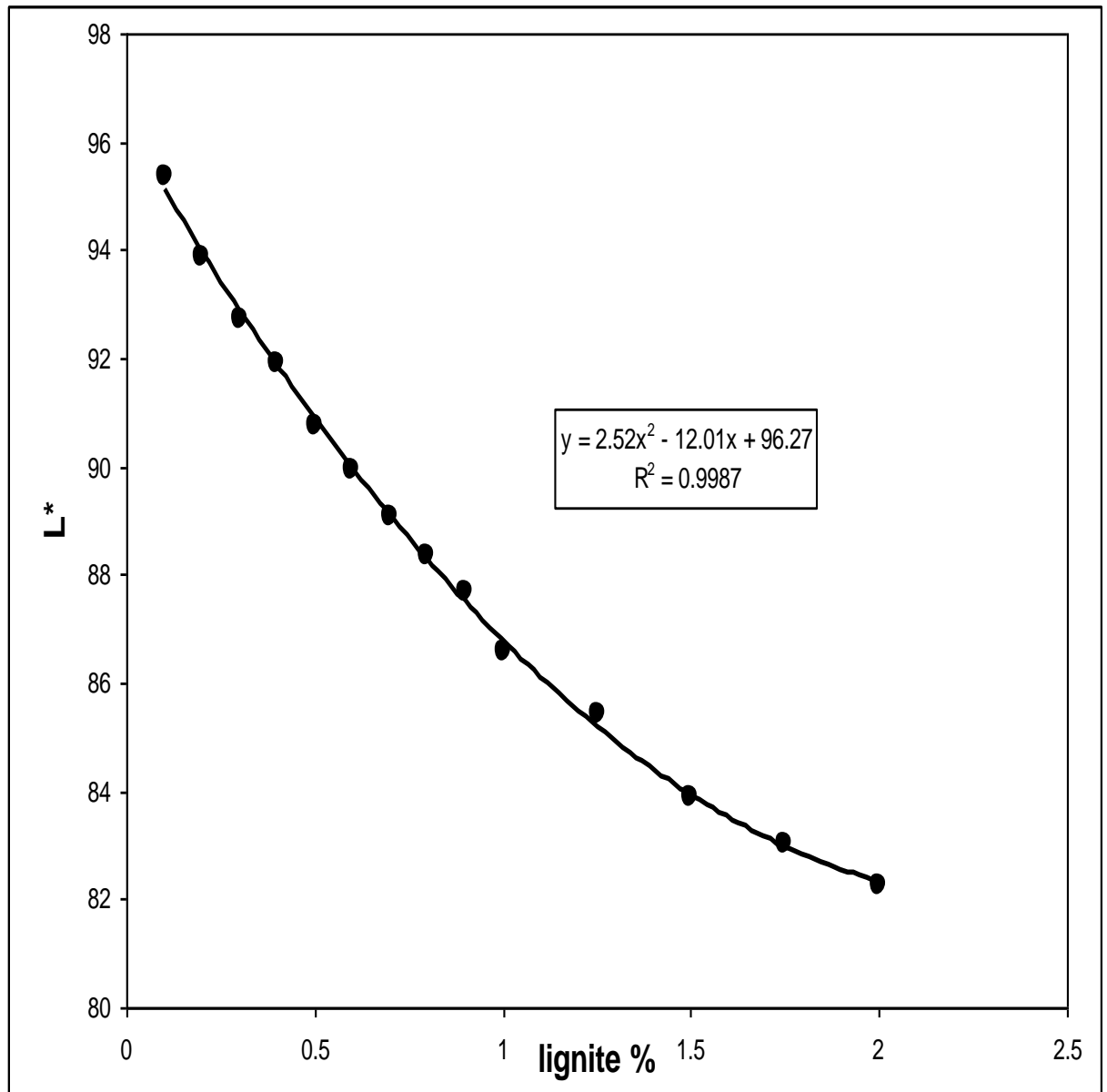
Στο σχήμα 6.1 παραθέτουμε τη γραφική παράσταση που περιγράφει τη μεταβολή της λευκότητας (Y) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε λιγνίτη (Πίνακας 6.8) των εξετασθέντων δειγμάτων και τη μεταβολή της λευκότητας (Y) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε σιδηρομετάλλευμα (Πίνακας 6.8) των αντίστοιχων δειγμάτων. Επίσης, στο σχήμα 6.2 παραθέτουμε τη μεταβολή της φωτεινότητας (L^*) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε λιγνίτη. Η παράμετρος (L^*) μειώνεται βαθμιαία με την προσθήκη λιγνίτη ακολουθώντας μια δεύτερης τάξης πολυωνυμική εξίσωση με υψηλό συντελεστή συσχέτισης.

%		%	
Σιδηρομετάλλευμα	Υ	Λιγνίτης	Υ
0	93.3	0	93.3
0.1	90.8	0.1	87.8
0.2	87.95	0.2	84.97
0.3	85.27	0.3	82.37
0.4	84.3	0.4	80.47
0.5	83.27	0.5	77.97
0.6	82.27	0.6	76.2
0.7	81.17	0.7	74
0.8	80.5	0.8	72.8
0.9	79.3	0.9	71.4
1	78.3	1	70.2
1.1	77.2	1.25	66.87
1.2	76.77	1.5	63.87
1.3	75.6	1.75	62.17
1.4	74.6	2	60.8
1.5	73.6		
1.6	72.7		
1.7	71.67		
1.8	70.87		
1.9	70		
2	69.2		

Πίνακας 6.8:Τιμές της λευκότητας (Υ) σε σχέση με την περιεκτικότητα % σε σιδηρομετάλλευμα και λιγνίτη.



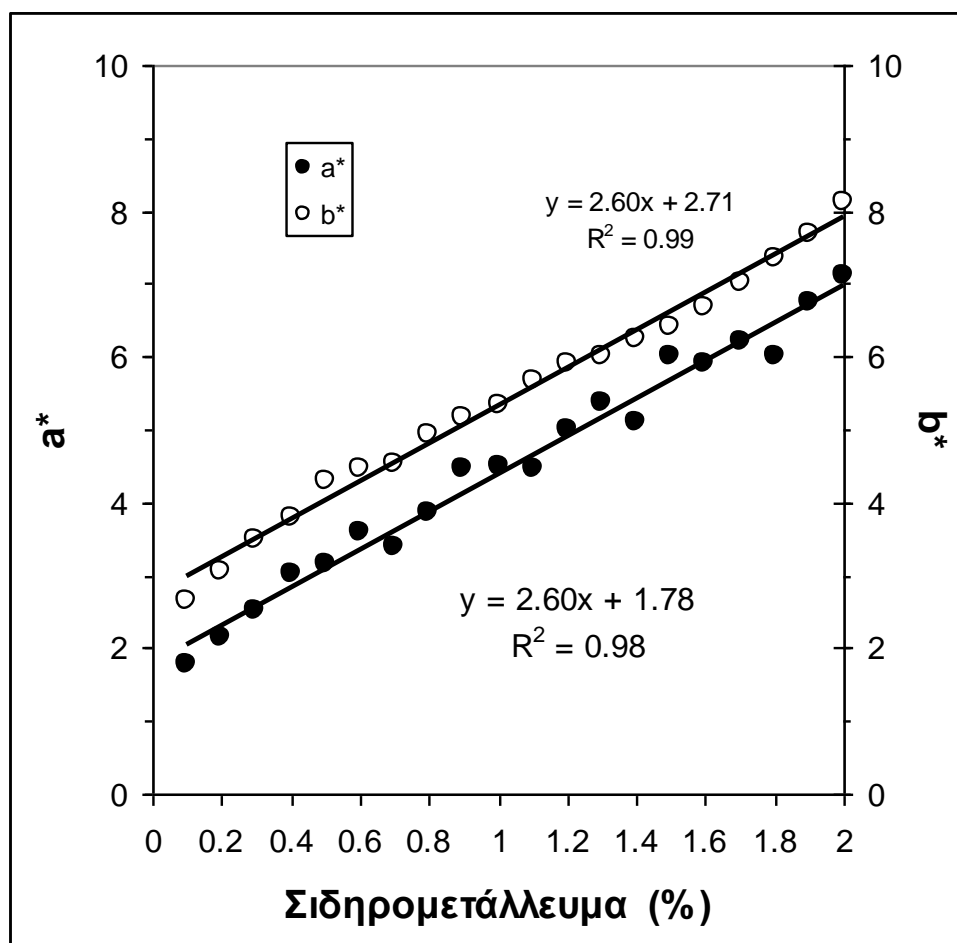
Σχήμα 6.1: Μεταβολή της λευκότητας ως προς % Λιγνίτη και % Σιδηρομετάλλευμα



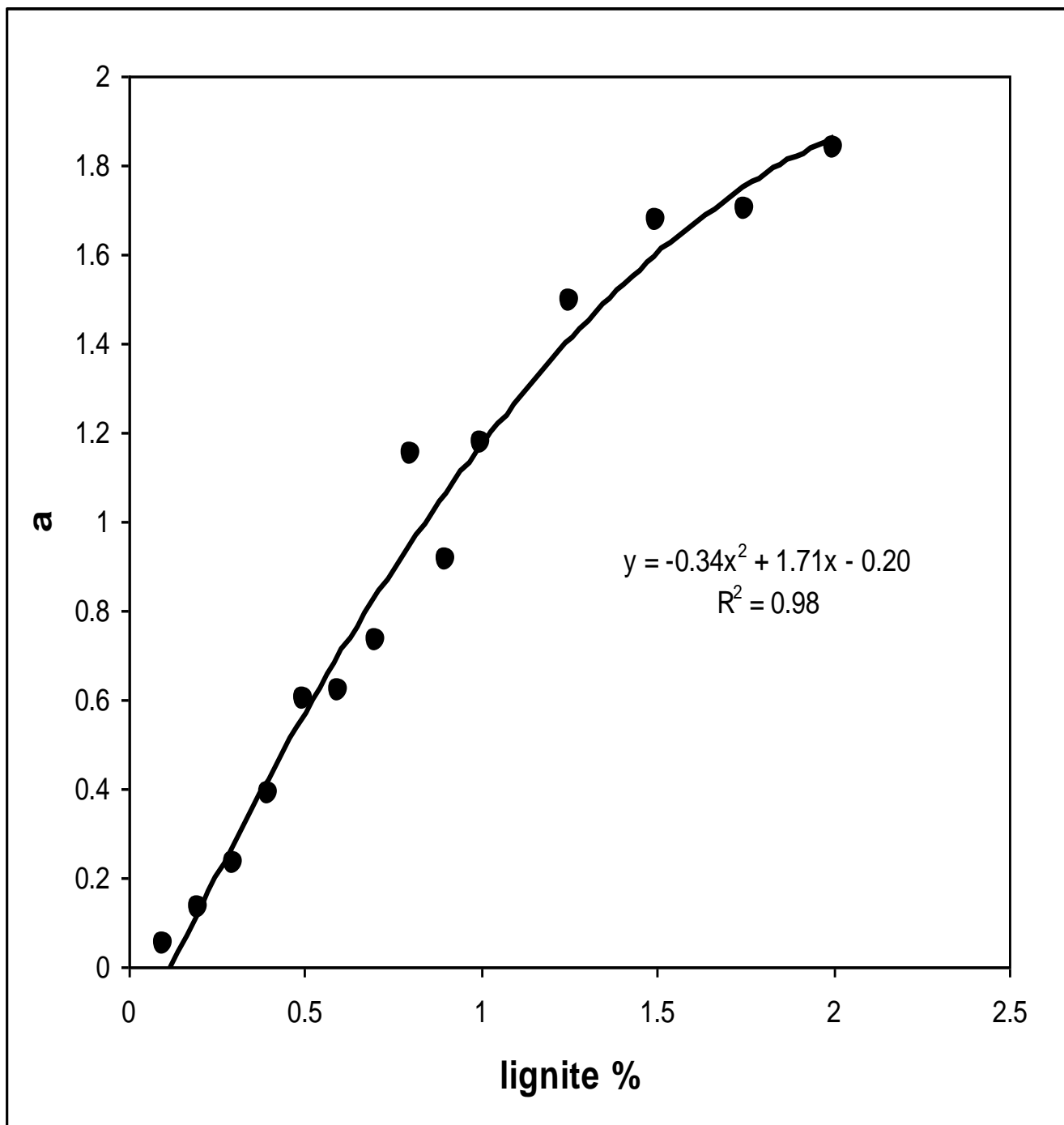
Σχήμα 6.2: Μεταβολή της φωτεινότητας (L^*) ως προς % lignite.

Παρόμοιες τάσεις παρατηρούνται και για τις παραμέτρους a^* , b^* . Όπως ήταν αναμενόμενο, τόσο η παράμετρος a^* όσο και η παράμετρος b^* αυξάνονται βαθμιαία με την αύξηση του ποσοστού του σιδηρομεταλλεύματος. (Σχήμα 6.3). Η παράμετρος

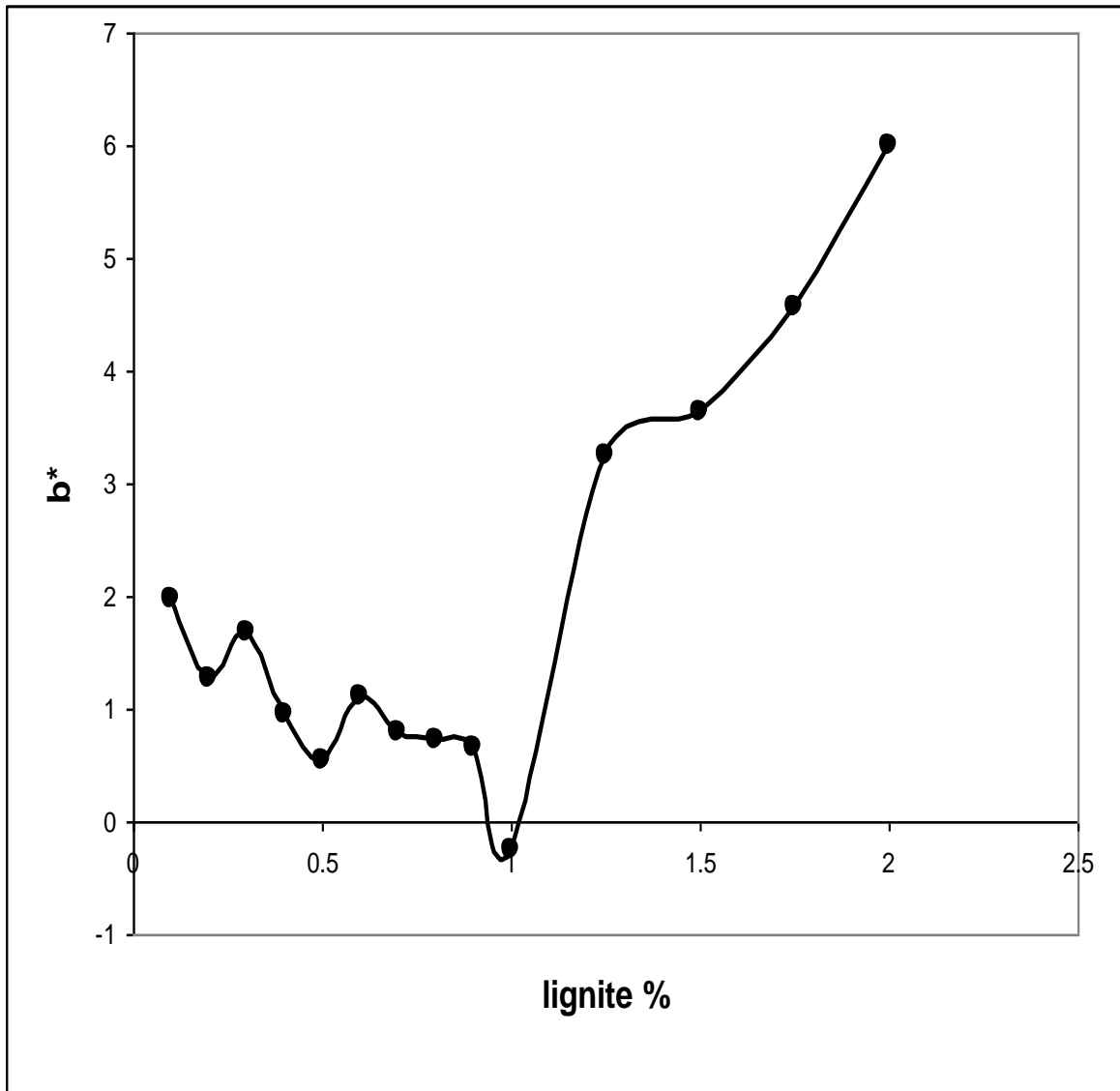
b* είναι θετική (κίτρινη χροιά) και κυμαίνεται από 2,65 -8,10. Στην περίπτωση του λιγνίτη η παράμετρος a * αυξάνεται βαθμιαία με την προσθήκη λιγνίτη ακολουθώντας μία δεύτερης τάξης πολυωνυμική τάση με υψηλό συντελεστή συσχέτισης (Σχήμα 6.4) . Αντίθετα, (σχήμα 6.5) δέν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση μεταξύ της περιεκτικότητας σε λιγνίτη και της παραμέτρου b*.



Σχήμα 6.3 :Βαθμιαία αύξηση των a* και b* με την αύξηση του ποσοστού % σιδηρομεταλλεύματος.



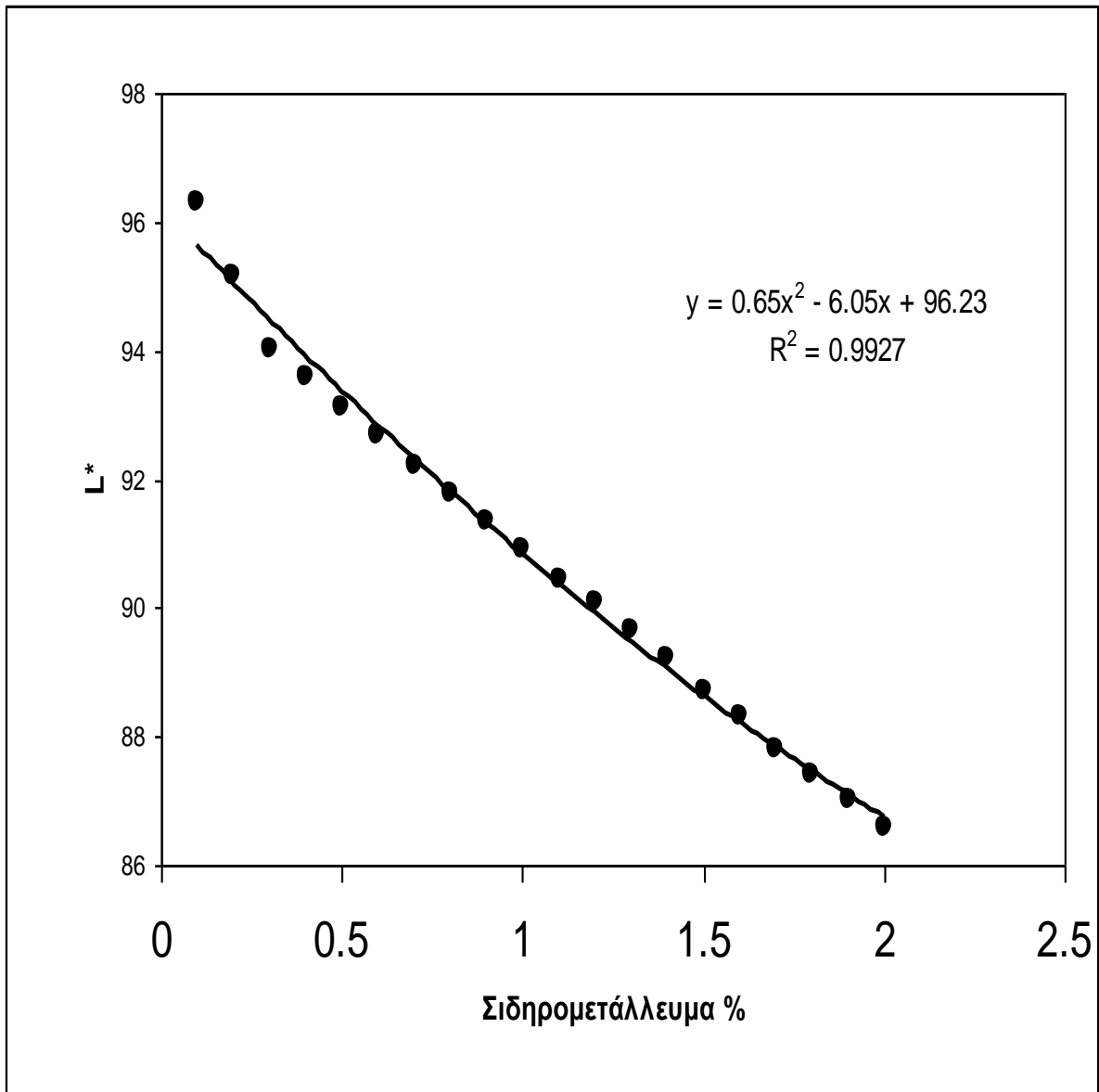
Σχήμα 6.4 : Βαθμιαία αύξηση της παραμέτρου a^* με την αύξηση της περιεκτικότητας σε λιγνίτη.



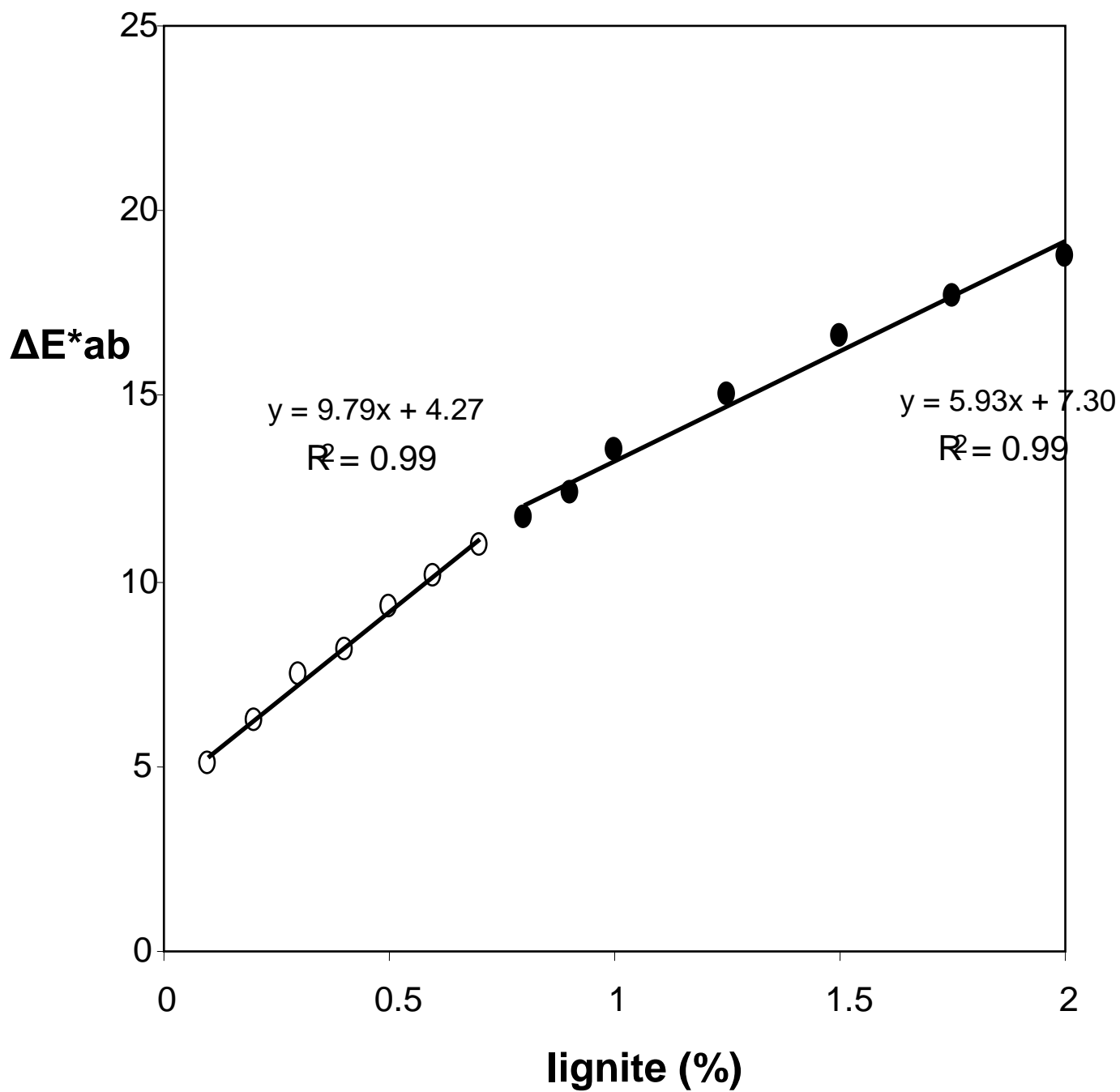
Σχήμα 6.5 : Μεταβολή της παραμέτρου b^* με τη βαθμιαία αύξηση της περιεκτικότητας σε λιγνίτη.

Γενικά, μπορεί να ειπωθεί όσον αφορά στα δυαδικά μίγματα, πως οι χρωματικές ιδιότητες του ασβεστίτη υποβαθμίστηκαν μετά την προσθήκη του οργανικού και / ή του σιδηρομεταλλεύματος, όπως άλλωστε αναμένονταν. Τόσο η λευκότητα (Y), όσο και η φωτεινότητα (L^*) μειώνονται βαθμιαία με την αύξηση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του λιγνίτη και/ή του σιδηρομεταλλεύματος στα μίγματα, ενώ η απόκλιση από το τέλειο λευκό $\Delta E^* ab$ αυξάνεται (Σχήμα 6.7 και 6.8 αντίστοιχα). Στο σχήμα 6.6 παραθέτουμε τη βαθμιαία μείωση της φωτεινότητας με την αύξηση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του σιδηρομεταλλεύματος.

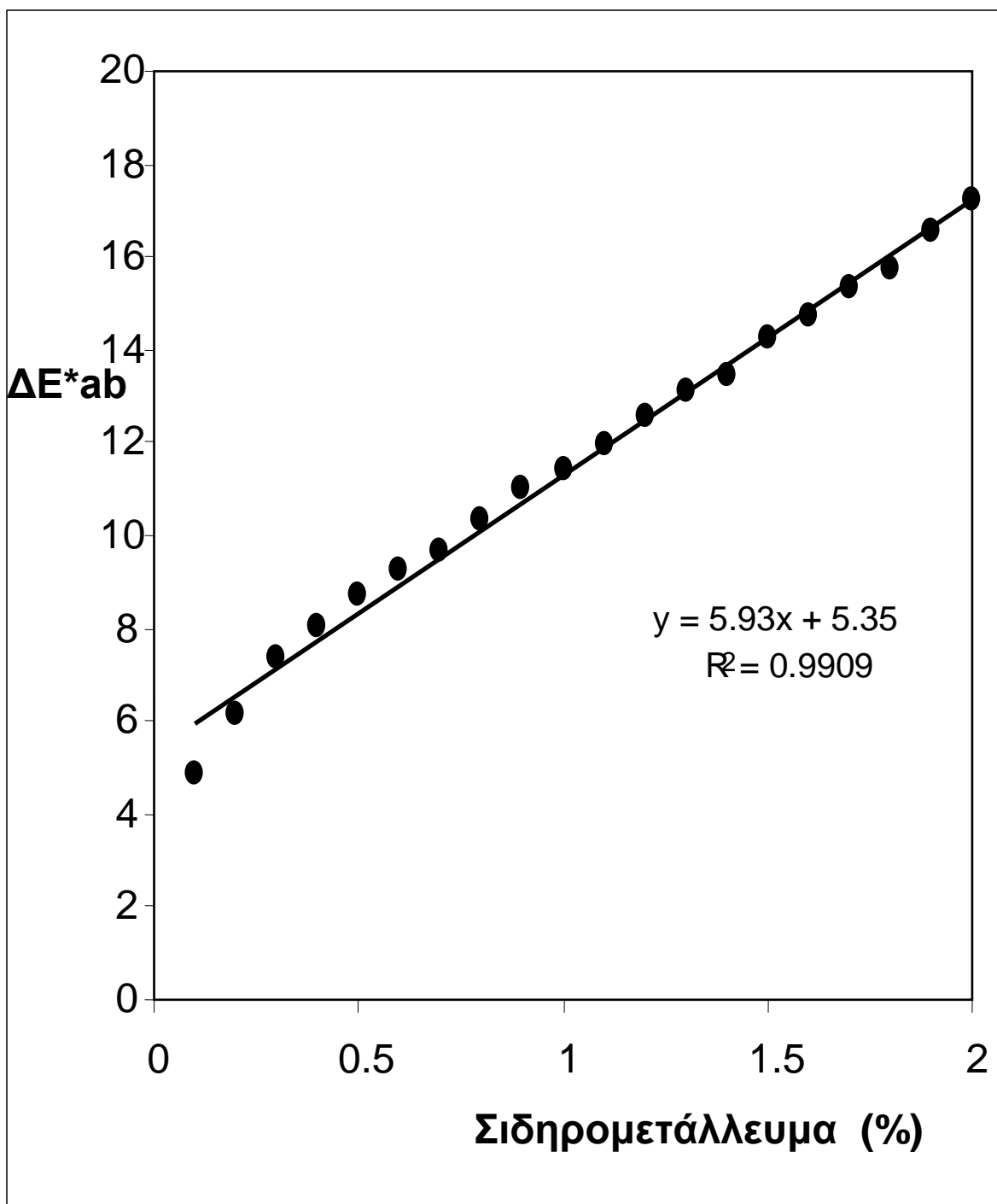
Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί πως η επίδραση του οργανικού υλικού στην υποβάθμιση των χρωματικών ιδιοτήτων του ασβεστίτη είναι περισσότερο σημαντική απ'ότι η αντίστοιχη των οξειδίων του σιδήρου.



Σχήμα 6.6 : Βαθμιαία μείωση της παραμέτρου L^* με την αύξηση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας σε σιδηρομετάλλευμα.



Σχ 6.7 : Αύξηση της παραμέτρου ΔE * ab με την προσθήκη οργανικού υλικού.



Σχήμα 6.8 : Αύξηση της παραμέτρου ΔE^*_{ab} με την προσθήκη σιδηρομεταλλεύματος.

6.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Και στην περίπτωση των δειγμάτων του τριαδικού συστήματος τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις παραμέτρους X,Y,Z χρησιμοποιήθηκαν, με βάση τις εξισώσεις της παραγράφου 4.5, με σκοπό τον υπολογισμό των αντίστοιχων τιμών L^* , a^* , b^* , ΔE^*_{ab} , για κάθε ένα από τα δείγματα, που προβάλεται σε διαφορετικό σημείο του τριγώνου. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των ληφθέντων μετρήσεων οδήγησε στις εξής τιμές (Πίνακας 6.9) των παραμέτρων L^* , a^* , b^* και ΔE^*_{ab} .

Πίνακας 6.9: Τιμές των παραμέτρων L^* , a^* , b^* και ΔE^*_{ab} για κάθε ένα από τα παρασκευασθέντα δείγματα.

Αριθμός δείγματος	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
1	82.92	1.81	6.37	18.31
2	84.05	1.46	5.95	17.08
3	82.98	3.02	7.02	18.65
4	84.77	1.91	5.40	16.26
5	84.10	2.11	6.75	17.39
6	83.80	3.19	8.00	18.34
7	86.09	1.67	3.46	14.43
8	85.20	2.52	5.53	16.00
9	85.45	3.78	6.62	16.42
10	85.33	3.64	6.72	16.53
11	87.66	1.73	3.20	12.86
12	87.15	1.38	3.95	13.50

13	86.53	1.95	5.32	14.60
14	85.43	2.89	7.15	16.48
15	85.18	3.51	6.99	16.75
16	88.49	1.57	3.57	12.14
17	87.85	2.02	5.16	13.34
18	87.14	2.78	6.55	14.69
19	86.43	3.39	7.22	15.73
20	85.95	4.00	7.97	16.63
21	85.39	3.98	9.71	17.98
22	90.41	1.94	3.97	10.55
23	89.51	2.66	5.10	11.95
24	88.35	2.93	6.61	13.71
25	87.53	3.23	7.73	15.02
26	87.12	3.98	8.41	15.88
27	85.94	4.25	9.83	17.67
28	85.60	4.23	10.62	18.38
29	91.98	1.69	3.86	9.05
30	91.00	2.80	5.23	10.77
31	90.49	3.49	6.46	12.01
32	89.40	3.87	7.83	13.73
33	89.04	3.72	8.64	14.43
34	87.38	4.29	10.89	17.21
35	86.96	4.81	10.97	17.70
36	86.51	4.77	12.75	19.16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 :

ΧΡΗΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

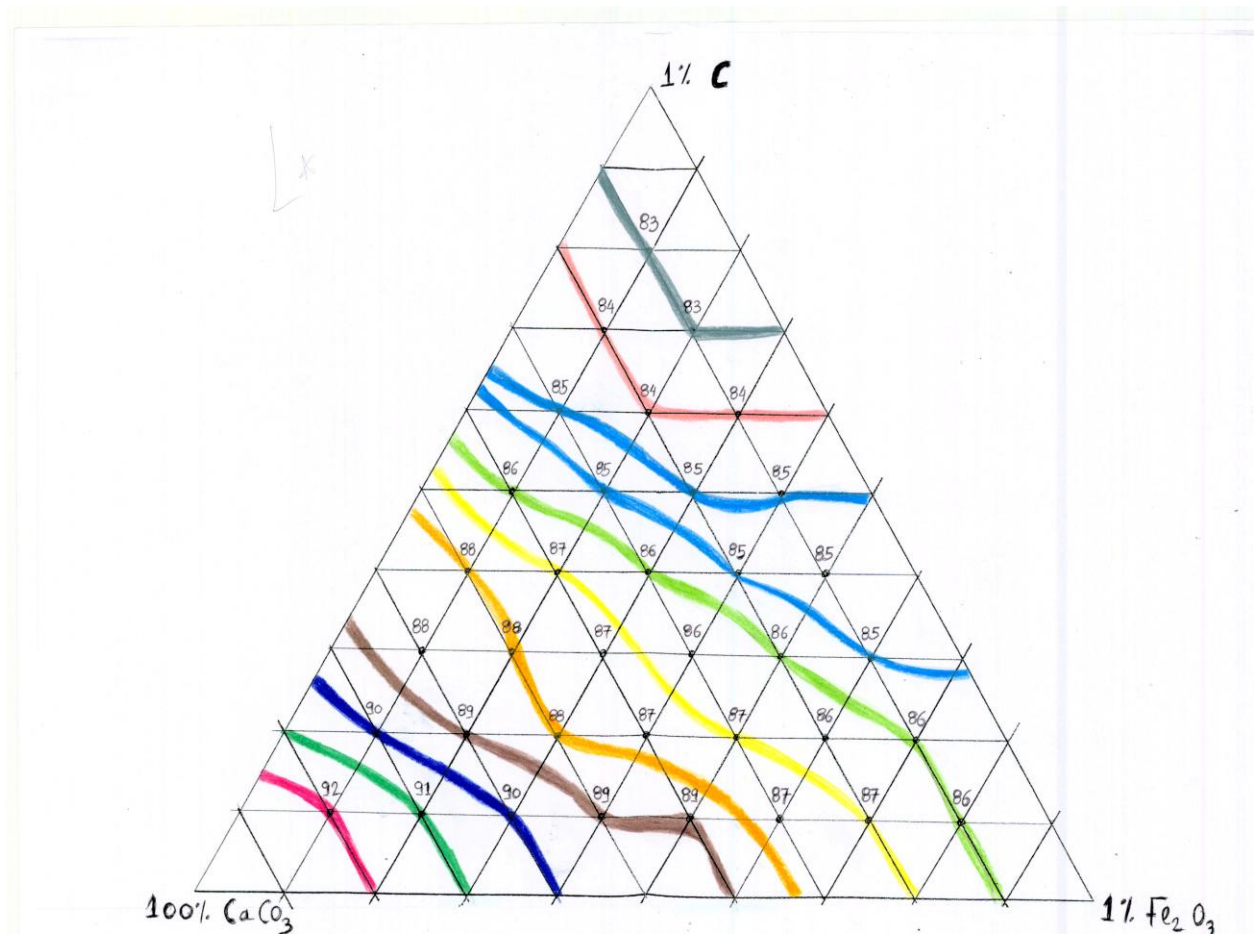
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η μελέτη της χρηστικότητας της εφαρμοσθείσας μεθόδου για τη βελτίωση του ποιοτικού ελέγχου των χρωματικών ιδιοτήτων του πολύ υψηλής καθαρότητας (99.70 CaCO₃) μικριτικού ασβεστολίθου από την Κεφαλλονιά που εξετάστηκε. Στα πλαίσια της αξιολόγησης της όλης μεθόδου συμπεριλαμβάνεται σχολιασμός των τριαδικών διαγραμμάτων που προέκυψαν, και των συμπερασμάτων στα οποία οδηγούμεθα από την εφαρμογή των.

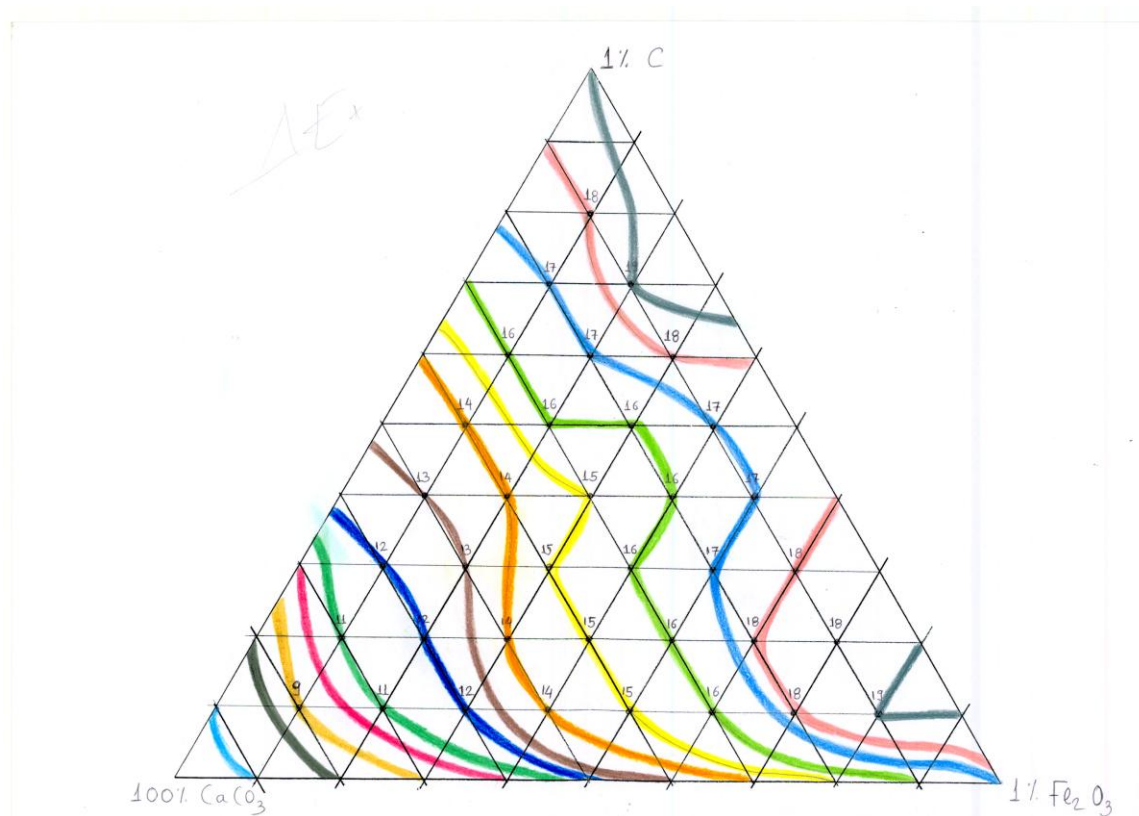
7.2 ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Τα τριαδικά μίγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία αντίστοιχων τριαδικών διαγραμμάτων τα οποία περιγράφουν την εξέλιξη των παραμέτρων L^* , ΔE^* ab και a^* με την προσθήκη σιδηρομεταλλεύματος και λιγνίτη. Η δημιουργία των τριαδικών διαγραμμάτων βασίζεται στη λογική που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 3 (παράγραφος 3.2) και αφορά στην απεικόνιση 36 σημείων σε τριγωνικό διάγραμμα κάθε ένα από τα οποία αντιστοιχεί στη σύσταση του αντίστοιχου δείγματος. Κατά την κατασκευή των τριαδικών διαγραμμάτων ελήφθησαν ως κορυφές 3 σημεία : Κορυφή Α. 100% ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ, Κορυφή Β. 1% Fe₂O₃ και Κορυφή Γ. 1% C. Πιο συγκεκριμένα, η κατάρτιση π.χ. του τριαδικού διαγράμματος των τιμών L^* περιέλαβε τα εξής: Για κάθε ένα από τα 36 σημεία του τριγώνου των τριών συστατικών (σχήμα 3.4) καταγράψαμε την υπολογισθείσα τιμή της παραμέτρου L^* όπως ορίζεται εκ των εξισώσεων της CIE. Κατόπιν, ενώθηκαν τα σημεία ιδίων τιμών φωτεινότητας και προέκυψαν οι αντίστοιχες ισοπεριεκτικές καμπύλες. Σε γενικές γραμμές οι ισοπεριεκτικές καμπύλες για το L^* (Σχήμα 7.1) και το $\Delta E^* ab$ (Σχήμα 7.2) τιμών είναι υπο- παράλληλες και ακολουθούν αντίθετες τάσεις εφόσον εξελίσσονται προς αντίθετη κατεύθυνση. Ως έκ τούτου, μία μετατόπιση προς υλικά με μεγαλύτερο ποσοστό σε ασβεστίτη συνδέεται με μία αύξηση

της φωτεινότητας και με μία μείωση του ΔE^*_{ab}



Σχήμα 7.1: Τριγωνικό διάγραμμα που περιγράφει την εξέλιξη της παραμέτρου L^* με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .



Σχήμα 7.2 : Τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου ΔE^*_{ab} με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Παρεμφερείς τάσεις παρατηρήθηκαν και σε τριαδικά διαγράμματα για τις παραμέτρους a^* και b^* .

7.3 ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η χρηστικότητα των τριγωνικών διαγραμμάτων των σχημάτων 7.1 και 7.2 ελέγχθηκε με την "προβολή" σε αυτά δειγμάτων, οι χημικές αναλύσεις των οποίων λήφθηκαν από τη διδακτορική διατριβή της κας Ευτυχίας Ρεπούσκου με θέμα *Αξιολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων Κρήτης για εφαρμογές ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία*.

Η επιλογή των 5 δειγμάτων έγινε τυχαία και αφού έγινε προβολή του κάθε δείγματος και στα 2 τριγωνικά διαγράμματα υπολογίστηκε η απόκλιση της θεωρητικής τιμής από την πειραματική τιμή.

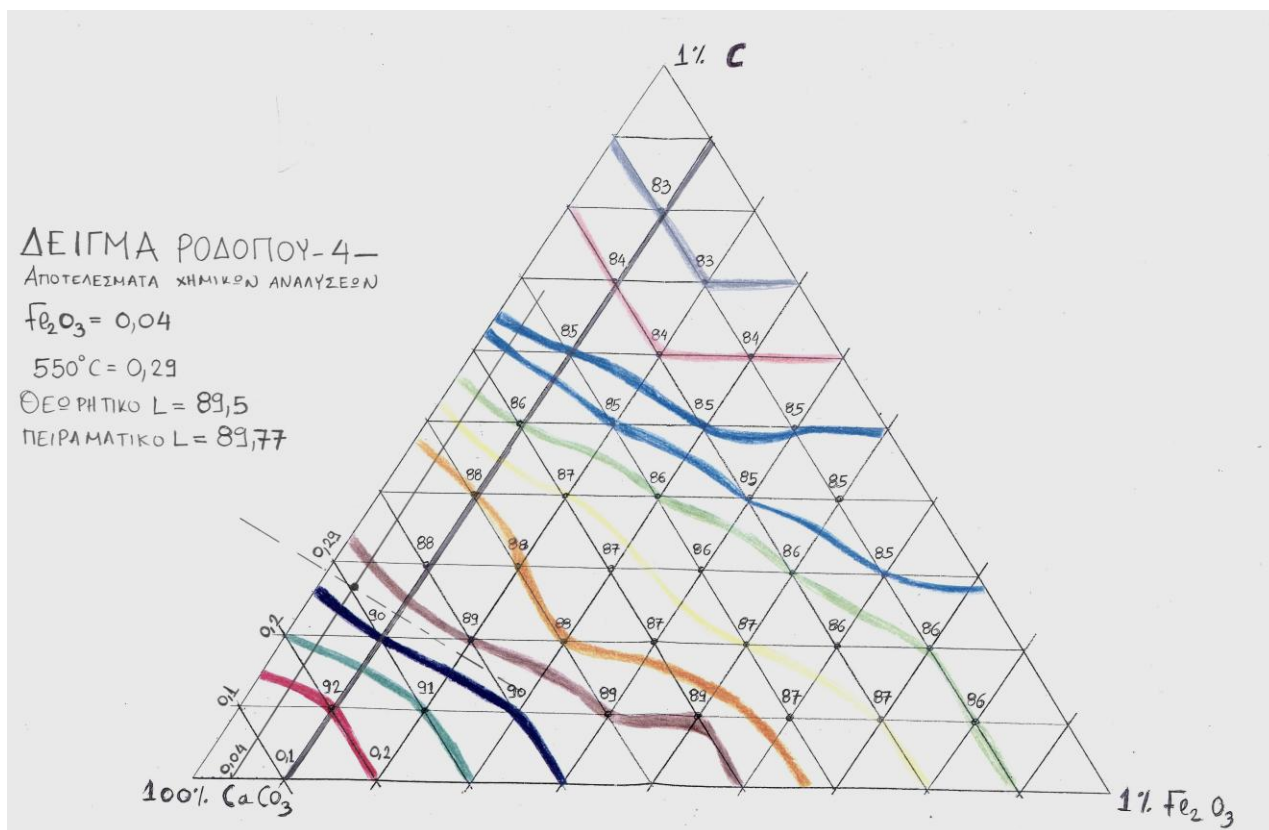
A) ΔΕΙΓΜΑ ΡΟΔΟΠΟΥ -4-

Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.04$$

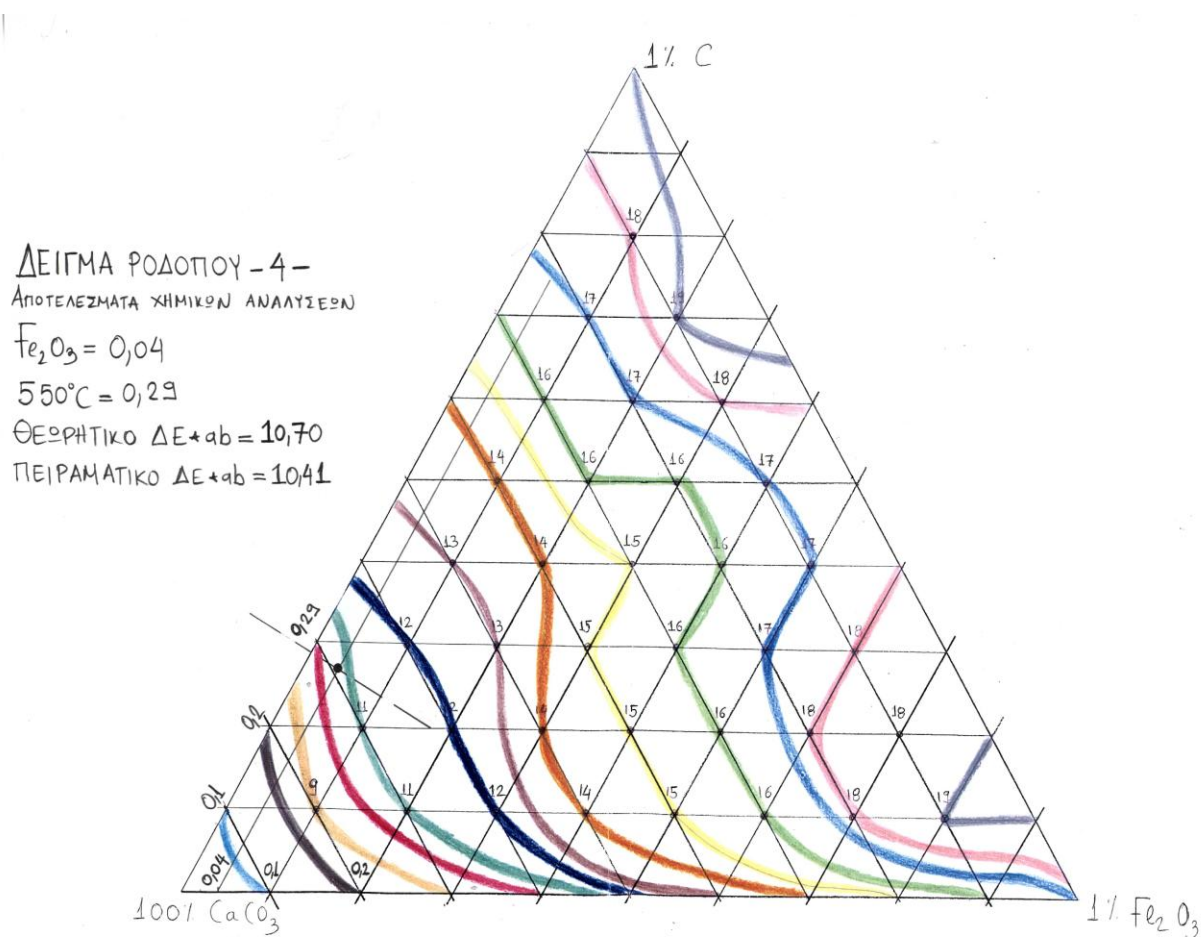
$$550\text{ }^{\circ}\text{C} = 0.29$$

Η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.1 (σχήμα 7.4) κατέδειξε τα εξής:



Σχήμα 7.4 : Προβολή του δείγματος Ροδοπού -4- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου L^* με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Αντίστοιχα η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.2 (σχήμα 7.5) έδειξε τα παρακάτω :



Σχήμα 7.5 : Προβολή του δείγματος Ροδοπού -4- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου $\Delta E^* ab$ με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

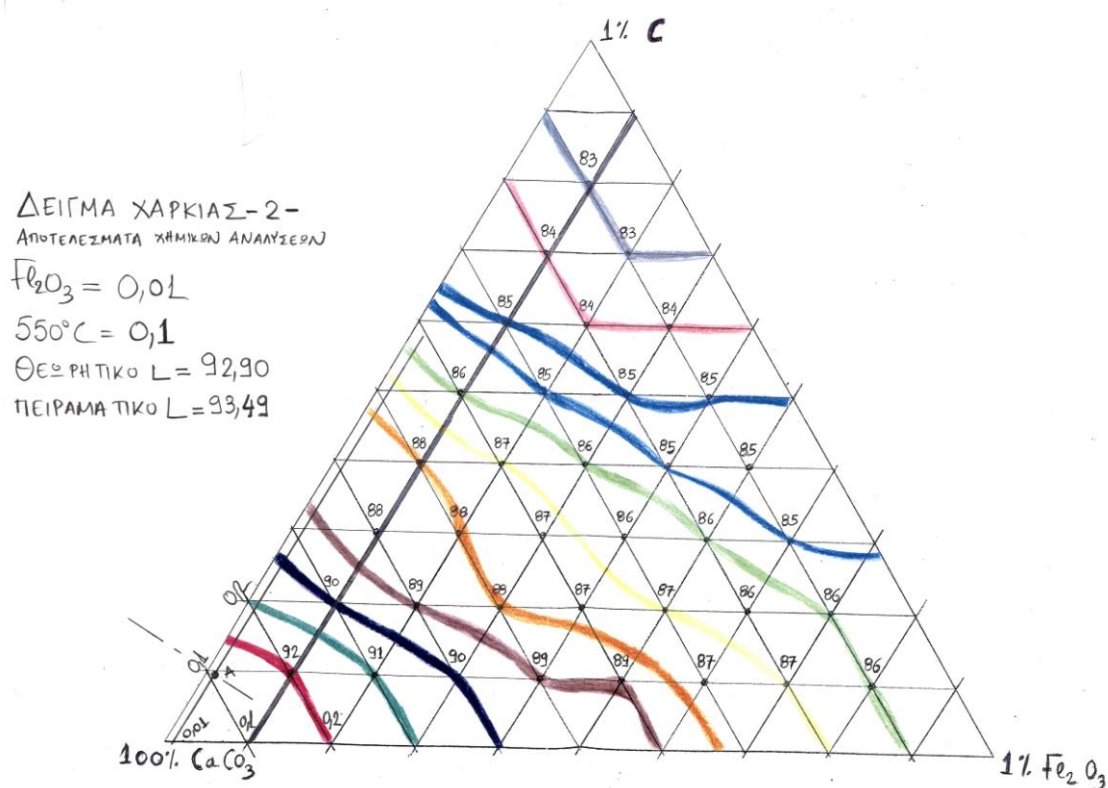
Β) ΔΕΙΓΜΑ ΧΑΡΚΙΑΣ -2-

Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.01$$

$$550^\circ\text{C} = 0.1$$

Η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.1 (σχήμα 7.6) κατέδειξε τα εξής:



Σχήμα 7.6 : Προβολή του δείγματος Χαρκιάς -2- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου L^* με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Αντίστοιχα η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.2 (σχήμα 7.7) έδειξε τα παρακάτω:

ΔΕΙΓΜΑ ΧΑΡΚΙΑΣ-2-

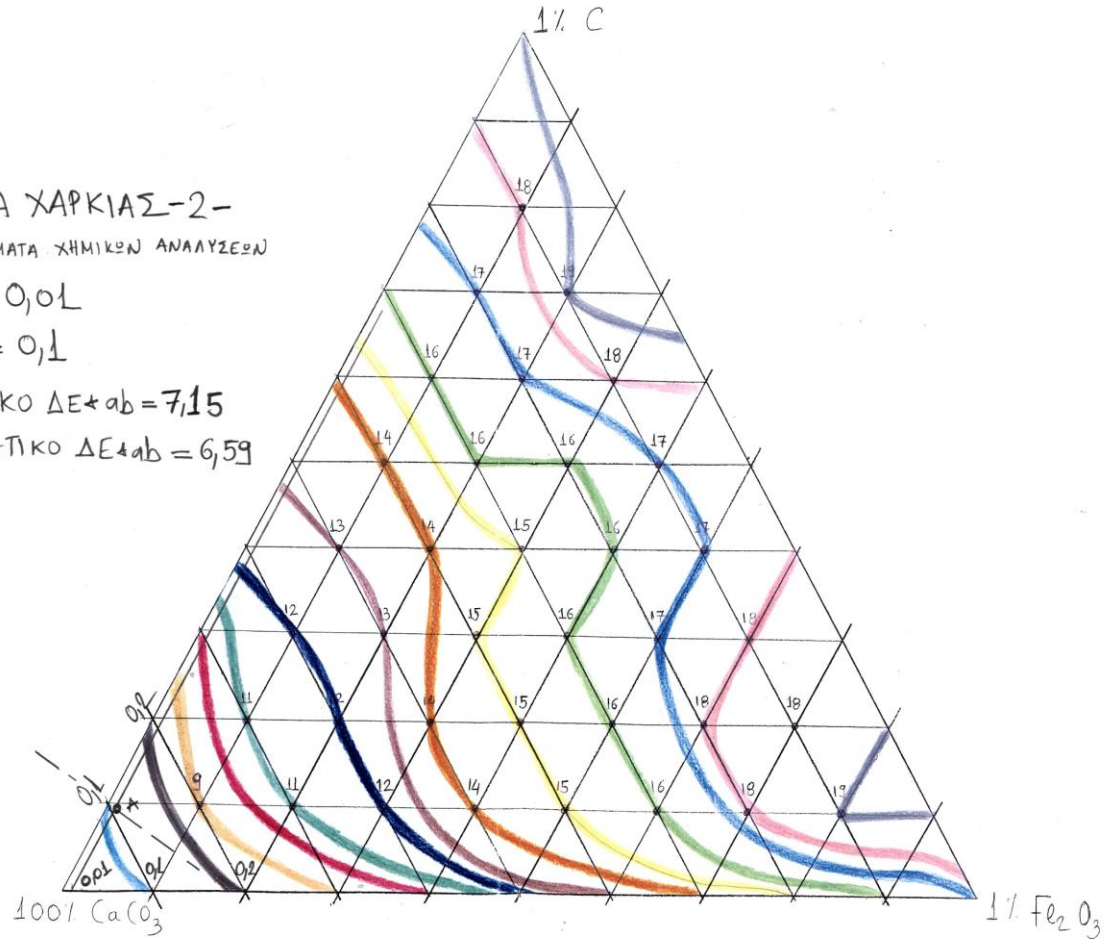
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,01$

$550^\circ\text{C} = 0,1$

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ $\Delta E^*_{ab} = 7,15$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ $\Delta E^*_{ab} = 6,59$



Σχήμα 7.7 : Προβολή του δείγματος Χαρκιάς -2- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου ΔE^*_{ab} με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Γ) ΔΕΙΓΜΑ ΑΣΦΕΝΔΟΥ -3-

Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.02$$

$$550^\circ\text{C} = 0.08$$

Η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.1 (σχήμα 7.8) κατέδειξε τα εξής:

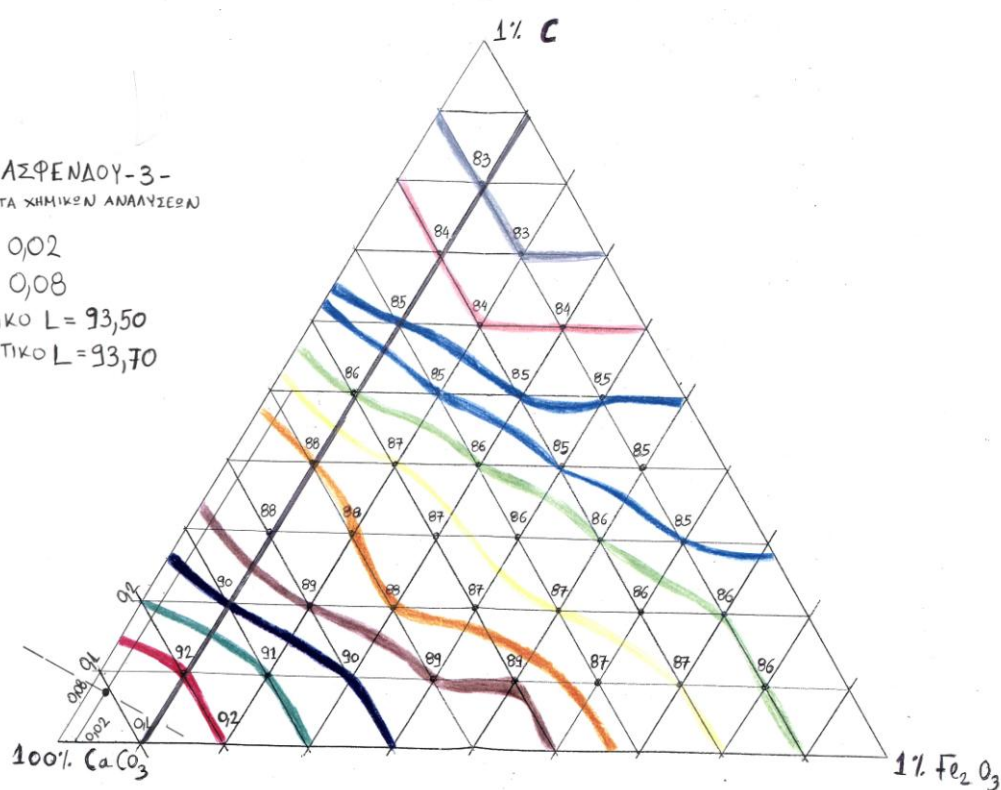
ΔΕΙΓΜΑ ΑΣΦΕΝΔΟΥ-3-
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,02$$

$$550^\circ\text{C} = 0,08$$

$$\Theta\epsilon\omicron\rho\eta\tau\iota\kappa\omicron\text{ } L = 93,50$$

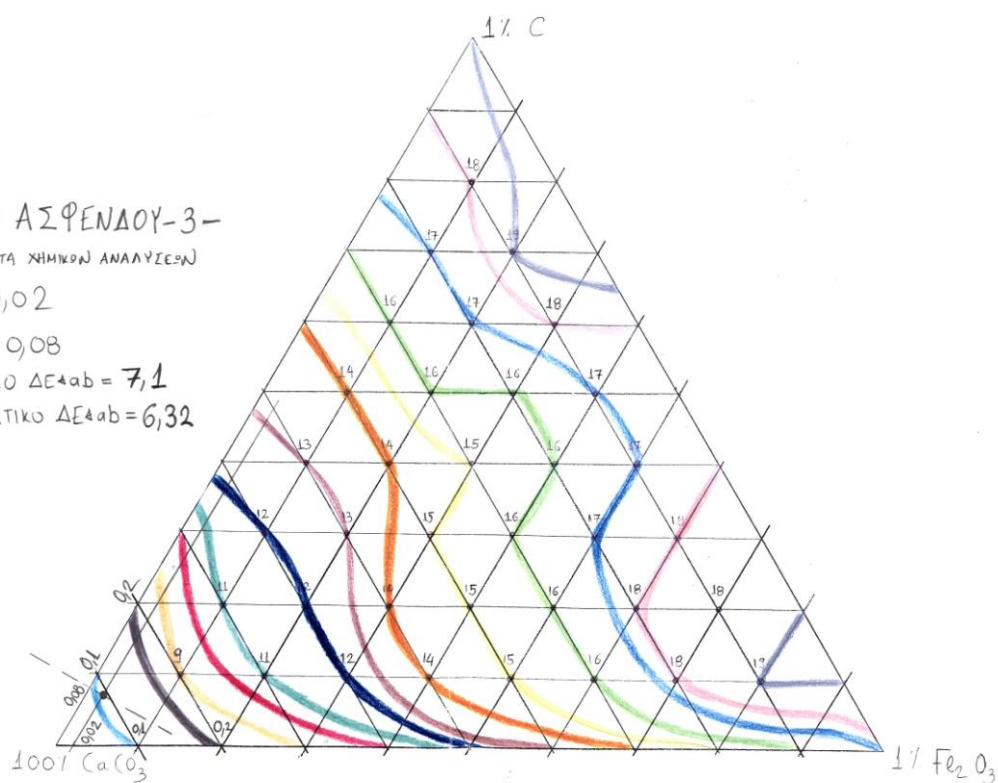
$$\text{ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ } L = 93,70$$



Σχήμα 7.8 : Προβολή του δείγματος Ασφένδου -3- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου L^* με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Αντίστοιχα η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.2 (σχήμα 7.9) έδειξε τα παρακάτω:

ΔΕΙΓΜΑ ΑΣΦΕΝΔΟΥ-3-
 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ
 $Fe_2O_3 = 0,02$
 $550^{\circ}C = 0,08$
 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ $\Delta E^{*}_{ab} = 7,1$
 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ $\Delta E^{*}_{ab} = 6,32$



Σχήμα 7.9 : Προβολή του δείγματος Ασφένδου -3- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου ΔE^{*}_{ab} με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

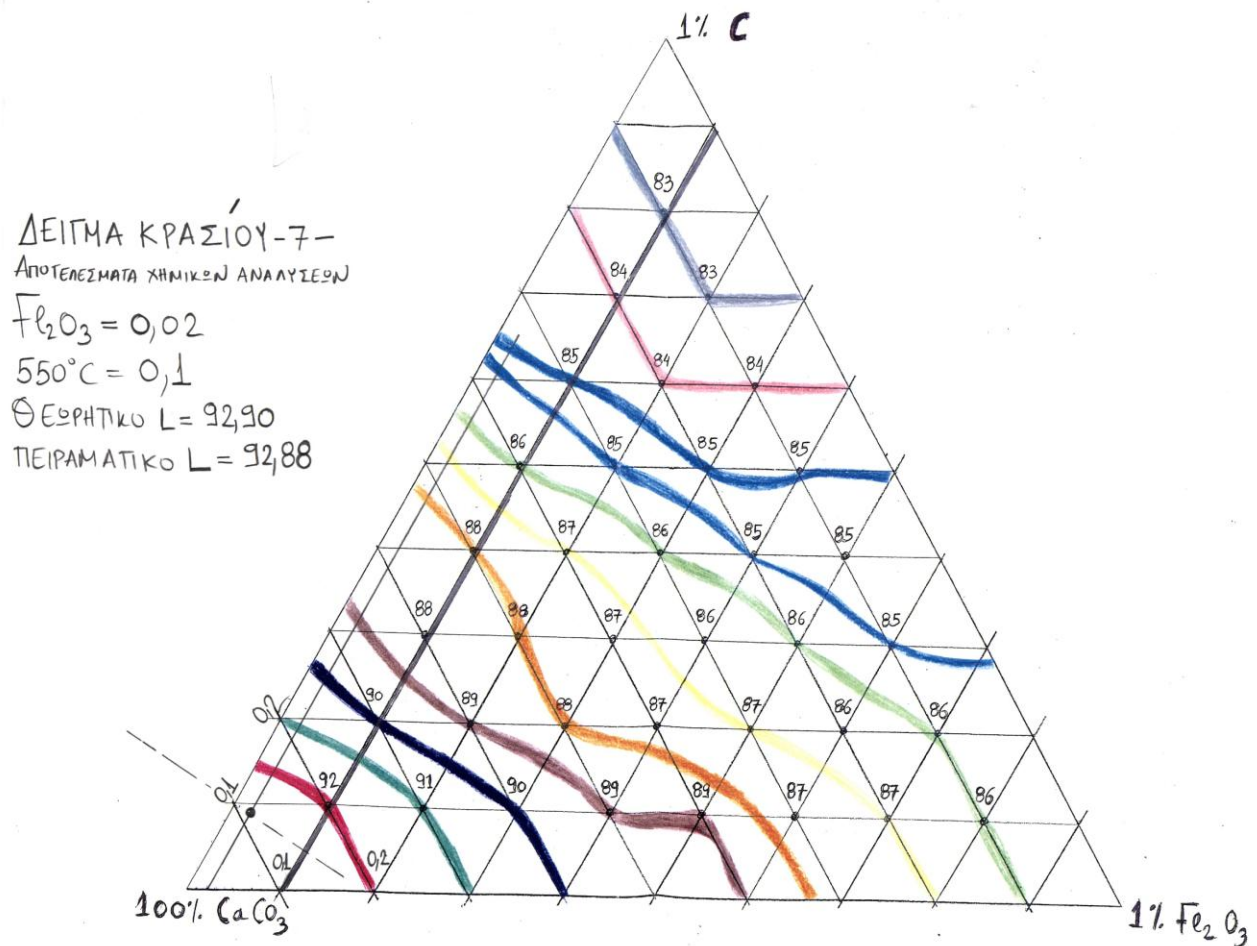
Δ) ΔΕΙΓΜΑ ΚΡΑΣΙΟΥ -7-

Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.02$$

$$550^\circ\text{C} = 0.1$$

Η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.1 (σχήμα 7.10) κατέδειξε τα εξής:



Σχήμα 7.10 : Προβολή του δείγματος Κρασιού -7- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου L^* με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Αντίστοιχα η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.2 (σχήμα 7.11) έδειξε τα παρακάτω :

ΔΕΙΓΜΑ ΚΡΑΣΙΟΥ-7-

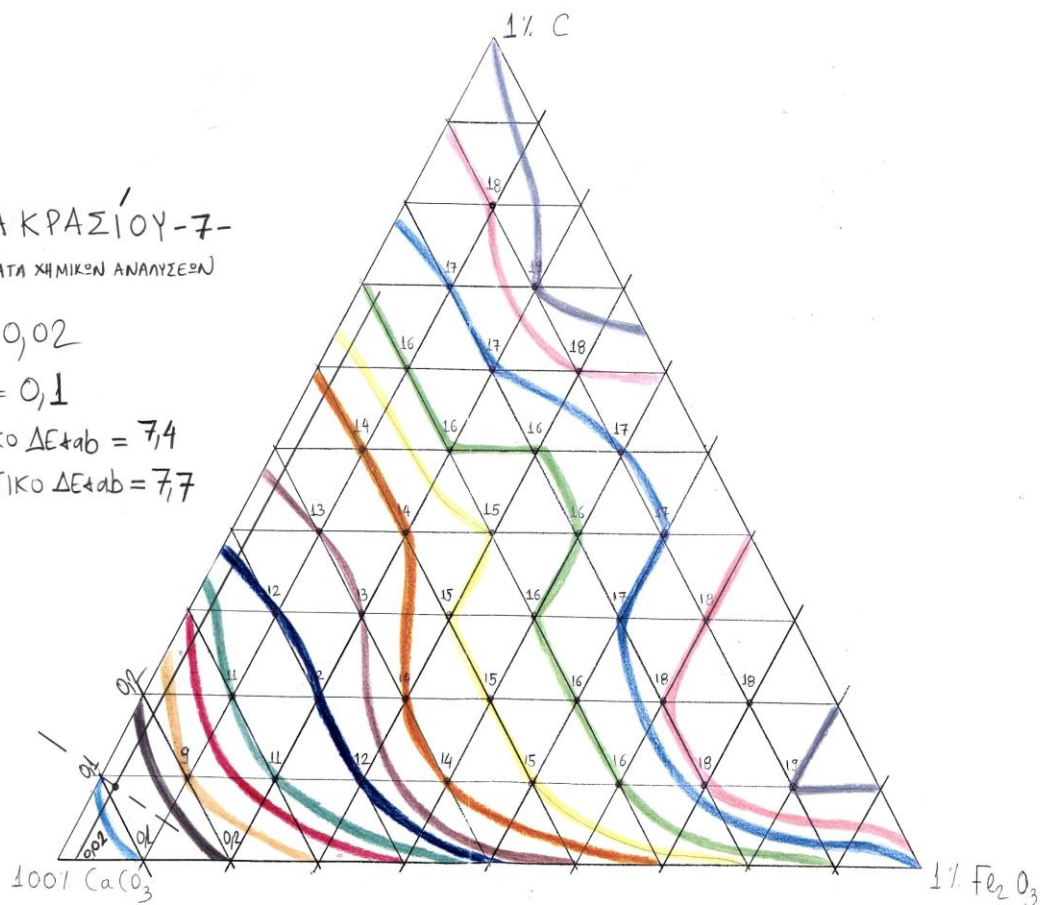
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

$Fe_2O_3 = 9,02$

$550^\circ C = 0,1$

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ $\Delta E^{*ab} = 7,4$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ $\Delta E^{*ab} = 7,7$



Σχήμα 7.11 : Προβολή του δείγματος Κρασίου -7- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου ΔE^{*ab} με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

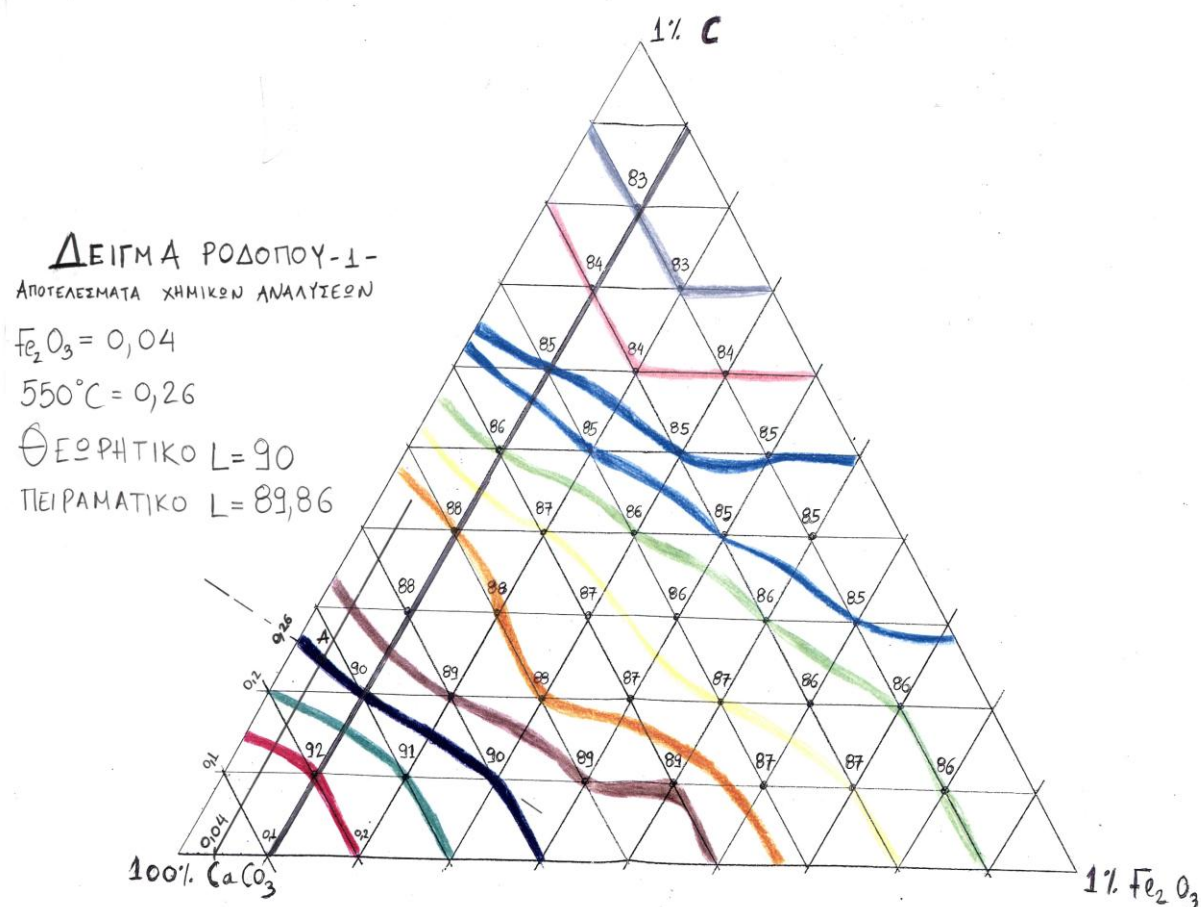
Ε)ΔΕΙΓΜΑ ΡΟΔΟΠΟΥ -1-

Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.04$$

$$550^\circ\text{C} = 0.26$$

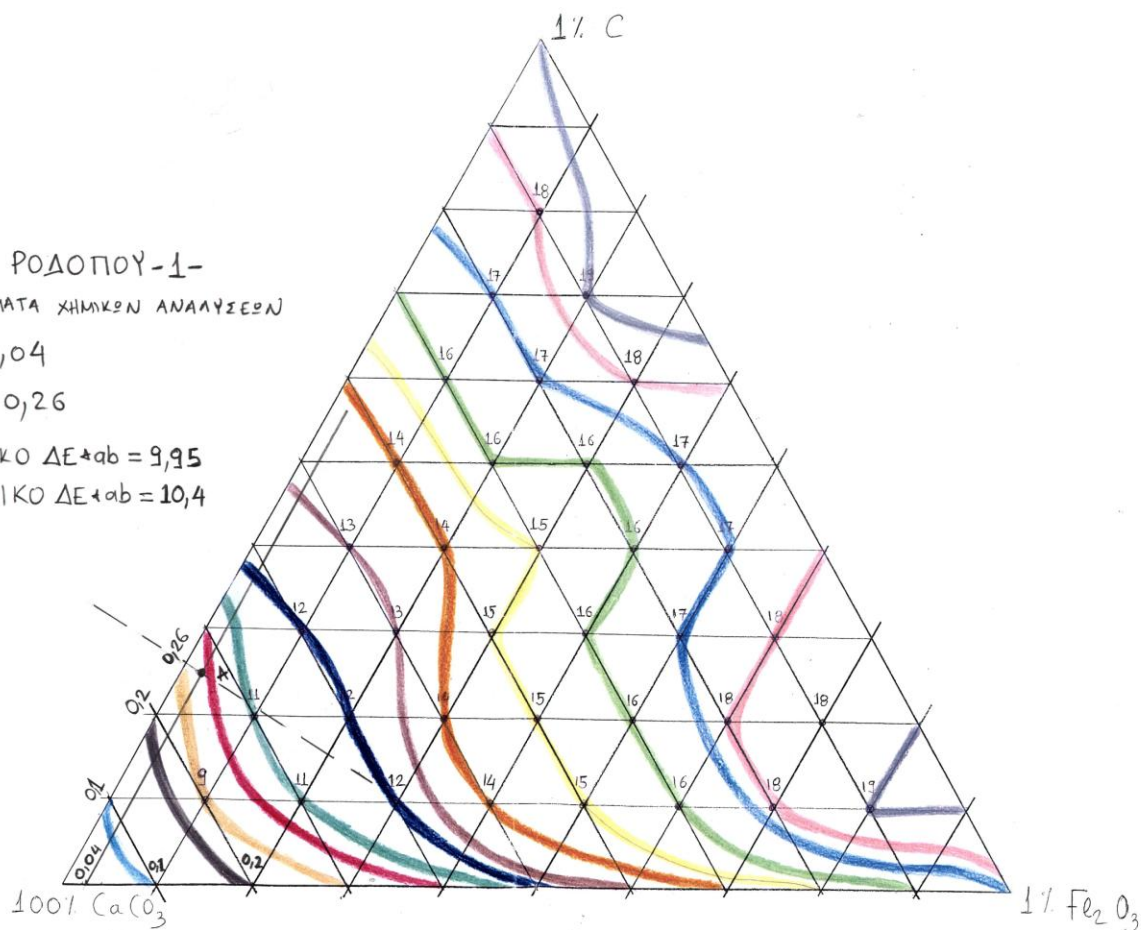
Η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.1 (σχήμα 7.12) κατέδειξε τα εξής:



Σχήμα 7.12 : Προβολή του δείγματος Ροδοπού -1- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου L^* με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Αντίστοιχα η προβολή του δείγματος στο διάγραμμα 7.2 (σχήμα 7.13) έδειξε τα παρακάτω :

ΔΕΙΓΜΑ ΡΟΔΟΠΟΥ-1-
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ
 $Fe_2O_3 = 0,04$
 $550^\circ C = 0,26$
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ $\Delta E^* ab = 9,95$
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ $\Delta E^* ab = 10,4$



Σχήμα 7.13 : Προβολή του δείγματος Ροδοπού -1- στο τριγωνικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου $\Delta E^* ab$ με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Παρακάτω, στον πίνακα 7.1 , φαίνεται η θεωρητική τιμή, η πειραματική τιμή καθώς και η τυπική απόκλιση για την παράμετρο L^* , καθενός εκ των 5 δειγμάτων.

Πίνακας 7.1 : Θεωρητική ,πειραματική τιμή και τυπική απόκλιση της παραμέτρου L^* για τα 5 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν.

ΔΕΙΓΜΑ	ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
ΡΟΔΟΠΟΥ -4-	89.5	89.77	0.19
ΧΑΡΚΙΑΣ -2-	92.9	93.49	0.42
ΑΣΦΕΝΔΟΥ -3-	93.5	93.7	0.14
ΚΡΑΣΙΟΥ -7-	92.9	92.88	0.01
ΡΟΔΟΠΟΥ -1-	90	89.86	0.09

Αντίστοιχα, στον Πίνακα 7.2 φαίνεται η θεωρητική τιμή, η πειραματική τιμή καθώς και η τυπική απόκλιση για την παράμετρο $\Delta E^* ab$, καθενός εκ των 5 δειγμάτων.

Πίνακας 7.2 Θεωρητική ,πειραματική τιμή και τυπική απόκλιση της παραμέτρου $\Delta E^* ab$ για τα 5 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν.

ΔΕΙΓΜΑ	ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
ΡΟΔΟΠΟΥ -4-	10.7	10.41	0.20
ΧΑΡΚΙΑΣ -2-	7.15	6.59	0.39
ΑΣΦΕΝΔΟΥ -3-	7.1	6.32	0.55
ΚΡΑΣΙΟΥ -7-	7.4	7.7	0.21
ΡΟΔΟΠΟΥ -1-	9.95	10.4	0.32

7.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρατηρούμε, πως οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών τιμών και των τιμών εκείνων στις οποίες καταλήξαμε με χρήση του μοντέλου των τριαδικών διαγραμμάτων 7.1 και 7.2 είναι αρκετά ικανοποιητικές, προκειμένου για τις παραμέτρους χρώματος L^* και $\Delta E^* ab$. Θεωρείται πως η χρήση των συγκεκριμένων τριαδικών διαγραμμάτων μπορεί να οδηγήσει στην πρόβλεψη των χρωματικών ιδιοτήτων των ασβεστολίθων μέσω του προσδιορισμού του ποσοστού του οργανικού άνθρακα και των οξειδίων του σιδήρου που περιέχουν. Συμπεραίνουμε επομένως, πως το μοντέλο αποδεικνύεται αποτελεσματικό, όσον αφορά στην πρόβλεψη των παραμέτρων L^* και $\Delta E^* ab$. Επίσης, από τη στιγμή που υπάρχει αναλογία των L^* και Y , συμπεραίνουμε πως ανάλογα αποτελέσματα θα προέκυπταν από ενδεχόμενη προβολή των δειγμάτων σε τριαδικό διάγραμμα για την εξέλιξη της παράμετρου Y με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό υλικό και Fe_2O_3 .

Η χρησιμότητα του μοντέλου έγκειται ακριβώς στην δυνατότητα πρόβλεψης των χρωματικών ιδιοτήτων των ασβεστολίθων, γεγονός που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα, με δεδομένη τη σημασία των ανθρακικών πληρωτικών στη βιομηχανία για την υψηλή τους λευκότητα. Το έν λόγω μοντέλο φαίνεται να συμβάλει στην προσπάθεια διευκόλυνσης του ποιοτικού ελέγχου του χρώματος των ανθρακικών ενώσεων από τη βιομηχανία, αφού καθιστά προβλέψιμες τις χρωματικές παραμέτρους L^* και $\Delta E^* ab$ με δυνατότητα πραγματοποίησης μεγάλου αριθμού μετρήσεων σε μικρό χρονικό διάστημα.

Στο σημείο αυτό, μπορεί να ειπωθεί πως το μοντέλο δύναται να εφαρμοστεί και για δολομίτες, εφόσον το πρώτο φαινόμενο απώλειας βάρους (διάσπαση πλέγματος) λαμβάνει χώρα στους $800^\circ C$.

Ενδεχόμενες αποκλίσεις από τις χρωματικές ιδιότητες αγνώστων ασβεστολίθων εκ του προτεινόμενου μοντέλου αποδίδονται: α) σε διαφορές που εντοπίζονται στο μέγεθος κόκκων και μέγεθος κλάσματος του ασβεστίτη των ασβεστολίθων β) στη διαφορετική φύση της οργανικής ύλης (κηρογόνο) και / ή των οξειδίων του σιδήρου (γκαιτίτη αντί για αιματίτη) που περιέχονται στους ασβεστόλιθους γ) στην πολυφασική φύση του λιγνίτη και του σιδηρούχου μεταλλεύματος που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσης εργασίας δ) στο διαφορετικό μέγεθος κλάσματος των συστατικών που προσδίδουν χρωματισμό στους άγνωστους ασβεστόλιθους.

Σημειώνεται, τέλος, πως τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους a^* και b^* δεν ήταν ικανοποιητικά, ώστε να προκύψουν αντίστοιχα τριαδικά διαγράμματα .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ :

A. Ελληνόφωνη :

1. Αλεβίζος ,Γ. (1997) , *Ορυκτολογία , Γεωχημεία και Γένεση Ιζηματογενών Νικελιούχων Σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (κεντρική Ελλάδα)* , Διδακτορική διατριβή ,Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .
2. Βολιώτης ,Σ (1980) , *Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση* ,Δεύτερη έκδοση .
3. Θεοδωρίκας ,Σ. (1996) , *Ορυκτολογία Πετρολογία* , Εκδόσεις Ζήτη , Θεσσαλονίκη
4. Κωστάκης , Γ. (1994) ,*Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών* , Σημειώσεις παραδόσεων , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .
5. Κωστάκης ,Γ . (2001) , *Συστηματική Ορυκτολογία* , Σημειώσεις παραδόσεων , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .
6. Μακρή , Π. (2003) , *Μελέτη της επίδρασης του βαθμού λειοτρίβησης στις ιδιότητες του χρώματος πληρωτικών υλικών (Τάλκης –Αλλοϋσίτης – Ασβεστόλιθος)* , Μεταπτυχιακή Διατριβή , , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .
7. Μερτίκας , Σ . (1999) , *Τηλεπισκόπηση και Ψηφιακή Ανάλυση Εικόνας* , Εκδόσεις " ΙΩΝ"
8. Μουντράκης ,Δ. (1985) , *Γεωλογία της Ελλάδας* . Univ. Studio Press, Θεσσαλονίκη .
9. Παπανικολάου ,Δ. (1986) *Γεωλογία της Ελλάδας* . Univ. Studio Press, Θεσσαλονίκη .
10. Παπανικολάου , Κ. (2002) , *Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων* , Σημειώσεις παραδόσεων , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .
11. Ρεπούσκου , Ε. (2001), *Αξιολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων Κρήτης για εφαρμογή ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία* . Διδακτορική διατριβή ,Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .
12. Τριανταφυλλου , Γ. (2003) . *Επίδραση του μεγέθους των κρυστάλλων και του πορώδους ανθρακικών πετρωμάτων στις ιδιότητες της παραγόμενης ασβέστου* . , Μεταπτυχιακή Διατριβή , , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά
13. Χρηστίδης ,Γ . (1999) , *Κοιτασματολογία Ι (Γενικές αρχές - Μεταλλικά ορυκτά)* , Σημειώσεις παραδόσεων , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .

14. Χρησιτίδης ,Γ. (2000) , **Κοιτασματολογία II (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)** Σημειώσεις παραδόσεων , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά .

B. Ξενόγλωσση :

15. British Standard 3900 (1986) . Parts D8, D9 and D10 ***.Determination of colour and colour difference ; principles , measurement and calculations*** . Brit .Std . Inst.
16. Billmeyer ,F . and Saltzman ,M. (1981) , ***Principles of color technology*** , J . Willey & Sons ,N.Y
17. Carr,D.D.,Rooney L.F.and Freas R.C. (1994) ***Limestone and Dolomite .In: industrial minerals and rocks*** 6TH edition (Carr D.D. senior ed.) Society for Mining , Metallurgy and Exploration , Colorado , pp 605-629.
18. Carr ,D (1999), ***Fillers and coatings*** ,Industrial Minerals ,pp. 483-493, Littleton Colorado .
19. Cornell, R.I. (1990) . ***A preliminary investigation into the factors affecting limestone whiteness***.Unpublished Mcs Thesis , University of Leicester ,UK .
20. Dickson,E.M.(1987). ***White carbonate fillers –an ocean of differense***. Industrial minerals .August 1987 ,pp 65-73.
21. Goethe Johann Wolfgang von.(1997), ***Theory of Colours*** , Translated from the German with notes by Charles Lock Eastlake, The M.I.T press ,twelfth printing .
22. Hatjilazaridou et al (1998) . ***Greek industrial minerals . Current status and trends*** .Industrial minerals , June 1998 , pp. 45-63.
23. Harben ,P.W.(1989) . ***Industrial minerals in paper . A chase for technical superiority*** . Industrial minerals . Dec. 1998 , pp. 41-47 .
24. Harben ,P.W. (1995) ***.Carbonate rocks including cement and lime in The Industrial Minerals Handbook*** ,2nd edition , Industrial Minerals Information Ltd ., London , pp36-43.
25. Harben, P.W. and Kűzvar, M. (1996) . ***A global geology . Industrial minerals information LTD***. Metal Bulletin PLC . London .
26. Kendall,T (1995) . ***European paper –Trying to smooth the cycle . In : Raw materials for Pigments , Fillers and Extenders*** . 3rd edition.

27. O' Driscoll ,M .(1990) .*Fine carbonate filler –PCC breaks ground in paper* , Industrial Minerals, no .276, Sept., pp. 21-23.
28. O' Driscoll ,M . (1995). *Minerals in plastics –Polypropylene in the driving seat . In : Raw materials for Pigments ,Fillers and Extenders* . 3rd edition.
29. Skillen , A. (1995) . *European calcium carbonates . In:Raw materials for Pigments , Fillers and Extenders* . 3rd edition
30. Tegethoff ,W .(2001) , *Calcium Carbonate* , From the Cretaceous Period into the 21ST Century , Birkhäuser .
31. Weigl,J. (1981) *Papierfullstoffe.-Das papier* ,35,11: 489-499, Darmstadt.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ (INTERNET) :

1.
<http://mineral.galleries.com/minerals/carbonat/calcite/calcite.htm>
2.
<http://www.uky.edu/KGS/coal/webindmn/combo.htm>
3.
http://www.mme.state.va.us/dmr/DOCS/MinRes/CARB/carb_lim2.html#what
4.
<http://www.lime.org/ENV02/ENV802.htm>
5.
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/lime/lime.html>
6.
<http://www.ima-eu.org/en/ccawhat.html>
7.
<http://www.lime.org/ENV02/PCC802.htm>
8.
<http://www.ping.at/cie/publ/abst/13-3-95.html>
9.
http://www.datacolor.com/color_experts_004.shtml
10.
<http://www.handprint.com/HP/WCL/vismixmap.html#CIELAB>

11.

<http://www.cis.rit.edu/research/thesis/bs/2000/ochs/thesis.htm>

