



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΩΝ  
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ  
ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Π. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ**

**Επιβλέπτουσα: ΜΑΡΙΑ ΜΕΝΕΓΑΚΗ**

**ΛΕΚΤΟΡΑΣ**

**ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2011**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΩΝ  
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ  
ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Π. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ**

**Επιβλέπουσα: ΜΑΡΙΑ ΜΕΝΕΓΑΚΗ**

**ΛΕΚΤΟΡΑΣ**

**Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 14/03/2011**

**ΜΑΡΙΑ ΜΕΝΕΓΑΚΗ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ .....(Υπογραφή)**

**ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΛΙΑΜΠΑΚΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ .....(Υπογραφή)**

**ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΔΑΜΙΓΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ .....(Υπογραφή)**

**ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2011**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα παρακάτω άτομα, που η βοήθεια τους ήταν πολύ σημαντική στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Την Λέκτορα κ. Μαρία Μενεγάκη, που ως επιβλέπουσα καθηγήτρια, έπαιξε καθοριστικό ρόλο με τις συμβουλές και τη συνεχή υποστήριξή της στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Καλιαμπάκο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τον επίκουρο Καθηγητή κ. Δημήτριο Δαμίγο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τον Διδάκτωρ κ. Δημήτριο Λαμπράκη για την βοήθεια του κατά την έκβαση των εργαστηριακών δοκιμών.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου Παύλο και Φωτεινή, την αδερφή μου Κατερίνα και την φίλη μου Ειρήνη για την υπομονή τους και την υποστήριξή τους κατά την διάρκεια της εργασίας μου.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης των απορριμμάτων της εκμετάλλευσης του δολομιτικού μαρμάρου, που εξορρύσσεται από λατομείο στην περιοχή <<Κερασιές>> του Δ. Κοκκινόγειων του Ν. Δράμας από την εταιρία ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΣΙΑ Ε.Ε., ως πληρωτικών υλικών.

Στην διπλωματική εργασία γίνεται μία εκτενής αναφορά στα μάρμαρα, στα πληρωτικά υλικά και σε όλες τις πιθανές χρήσεις των παραπροϊόντων και των απορριμμάτων του μαρμάρου.

Δείγματα του μαρμάρου που ελήφθησαν από τα απορρίμματα του λατομείου υποβλήθηκαν σε εργαστηριακές δοκιμές, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, στη Σχολή Χημικών Μηχανικών καθώς επίσης και στο Ι.Γ.Μ.Ε. (Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών).

Γίνεται σύγκριση ανάμεσα στα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου υλικού με τα χαρακτηριστικά αντιστοιχών υλικών που διοχετεύονται στην αγορά από ελληνικές και ξένες εταιρίες.

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι το υπό εξέταση υλικό φαίνεται καταρχήν κατάλληλο για χρήση σε ορισμένες εφαρμογές, όπως στην υαλουργία ενώ είναι αδύνατη η χρησιμοποίησή του σε άλλες, όπως στην βιομηχανία χρωμάτων λόγω της χαμηλής σχετικά λευκότητάς του.

# SUMMARY

This study examines the utilization potential of the wastes produced during the exploitation of the dolomite marble quarry located at the region “Kerasies” of the municipality Kokkinogeia, Prefecture Drama. The owner of quarry is the company ATHANASIOS PAPADIMITRIOY and Co.

The theoretical part of the study describes the potential uses of marble wastes.

Laboratory tests have been conducted in the School of Mining and Metallurgical Engineering, the School of Chemical Engineering as well as the I.G.M.E. (Institute of Geology and Mineral Exploration) in order to find out the physical and mechanical properties of the specific material.

These properties were compared with the properties of materials that have already been tested and used in the market.

According to the results the material under investigation seems to be suitable for some specific uses such as glass production industry, while it is unlikely to be used in other uses like paint production industry due to its relatively low value of whiteness.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΜΑΡΜΑΡΑ.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Γενικά στοιχεία του μαρμάρου .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Χαρακτηριστικά του μαρμάρου .....</b>	<b>5</b>
2.2.1. Είδη μαρμάρου .....	5
2.2.1.1. Ασβεστιτικά μάρμαρα ή γνήσια μάρμαρα .....	5
2.2.1.2. Δολομιτικά μάρμαρα.....	5
2.2.2. Ποιότητα μαρμάρου .....	7
2.2.3. Χρώμα και αισθητική εμφάνιση .....	8
2.2.4. Ιστός και ρωγμές.....	8
2.2.5. Ορυκτολογική σύσταση και φυσικομηχανικές ιδιότητες.....	10
<b>2.3. Χρήσεις μαρμάρου.....</b>	<b>11</b>
2.3.1. Εσωτερικές επενδύσεις .....	12
2.3.2. Εξωτερικές επενδύσεις.....	12
2.3.3. Εξωτερικές δαπεδοστρώσεις.....	12
2.3.4. Εσωτερικές δαπεδοστρώσεις .....	13
2.3.5. Σκάλες.....	13
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1. Γενικά για τα πληρωτικά .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2. Κόστος των πληρωτικών υλικών .....</b>	<b>18</b>
<b>3.3. Απαιτήσεις παραπροϊόντων μαρμάρου .....</b>	<b>18</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ</b> <b>ΜΑΡΜΑΡΟΥ.....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Χρήσεις πληρωτικών μαρμάρου .....</b>	<b>22</b>

4.1.1. Παραγωγή Πλαστικών .....	22
4.1.2. Χαρτοβιομηχανία.....	25
4.1.3. Μεταλλουργία .....	28
4.1.4. Παραγωγή Χρωμάτων.....	31
4.1.5. Γεωργία - Παραγωγή λιπασμάτων .....	36
4.1.6. Κεραμική.....	37
4.1.7. Παραγωγή Χημικών Προϊόντων.....	39
4.1.8. Παραγωγή Ελαστικών.....	40
4.1.9. Υαλουργία.....	40
4.1.10. Παραγωγή Βιτουμινούχων Συνθέσεων .....	43
4.1.11. Παραγωγή Συγκολλητικών και Στεγανοποιητικών Υλικών .....	44
<b>4.2. Άλλες πιθανές χρήσεις παραπροϊόντων μαρμάρου.....</b>	<b>45</b>
4.2.1. Παραγωγή Υλικών Αμμοβολής .....	45
4.2.2. Παραγωγή Υλικών Οδοποιίας.....	47
<b>4.3. Διάφορες άλλες χρήσεις .....</b>	<b>48</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....</b>	<b>49</b>
<b>5.1. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2. Η μάζα της Ροδόπης .....</b>	<b>49</b>
5.2.1. Γεωτεκτονική θέση .....	49
5.2.2. Λιθοστρωματογραφία .....	50
5.2.3. Μαγματισμός.....	51
5.2.4. Τεκτονική δομή και ορογενετική εξέλιξη .....	51
<b>5.3. Λατομικός χώρος εκμετάλλευσης.....</b>	<b>53</b>
<b>5.4. Δολομιτικά μάρμαρα λατομείου .....</b>	<b>54</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ .....</b>	<b>57</b>
<b>6.1. Παρούσα κατάσταση στην λατομική περιοχή .....</b>	<b>57</b>
<b>6.2. Στοιχεία λατομικού χώρου .....</b>	<b>58</b>
<b>6.3. Μορφολογία .....</b>	<b>59</b>



6.4. Γεωλογικά αποθέματα .....	61
6.5. Στοιχεία μαρμάρου .....	62
6.6. Μάρμαρα λατομείου .....	65
6.7. Προσπέλαση .....	67
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ .....</b>	<b>68</b>
7.1. Σιαγονωτός σπαστήρας.....	68
7.2. Λειοτρίβηση με Jet Mill .....	69
7.3. Χημική σύσταση.....	71
7.4. Χρώμα - Μέτρηση Λευκότητας.....	73
7.5. Απώλεια πύρωσης στους 1000 °C. ....	74
7.6. Μέτρηση pH υδατικού αιωρήματος .....	75
7.7. Μέτρηση απορρόφησης ελαίου .....	76
7.8. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας .....	77
7.9. Μέτρηση ειδικής αντίστασης .....	77
7.11. Ιδιότητες υλικού.....	79
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ</b>	
<b>ΑΓΟΡΑ.....</b>	<b>81</b>
8.1. Ελληνικός χώρος .....	81
8.2. Εταιρίες.....	82
8.2.1. IONIAN KALK A.E. ....	82
8.2.2. Μάρμαρα Διονύσου A.E. ....	83
8.2.3. MICROFILL K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ A.E.....	85
8.3. Παγκόσμια αγορά .....	86
8.3.1. GEOKOM, ZAO (Ρωσία).....	86
8.3.2. Dharani Export-Import Services (P) LTD. (Ινδία).....	87
8.3.3. Alankar Mineral Industries (Ινδία).....	88
8.3.4. Shenyang Yi Xin Sheng Lai Refractory Materials Co., Ltd. (Κίνα) .....	89

8.3.7. Dolkim LTD (Τουρκία) .....	89
8.3.5. Qingdao Jiameng Import & Export Co., Ltd. (Κίνα).....	90
8.3.6. D.L.H Minerals JSC (Βιετνάμ) .....	91
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>92</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>96</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>	<b>99</b>

# ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Απαιτήσεις για την χρήση παραπροϊόντων μαρμάρου .....	19
Πίνακας 2 Απαιτήσεις πληρωτικών για χρησιμοποίηση τους στην παραγωγή χρωμάτων....	33
Πίνακας 3 Προδιαγραφές στην βιομηχανία χρωμάτων (ISO 3262:1975).....	34
Πίνακας 4 Απαιτήσεις πληρωτικών στην κεραμική .....	39
Πίνακας 5 Συντεταγμένες των σημείων που οριοθετούν τον λατομικό χώρο .....	58
Πίνακας 6 Φυσικοχημικές ιδιότητες μαρμάρου λατομείου .....	66
Πίνακας 7 Ονομασία του Πληρωτικού Υλικού .....	70
Πίνακας 8 Κοκκομετρική Ανάλυση Δειγμάτων Πληρωτικών .....	71
Πίνακας 9 Χημική ανάλυση πληρωτικού υλικού .....	72
Πίνακας 10 Λευκότητα υλικού .....	73
Πίνακας 11 pH του πληρωτικού υλικού .....	76
Πίνακας 12 Απορρόφηση ελαίου δειγμάτων.....	76
Πίνακας 13 Ειδική επιφάνεια πληρωτικού υλικού .....	77
Πίνακας 14 Αγωγιμότητα δειγμάτων .....	78
Πίνακας 15 Ειδική αντίσταση υλικού.....	78
Πίνακας 16 Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος Δ1.....	79
Πίνακας 17 Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος Δ2.....	79
Πίνακας 18 Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος Δ3.....	80
Πίνακας 19 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας IONIAN KALK A.E. ....	82
Πίνακας 20 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε. .....	84
Πίνακας 21 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας MICROFILL Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ ΑΕ.....	85
Πίνακας 22 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας GEOKOM.....	86

Πίνακας 23 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Dharani Export-Import Services (P) LTD. ....	87
Πίνακας 24 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Alankar Mineral Industries .....	88
Πίνακας 25 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Shenyang Yi Xin Sheng Lai Refractory Materials Co., Ltd.....	89
Πίνακας 26 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Dolkim LTD.....	89
Πίνακας 27 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Qingdao Jiameng Import & Export Co., Ltd.....	90
Πίνακας 28 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας D.L.H Minerals JSC .....	91
Πίνακας 29 Σύγκριση χημικής ανάλυσης δειγμάτων με προϊόντα αγοράς .....	93
Πίνακας 30 Σύγκριση ιδιοτήτων δειγμάτων με προϊόντα αγοράς.....	94

# ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Δομή δολομίτη.....	6
Εικόνα 2 Πληρωτικά βιομηχανικών ορυκτών .....	14
Εικόνα 3 Παραγωγή χαρτιού με χρήση πληρωτικών .....	26
Εικόνα 4 Τα πληρωτικά στην μεταλλουργία χάλυβα.....	29
Εικόνα 5 Σημαντικός ο ρόλος των πληρωτικών στην παραγωγή χρωμάτων.....	31
Εικόνα 6 Τα πληρωτικά ως πρώτη ύλη στην υαλουργία .....	41
Εικόνα 7 Τεκτονικό σκαρίφημα της μάζας της Ροδόπης. 1: Μεταλικά ιζήματα, 2: ενότητα Παγγαίου, 3: ενότητα Σιδηρόνερου, 4: σχηματισμοί της Περιοδοπικής ζώνης, 5: γραμμή επώθησης (Μουντράκης, 1985).....	53
Εικόνα 8 Γεωλογικός χάρτης από βασικό χάρτη της Ελλάδος, φύλλο Προσοτσάνης,(για υπόμνημα βλέπε παρακάτω εικόνα) Ι.Γ.Μ.Ε., 1982 .....	55
Εικόνα 9 Στρωματογραφική στήλη μεταμορφωμένων πετρωμάτων ευρύτερης περιοχής Νομού Δράμας, Ι.Γ.Μ.Ε., 1982 .....	56
Εικόνα 10 Λατομείο μαρμάρου στα Κοκκινόγεια Δράμας.....	57
Εικόνα 11 Απόσπασμα τοπογραφικού χάρτη ευρύτερης περιοχής λατομικού χώρου κλίμακας 1:100.000.....	60
Εικόνα 12 Grey Lais Πηγών.....	65
Εικόνα 13 Pink Lais Πηγών .....	65
Εικόνα 14 Σιαγονωτός σπαστήρας .....	69
Εικόνα 15 Jet Mill της British Rema.....	70
Εικόνα 16 Φασματοφωτόμετρο τύπου CARY 100 .....	73

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι επιχειρήσεις μαρμάρου είναι η απόθεση των στείρων της εξόρυξης και επεξεργασίας. Η αξιοποίησή τους βοηθάει στην οικονομικότητα της δραστηριότητας και αποτελεί, προφανώς, την καλύτερη μορφή περιβαλλοντικής προστασίας, αφού συνεισφέρει στη "μείωση του προβλήματος στην πηγή".

Ορισμένοι από τους λόγους, που ενισχύουν το παραπάνω συμπέρασμα, είναι οι ακόλουθοι:

α. Το κόστος εξόρυξης των παραπροϊόντων και απορριμμάτων της εξορυκτικής δραστηριότητας, όχι μόνο δεν αποσβένεται από την αξιοποίησή τους, αλλά, αντίθετα, προστίθεται στο κόστος του προϊόντος.

β. Στις περισσότερες περιπτώσεις το κόστος του προϊόντος επιβαρύνεται με το κόστος μεταφοράς και απόθεσης των παραπροϊόντων και απορριμμάτων. Στο κόστος απόθεσης θα πρέπει να συνυπολογισθούν το κόστος μεταφοράς από το μέτωπο στους σωρούς των αποθέσεων, το κόστος της γης που δεσμεύεται, το κόστος που προέρχεται από πιθανά εμπόδια και δυσλειτουργίες κ.λπ.

γ. Το περιβαλλοντικό κόστος. Στην έννοια αυτή δεν περιέχεται μόνο το κόστος της αποκατάστασης του περιβάλλοντος, αλλά και άλλες πλευρές του, όπως η μείωση της αξίας της γης στην ευρύτερη περιοχή, ο αρνητικός αντίκτυπος σε άλλες οικονομικές δραστηριότητες, π.χ. τουρισμός κ.λπ.

Τα στείρα του μαρμάρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή, στην παραγωγή επιχρισμάτων και ως πληρωτικά υλικά.

Πληρωτικά υλικά είναι οι ουσίες που αποτελούνται από μικρά σωματίδια και χρησιμοποιούνται είτε για να καταλαμβάνουν κάποιον όγκο στην σύνθεση του τελικού προϊόντος μειώνοντας το κόστος του (filler), είτε για να βελτιώσουν κάποια τεχνική ή οπτική ιδιότητα του προϊόντος (extender).

Οι χρήσεις των πληρωτικών υλικών του μαρμάρου είναι πολλές με κυριότερες την χρησιμοποίησή τους στην παραγωγή χρωμάτων, γυαλιού και πλαστικών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ερευνήσουμε το κατά πόσο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το μάρμαρο που εξορύσσεται από λατομείο στην περιοχή <<Κερασιές>> του Δ. Κοκκινογείων του Ν. Δράμας ως πληρωτικό υλικό σε διάφορες εφαρμογές.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΜΑΡΜΑΡΑ

### 2.1. Γενικά στοιχεία του μαρμάρου

Η λέξη «μάρμαρο» χρησιμοποιείται με άλλη έννοια από τους γεωεπιστήμονες, με άλλη από τους τεχνικούς ή τους ανθρώπους που το εξορύσσουν και το εμπορεύονται και με άλλη από τους νομικούς. Στην επιστημονική ορολογία «μάρμαρο» είναι το μεταμορφωμένο πέτρωμα, που είναι προϊόν μεταμόρφωσης των ασβεστόλιθων. Αποτελείται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) και ανθρακικό μαγνήσιο [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], έχει κρυσταλλική μορφή και κοκκώδη ή ζαχαρώδη υφή. Ο ασβεστόλιθος είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα που σχηματίστηκε αρχικά σαν ασβεστολιθική ιλύς στον πυθμένα λίμνης ή στον πυθμένα θάλασσας. Ασβεστολιθικό υλικό αποτίθεται κυρίως στις θαλάσσιες λεκάνες, μεταφερόμενο από την ξηρά. Η ασβεστολιθική ιλύς είναι χημικό ίζημα, χαρακτηρίζεται μικριτικό υλικό, με την πάροδο του χρόνου συσσωρεύεται με κλαστικό υλικό (κόκκοι χαλαζία, αστρίων, μαρμαρυγία) ή με διάφορα υπολείμματα σκελετικών απολιθωμάτων ή μη σκελετικών κόκκων (ωοειδή) και αποκτά μεγάλο πάχος. Στη συνέχεια κατά το στάδιο της διαγένεσης προκύπτει η σκλήρυνση της ασβεστολιθικής ιλύος και ο σχηματισμός του ασβεστολιθικού πετρώματος. Σε πολλές περιπτώσεις όλο το ασβεστολιθικό πέτρωμα συνίσταται από μικριτικό υλικό, με αποτέλεσμα να είναι πολύ σκληρό, να έχει κογχοειδή θραυσμό και πολύ μικρό πορώδες .

Όταν ο ασβεστόλιθος βρεθεί σε βαθύτερα σημεία του στερεού φλοιού της γης, όπου επικρατούν υψηλότερες πιέσεις και μεγαλύτερες θερμοκρασίες από τις συνήθεις, μεταμορφώνεται σε άλλο πέτρωμα. Το νέο πέτρωμα, αν και συνίσταται από το ίδιο ορυκτό, τον ασβεστίτη, έχει αλλάξει την κοκκομετρική του σύσταση. Οι αρχικοί μικροκρύσταλλοι του ασβεστίτη ανακρυσταλλώνονται και ενώνονται μεταξύ τους προς μεγαλύτερους κρυστάλλους, που είναι ευδιάκριτοι στο μικροσκόπιο. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι συνήθως ορατοί και με γυμνό μάτι. Το νέο αυτό πέτρωμα με τον διαφορετικό ιστό καλείται μάρμαρο.



Με τον όρο «μάρμαρο» τεχνικά εννοείται κάθε πέτρωμα που μπορεί να εξορυχθεί σε όγκους ικανών διαστάσεων, να λειανθεί και να χρησιμοποιηθεί στην μαρμαρική τέχνη. Με την εμπορική ονομασία «μάρμαρα» χαρακτηρίζονται εκτός από τα κατεξοχήν ή τα γνήσια μάρμαρα δηλαδή αυτά που η γεωλογική επιστήμη χαρακτηρίζει ως μάρμαρα, και μία σειρά από άλλα πετρώματα, τα οποία επιδέχονται κοπή σε όγκους και σε σχετικά λεπτές πλάκες καθώς και λείανση. Τέτοια πετρώματα είναι οι ασβεστόλιθοι, οι σερπεντίνες, ορισμένα κροκαλοπαγή κλπ.

Ένα πέτρωμα για να είναι εμπορεύσιμο ως «μάρμαρο» πρέπει να πληρεί τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. Να στιλβώνεται και μετά την στίλβωση να παρουσιάζει χρώμα και χρωματικά σχέδια αισθητικώς προσφερόμενα για τη διακόσμηση κτιρίων, την κατασκευή μνημείων και διαφόρων έργων τέχνης ή να έχει ιστό κατάλληλο για τη χρήση του στη γλυπτική.
2. Να εξορύσσεται σε ογκόλιθους ενός ελαχίστου όγκου χωρίς ασυνέχειες και ελαττώματα.
3. Να παρουσιάζει ένα ελάχιστο όριο αντοχής στην αποσάθρωση, την μηχανική αντοχή και ιδιαίτερα στην τριβή του.

Έτσι στην μαρμαρική τέχνη χρησιμοποιούνται τόσο τα μεταμορφωμένα (μάρμαρα, γνεύσιοι, σχιστόλιθοι, σιπολίτες) όσο και τα ιζηματογενή πετρώματα (ασβεστόλιθοι, δολομίτες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, λατυποπαγή), αλλά και τα πυριγενή (γρανίτες, μονζονίτες, γάββροι, σερπεντινίτες). Είναι λοιπόν φανερό ότι στην Ελλάδα έχουν μεγάλη εξάπλωση τα διακοσμητικά πετρώματα, αφού σε όλη τη διάρκεια της γεωλογικής της ιστορίας επηρεάστηκε από συνθήκες πελαγικής νηριτικής ιζηματογένεσης καθώς επίσης και από έντονες συνθήκες μαγματισμού, μεταμόρφωσης και ορογένεσης.

Με τις ορογενετικές διεργασίες (πτυχώσεις, ρήγματα, πιέσεις), τα ασβεστολιθικά πετρώματα καθώς επίσης και άλλα ιζηματογενή πετρώματα ανυψώνονται και δημιουργούν χέρσους ή και υψηλές οροσειρές.

## **2.2. Χαρακτηριστικά του μαρμάρου**

### **2.2.1. Είδη μαρμάρου**

Όπως προαναφέρθηκε το μάρμαρο είναι μεταμορφωμένο πέτρωμα και διακρίνονται τα παρακάτω είδη:

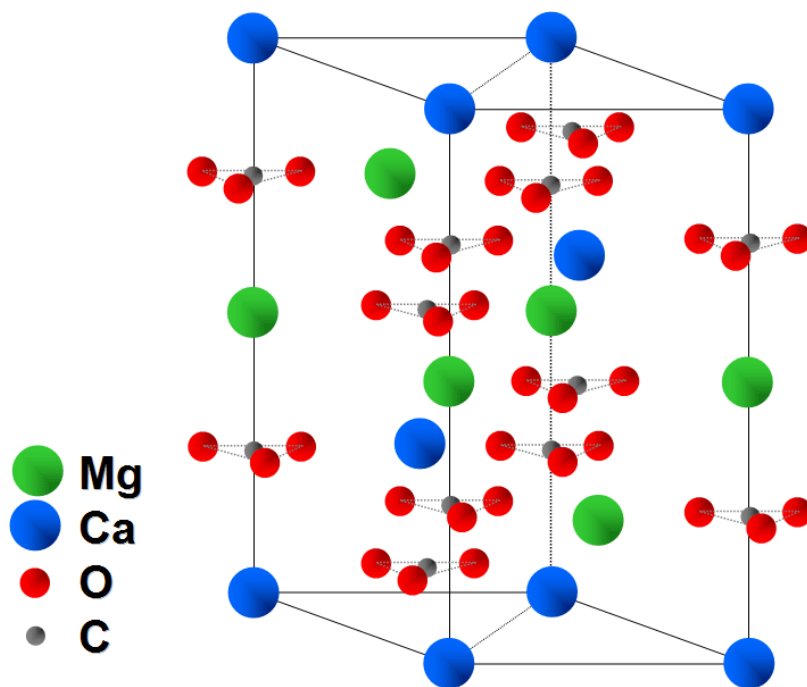
#### **2.2.1.1. Ασβεστιτικά μάρμαρα ή γνήσια μάρμαρα**

Ως γνήσια μάρμαρα χαρακτηρίζονται εκείνα που ανταποκρίνονται στον ορισμό του μαρμάρου, όπως τον δίνει η γεωλογία δηλαδή είναι πετρώματα που προέρχονται από την μεταμόρφωση των ασβεστόλιθων. Το κύριο ορυκτολογικό συστατικό του πετρώματος είναι ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ). Ο ασβεστίτης σχηματίζει κρυστάλλους με τέλειο σχισμό κατά τρεις διευθύνσεις παράλληλες με τις έδρες ενός ρομβόεδρου. Ο σχισμός αυτός προκαλεί τις τοπικές ανακλάσεις του φωτός στις σχισμογενείς έδρες των κρυστάλλων, που ονομάζονται «μαρμαρυγή». Έτσι το πέτρωμα αυτό είναι κατάλληλο για την κατασκευή γλυπτών αντικειμένων. Η σκληρότητα κατά Mosh του ασβεστίτη είναι 3, που σημαίνει ότι το μάρμαρο είναι μαλακό πέτρωμα. Το ειδικό βάρος του ασβεστίτη είναι  $2,7 \text{ g/cm}^3$ . Το χρώμα του είναι λευκό έως άχρωμο, με προσμίξεις έχει διάφορες αποχρώσεις.

#### **2.2.1.2. Δολομιτικά μάρμαρα**

Εκτός από το ορυκτό ασβεστίτη τα μάρμαρα είναι δυνατό να περιέχουν και το ορυκτό δολομίτη [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]. Ο δολομίτης κρυσταλλογραφικά μοιάζει με τον ασβεστίτη και έχει σκληρότητα κατά Mosh 3,5 ~ 4, αλλά είναι πιο εύθραυστος. Το ειδικό βάρος του δολομίτη είναι  $2,85 \text{ g/cm}^3$ . Έχει χρώμα λευκό έως άχρωμο και γκρι και γραμμή κόνεως λευκή. Η περιεκτικότητα των μαρμάρων σε δολομίτη ποικίλλει από 6% έως 90%. Όταν οι περιεκτικότητες

των μαρμάρων σε δολομίτη είναι υψηλές, γίνεται λόγος για δολομιτικά μάρμαρα, τα οποία είναι πιο εύθραυστα, οπότε σπιλβώνονται δυσκολότερα και φθείρονται ταχύτερα.



Εικόνα 1 Δομή δολομίτη

Η καθαρότητα επίσης του μαρμάρου εξαρτάται από την σύνθεση του αρχικού ιζήματος, από το είδος και τη φύση της μεταμόρφωσης αλλά και από τα φαινόμενα της μετασωμάτωσης. Μέσα στο πέτρωμα εκτός από τα δύο παραπάνω ανθρακικά ορυκτά είναι δυνατόν να υπάρχουν και άλλα ορυκτολογικά συστατικά σε διάφορες ποσότητες όπως χαλαζίας, μοσχοβίτης, φλωγοπίτης, πυρόξενος, κεροσίλβη, χλωρίτης, βιοτίτης, αιματίτης, λειμωνίτης, γραφίτης, χαλκοπυρίτης.

Η παρουσία των ορυκτών αυτών συστατικών όταν αυτά βρίσκονται σε ικανή ποσότητα επηρεάζουν τόσο τις τεχνικές ιδιότητες, όσο και το χρώμα του μαρμάρου. Έτσι τα φυλλώδη ορυκτά που παρουσιάζονται στο μάρμαρο, όπως είναι ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης και άλλα, αυξάνουν την σχιστότητά του, ενώ τα έγχρωμα ορυκτά δίνουν στο μάρμαρο χαρακτηριστικές αποχρώσεις. Ο χαλαζίας όταν βρίσκεται σε μικρές ποσότητες και σε μορφή μικρών κόκκων

μέσα στο μάρμαρο, αυξάνει την σκληρότητα και την αντοχή του μαρμάρου, αλλά μειώνει σημαντικά την δυνατότητα για καλή στίλβωση. Επίσης ο σιδηροπυρίτης μειώνει την αντοχή στην αποσάθρωση και δημιουργεί λεκέδες. Το χρώμα των γνήσιων μαρμάρων είναι συνήθως λευκό και μερικές φορές τεφρό.

Τα μάρμαρα διακρίνονται ως προς το μέγεθος των κόκκων του ασβεστίτη ή του δολομίτη σε:

1. *Χονδοκοκκώδη*, όταν οι κρύσταλλοι έχουν μέγεθος  $d = (2-6)$  mm.
2. *Μεσοκοκκώδη*, όταν η διάμετρος των κόκκων είναι  $d = (0.5-2)$  mm.
3. *Λεπτοκοκκώδη*, όταν η διάμετρος των κόκκων είναι  $d = (0.01-0.5)$  mm.

Τα γνήσια μάρμαρα διακρίνονται στο εμπόριο και την τεχνική, ανάλογα με το μέγεθος των κρυσταλλικών τους κόκκων, το γενικό χρώμα και τα χρωματικά σχέδια. Τα λεπτοκρυσταλλικά μάρμαρα θεωρούνται ανθεκτικότερα από τα χονδροκρυσταλλικά μάρμαρα. Ωστόσο η αντοχή τους εξαρτάται και από την ιστολογική τους κατασκευή.

### **2.2.2. Ποιότητα μαρμάρου**

Η ποιότητα και κατά συνέπεια η καταλληλότητα του μαρμάρου για τη χρήση του σε διάφορες κατασκευές, καθορίζεται από μια σειρά παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι:

- Η χρωματική και αισθητική του εμφάνιση.
- Η παρουσία και συχνότητα εγκλεισμάτων και λεκέδων.
- Η ορυκτολογική του σύσταση, ο ιστός και η υφή.
- Η χημική του σύσταση.
- Οι φυσικοχημικές και τεχνικές του ιδιότητες.

### 2.2.3. Χρώμα και αισθητική εμφάνιση

Κυρίαρχο στοιχείο της ποιότητας στο μάρμαρο αποτελεί το χρώμα. Η εμπορική αξία του εξαρτάται από την σπανιότητα, την διάταξη, την σταθερότητα και την διάρκεια του χρώματος στο χρόνο. Το χρώμα του μαρμάρου μπορεί να προέρχεται από τα ορυκτά που το απαρτίζουν. Τότε το μάρμαρο λέγεται ιδιοχρωματικό. Όταν το χρώμα του προέρχεται από μικρές ποσότητες χρωστικών ουσιών που βρίσκονται στη μάζα του, τότε λέγεται αλλοχρωματικό.

Τα πιο συνηθισμένα ορυκτά που δίνουν λευκό χρώμα στο ιδιοχρωματικό μάρμαρο είναι ο ασβεστίτης, οι άστριοι και ο δολομίτης. Ο βιοτίτης δίνει μαύρο ή σκούρο πράσινο χρώμα και ο αμφίβολος πράσινο χρώμα. Ο χλωρίτης, ο αντιγορίτης και το επίδοτο δίνουν πράσινο ανοιχτό χρώμα. Ο αιματίτης και ο λειμωνίτης δίνουν το κοκκινωπό και κιτρινωπό χρωματισμό αντίστοιχα. Η παρουσία τέλος των οργανικών ουσιών δίνει το κίτρινο ή μαύρο χρώμα.

Ελάχιστα μάρμαρα διατηρούν το αρχικό τους χρώμα όταν είναι εκτεθειμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα σε εξωτερικούς χώρους. Σε υγρά κλίματα, οι επιφάνειες γίνονται μουντές και καλύπτονται από μια κρούστα λιγότερο ή περισσότερο σκούρα. Από τις χρωστικές ουσίες, οι λιγότερο σταθερές είναι οι οργανικές ουσίες. Το μαύρο χρώμα του μαρμάρου που προέρχεται από αυτές είναι πολύ ευαίσθητο και με την πάροδο του χρόνου αλλοιώνεται.

### 2.2.4. Ιστός και ρωγμές

Σημαντικό για την εξόρυξη, την επεξεργασία και την διακοσμητική εμφάνιση του μαρμάρου είναι το είδος του ιστού. Ο ιστός καθορίζει τον τρόπο σύνδεσης των ορυκτών κόκκων στο πέτρωμα. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί ιστοί του μαρμάρου :

Άστρωτος ιστός: Ο ιστός χαρακτηρίζεται άστρωτος, εφόσον οι κόκκοι επιμήκους, πρισματικής, πλακώδους ή φυλλώδους μορφής, έχουν τυχούσα

διεύθυνση στο χώρο. Ο άστρωτος ιστός έχει ως συνέπεια να παράγονται επιφάνειες θραύσης τυχαίας διεύθυνσης κατά την θραύση του μαρμάρου.

Παράλληλος ιστός: Είναι ο ιστός όπου οι κόκκοι των αναφερόμενων μορφών είναι λιγότερο ή περισσότερο προσανατολισμένοι προς μια διεύθυνση. Ο ιστός αυτός εκδηλώνει κατά την θραύση του μαρμάρου παραλληλία των θραυσιγενών επιφανειών, ανάλογη με την παραλληλία του ίδιου του ιστού.

Ο παράλληλος ιστός έχει συνέπεια, το πέτρωμα να έχει κατά τις διάφορες διευθύνσεις διαφορετική αντοχή στη συρματοκοπή, το σχίσσιμο, την διάτρηση, την λείανση και την στίλβωση. Ο ιστός αυτός παράγεται από διευθυνόμενες τεκτονικές πιέσεις κατά την κρυστάλλωση ή και την ανακρυστάλλωση του πετρώματος. Στα περισσότερα γνήσια μάρμαρα ο παράλληλος ιστός οφείλεται στην ιζηματογένεση. Σε αυτή την περίπτωση ο ιστός συμπίπτει με την στρώση. Η στρώση μπορεί και αυτή να προκαλέσει ανισοτροπία στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του μαρμάρου. Επομένως, εύκολα προκαλείται θραύση και δημιουργία ρωγμών, παράλληλα σε αυτή.

Ρωγγμή είναι μια θραυσιγενής επιφάνεια λιγότερο ή περισσότερο επίπεδη, κατά μήκος της οποίας δεν έχει λάβει χώρα αισθητή μετακίνηση των εκατέρωθεν τεμαχίων. Οι ρωγγμές καθορίζουν το μέγεθος του ογκόλιθου που πρόκειται να εξορυχθεί και κατά συνέπεια το κόστος της εξόρυξης. Οι ρωγγμές είναι αποτέλεσμα θλιπτικών, εφελκυστικών ή και διατμητικών τύπων παραμορφώσεων σε προϋπάρχουσες μικρορωγγμές ή μακρορωγγμές του πετρώματος και μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες, τις συστηματικές και τις ακανόνιστες.

Οι συστηματικές είναι περισσότερο επίπεδες και δημιουργούν οικογένειες ρωγγμών παράλληλων έως σχεδόν παράλληλων. Οι ακανόνιστες ρωγγμές έχουν τυχαία διεύθυνση και σχηματίζονται μεταξύ των συστηματικών ρωγγμών.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ρωγγμών καθώς και η φύση και το πάχος του υλικού πλήρωσης τους (άργιλος ή κατακερματισμένο πέτρωμα) έχουν μεγάλη σημασία για την εξόρυξη των ογκομαρμάρων και για την ασφάλεια του προσωπικού του λατομείου. Όταν όμως οι ρωγγμές πληρωθούν και επουλωθούν με ασβεστίτη, δολομίτη ή χαλαζία είναι δυνατόν να μην

αποτελούν επιφάνειες μικρής αντοχής και να προσδίδουν διακοσμητικά χρωματικά σχέδια στο μάρμαρο.

Κάθε ογκόλιθος μαρμάρου παρουσιάζει μια, δυο ή τρεις κατευθύνσεις επιπέδων, περισσότερο ή λιγότερο κάθετων μεταξύ τους κατά τις οποίες το πέτρωμα ρωγματώνεται ή μπορεί να σχιστεί.

Στις κατευθύνσεις αυτές έχουν δοθεί ονόματα από τους Έλληνες λατόμους μαρμάρου. Η κατεύθυνση με την καλύτερη σχιστότητα καλείται πρόσωπο και δίνει συστηματικές ρωγμές με την καλύτερη παραλληλία. Το πρόσωπο συμπίπτει είτε με την καλύτερη σχιστότητα είτε με την στρώση του πετρώματος και είναι συνήθως επίπεδο. Κάθετα προς το πρόσωπο και παράλληλα προς την κατεύθυνση, την οποία έχουν πάρει οι επιμήκεις κόκκοι των ορυκτών, αναπτύσσεται συχνά μια σχιστότητα ατελέστερη της σχιστότητας του προσώπου που καλείται πλαινό (οι λατόμοι το ονομάζουν και μουρέλο) . Κάθετα προς το πρόσωπο και το μουρέλο, δηλαδή κάθετα προς την σχιστότητα και προς την ενδεχόμενη κατεύθυνση των επιμηκών κόκκων βρίσκεται το κεφάλι, δηλαδή η επιφάνεια εκείνη παράλληλα προς την οποία δεν υπάρχει καθόλου ή σπάνια υπάρχει μια πολύ ατελής σχιστότητα. Στην κατεύθυνση του κεφαλιού αναπτύσσονται σχεδόν μόνο ακανόνιστες ρωγμές, στις οποίες το πέτρωμα είναι συνήθως πολύ αποσαθρωμένο.

Εκτός από τις πιο πάνω τρεις κύριες οικογένειες συνεχειών του πετρώματος οι οποίες σχετίζονται με τον ιστό του, είναι δυνατόν να παρουσιάζονται οικογένειες ρωγμών συστηματικών ή ακανόνιστων που να διασχίζουν το πέτρωμα σε διαφορετικές κατευθύνσεις και να οφείλονται σε διαφορετικές τεκτονικές πιέσεις. Οι ρωγμές αυτές δίνουν ακανόνιστο σχήμα στον εξορυσσόμενο όγκο και για τον ορθογωνισμό του με λάξευση αφαιρείται μεγάλο ποσοστό αυτού.

### **2.2.5. Ορυκτολογική σύσταση και φυσικομηχανικές ιδιότητες**

Εκτός από το χρώμα, τον ιστό και της ρωγμές που παρουσιάζει το μάρμαρο προκειμένου να έχουμε ολοκληρωμένη άποψη για το προϊόν που πρόκειται

να χρησιμοποιηθεί είναι απαραίτητη η ορυκτολογική ανάλυση και ο προσδιορισμός των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων.

Σε ένα μάρμαρο ή άλλο διακοσμητικό λίθο είναι δυνατόν να μετρηθούν διάφορες φυσικομηχανικές ιδιότητες όπως:

- Το ειδικό βάρος
- Η απορροφητικότητα
- Η αντοχή σε θλίψη
- Η αντοχή σε κάμψη
- Η αντοχή σε κρούση
- Η αντοχή σε τριβή
- Το μέτρο ελαστικότητας
- Η γραμμική θερμική διαστολή
- Η θερμική αγωγιμότητα
- Η σκληρότητα
- Η αντοχή σε χημική διάβρωση
- Η αντοχή σε παγετό

### **2.3. Χρήσεις μαρμάρου**

Για την εφαρμογή του μαρμάρου στις κατασκευές θα πρέπει να τονιστεί ότι η καταλληλότητά του σε μια κατασκευή δεν κρίνεται ποτέ από μια ιδιότητά του, αλλά από συνδυασμό πολλών. Επίσης η εκτίμηση της καταλληλότητάς του θα πρέπει να βασίζεται σε παρατηρήσεις της συμπεριφοράς διαχρονικά.



### **2.3.1. Εσωτερικές επενδύσεις**

Στην επιλογή του μαρμάρου για εσωτερικές επενδύσεις, καθοριστική σημασία έχει ο διακοσμητικός παράγοντας. Έτσι το μάρμαρο θα πρέπει να επιδέχεται τέλεια λείανση. Την ιδιότητα αυτή εκπληρώνουν πολύ συμπαγή και ομοιογενή πετρώματα.

Για ειδικές χρήσεις όπως επενδύσεις λουτρών και κουζινών, η επιλογή του υλικού γίνεται με γνώμονα την αντίστασή του στις συνεχείς καταπονήσεις από το ζεστό νερό και τους ατμούς. Μάρμαρα κατάλληλα για αυτές τις χρήσεις είναι εκείνα που συνδυάζουν μεγάλη αντοχή με μικρό συντελεστή εμποτισμού. Έτσι πολύ σπουδαία σημασία για την επιλογή υλικών στις εσωτερικές χρήσεις, παρουσιάζουν παράμετροι όπως το ειδικό βάρος, ο συντελεστής εμποτισμού και η αντοχή σε κάμψη.

### **2.3.2. Εξωτερικές επενδύσεις**

Η επιλογή του μαρμάρου για εξωτερικές επενδύσεις καθορίζεται από την σκληρότητα, το χρώμα του και την επεξεργασία της επιφάνειας του υλικού. Για την αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του μαρμάρου που προορίζεται στην τοποθέτηση των εξωτερικών επενδύσεων, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν οι γραμμικές δοκιμές των κυκλικών θερμοκρασιακών μεταβολών, ο προσδιορισμός του συντελεστή εμποτισμού και του συντελεστή θερμικής διαστολής. Επίσης, απαιτείται η γνώση της ομοιογένειας του υλικού. Όσον αφορά το πορώδες, η υψηλή τιμή του δεν είναι κατά ανάγκη αρνητική ένδειξη για αυτού του είδους τη χρήση.

### **2.3.3. Εξωτερικές δαπεδοστρώσεις**

Από άποψη χαρακτηριστικών για την επιλογή του μαρμάρου σε δαπεδοστρώσεις εξωτερικού χώρου, είναι σπουδαία η γνώση των

παραμέτρων που σχετίζονται με τις αντοχές στη θλίψη πριν και μετά από θερμοκρασιακή μεταβολή, την αντοχή στην φθορά από πρόσκρουση, την αντοχή στη φθορά από τριβή, καθώς επίσης και την αντοχή στις δοκιμές κυκλικών θερμοκρασιακών μεταβολών. Οι παράμετροι αυτοί θα πρέπει να αξιολογηθούν με τα γενικά χαρακτηριστικά της ομοιογένειας του πετρώματος

#### **2.3.4. Εσωτερικές δαπεδοστρώσεις**

Χαρακτηριστικά αναγκαία για την επιλογή του μαρμάρου στις εσωτερικές δαπεδοστρώσεις είναι η αντοχή στη φθορά από τριβή, η αντοχή στη φθορά από πρόσκρουση καθώς επίσης και η γνώση της αντοχής, της μικροσκληρότητας Knoop και της ομοιογένειας του υλικού.

#### **2.3.5. Σκάλες**

Στην επιλογή του μαρμάρου για σκάλες που στηρίζονται εν μέρει, μεγάλη σημασία αποδίδεται στην ιδιότητα της αντοχής στην κάμψη. Μεγάλη σπουδαιότητα έχουν και οι χώροι τοποθέτησής του. Έτσι μελετούνται ανάλογα οι ιδιότητες των μαρμάρων που απαιτούνται για τέτοιου είδους χρήσεις.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ

### 3.1. Γενικά για τα πληρωτικά

Τα πληρωτικά αποτελούν έναν δυναμικό κλάδο των βιομηχανικών ορυκτών, με έναν ευρύτατο τομέα εφαρμογής. Τα τελευταία χρόνια η ζήτησή τους αυξάνεται καθώς και οι απαιτήσεις σε σχέση με την ποιότητά τους.

Σύμφωνα με το Γερμανικό πρότυπο DIN 55943 σαν υλικό πλήρωσης ορίζεται ουσία αποτελούμενη από μικρά σωματίδια, η οποία παραμένει ουσιαστικά αδιάλυτη στον χρησιμοποιούμενο χώρο (medium) και χρησιμεύει είτε για να καταλαμβάνει κάποιον όγκο στη σύνθεση του προϊόντος μειώνοντας το κόστος του (filler στην αγγλική ορολογία), είτε για να βελτιώνει κάποια τεχνική ή οπτική ιδιότητα του προϊόντος (extender στην αγγλική ορολογία).



*Εικόνα 2 Πληρωτικά βιομηχανικών ορυκτών*

Η προσθήκη των πληρωτικών στα διάφορα προϊόντα βελτιώνει ορισμένα χαρακτηριστικά τους όπως:

- Χαρακτηριστικά ροής
- Χρώμα
- Κόστος προϊόντος
- Αντοχή στη θερμότητα
- Θερμική αγωγιμότητα
- Λάμψη
- Σκληρότητα, ψαθυρότητα και αντοχή σε κρούσεις
- Πλαστικότητα
- Ιξώδες
- Σημείο μαλάκυνσης
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Προβλήματα κατά την επεξεργασία

Στις περισσότερες περιπτώσεις η βελτίωση κάποιας ιδιότητας επιτυγχάνεται εις βάρος κάποιας άλλης ιδιότητας.

Για την παραγωγή πληρωτικών υλικών χρειάζεται αρχικά συγκρότημα πρωτογενούς – δευτερογενούς θραύσης και ταξινόμησης. Στην συνέχεια το υλικό μπορεί να τροφοδοτηθεί σε κλασικές μηχανές άλεσης (μύλους) ή σε air jet όπου η λειοτρίβηση γίνεται με την μεταξύ τους κρούση κόκκων υλικού, που κινούνται από δύο αντίθετα περιστρεφόμενους στροβίλους πεπιεσμένου αέρα.

Ακολουθεί η αεροταξινόμηση των παραγόμενων κλασμάτων και η συσκευασία τους (ενσάκιση και παλετάρισμα) για διάθεση προς τους πελάτες.

Το ανθρακικό ασβέστιο έχοντας αντικαταστήσει σε σημαντικό βαθμό τον καολίνη, είναι από τα πλέον διαδεδομένα υλικά πλήρωσης, με εφαρμογές σε ένα πολύ μεγάλο φάσμα βιομηχανικών προϊόντων.

Στις κυριότερες εφαρμογές του περιλαμβάνεται η παραγωγή χρωμάτων και κυρίως υδροχρωμάτων, που για περιβαλλοντικούς λόγους η παραγωγή τους έχει αυξητικές τάσεις.

Άλλα προϊόντα στα οποία χρησιμοποιούνται σαν πληρωτικό σημαντικές ποσότητες από το συγκεκριμένο υλικό είναι πλαστικά, φαρμακευτικά προϊόντα, ελαστικά, χαρτί, ταπετσαρίες, φυτοφάρμακα, συγκολλητικά, στεγανωτικά, μονωτικά (κόλες, σιλικόνες, πολυουρεθάνες) κ.λπ..

Από την φύση των προϊόντων αυτών είναι φανερό ότι πρέπει να υπάρχει αυστηρή τήρηση των προδιαγραφών σχετικά με τις ιδιότητες των πληρωτικών υλικών.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την ποιότητα και την χρήση των πληρωτικών είναι:

Η ορυκτολογική και χημική σύσταση. Σε πολλές περιπτώσεις είναι κρίσιμη για την χρήση των πληρωτικών. Έτσι π.χ. δε χρησιμοποιείται ασβεστόλιθος στη βιομηχανία όξινου χαρτιού γιατί αντιδρά με το όξινο περιβάλλον σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του καολίνη. Γενικά χρησιμοποιούνται πληρωτικά υψηλής καθαρότητας που είναι αδρανή στο χημικό περιβάλλον παραγωγής ή λειτουργίας του προϊόντος. Σε ορισμένες εφαρμογές ακόμη και πολύ μικρά ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων επηρεάζουν σημαντικά την ανταγωνιστικότητα και την τιμή τους, για παράδειγμα οι έγχρωμες προσμίξεις του δολομίτη ( $Fe_2O_3$ , Mn, Cr, Ti) στη Βιομηχανία Χρωμάτων.

Χρώμα. Παίζει σημαντικό ρόλο όταν το πληρωτικό χρησιμοποιείται σε προϊόντα των οποίων το χρώμα είναι ουσιώδης ιδιότητα (βιομηχανίες χρωμάτων, χαρτιού κλπ). Σαν γενικός κανόνας θεωρείται ότι τα πληρωτικά γίνονται τόσο ευκολότερα αποδεκτά στην αγορά όσο μεγαλύτερη είναι η λευκότητά τους.

Σκληρότητα. Χαρακτηρίζεται σαν η αντίσταση των κρυστάλλων σε μια βίαιη μηχανική επέμβαση επάνω τους. Επηρεάζει τόσο τη χρήση του πληρωτικού όσο και το κόστος παραγωγής. Τα σκληρά ορυκτά προκαλούν φθορές στο μηχανολογικό εξοπλισμό εξόρυξης και λειοτρίβησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πάντως, η υψηλή σκληρότητα είναι επιθυμητή, γιατί βελτιώνει την αντοχή στην απόξεση των τελικών προϊόντων.

Σχήμα κόκκων. Επηρεάζει σε αρκετές περιπτώσεις τη συμπεριφορά του πληρωτικού. Μερικά πληρωτικά χρησιμοποιούνται κυρίως για το ιδιαίτερο σχήμα των κόκκων τους, όπως ο ινώδης αμίαντος (καλά ενισχυτικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών) ή οι φυλλοειδείς κόκκοι της μίκας που βελτιώνουν ορισμένα χαρακτηριστικά των χρωμάτων.

Μέγεθος κόκκων. Ιδιαίτερο ρόλο παίζει η κοκκομετρία του υλικού που κατά κανόνα είναι πολύ μικρή (0,1 μm - λίγες δεκάδες μm). Επηρεάζει την επιλογή χρήσης του υλικού και την τιμή πώλησης του στην αγορά. Η μείωση των κόκκων του εξορυσσόμενου πετρώματος στο επιθυμητό μέγεθος επιτυγχάνεται με την προπαρασκευή του υλικού σε κυκλώματα θραύσης, λειοτρίβησης και ταξινόμησης. Ακόμα η μείωση της κοκκομετρίας περιορίζει τα προβλήματα που προκύπτουν από την υψηλή σκληρότητα.

Δείκτης διάθλασης. Έχει άμεση σχέση με το χρώμα και ισχύουν και για αυτόν ανάλογα πράγματα. Μεγάλη σημασία έχει η διαφορά των δεικτών διάθλασης πληρωτικού και του υλικού στο οποίο προστίθεται. Όσο μικρότερη είναι αυτή η διαφορά, τόσο λιγότερο εμφανής είναι η παρουσία του πληρωτικού στο προϊόν.

Υδατοδιαλυτότητα. Ιδιότητα που εκφράζει την ευκολία με την οποία διαλύεται το πληρωτικό στο νερό. Κατά κανόνα απαιτείται μικρή διαλυτότητα στο νερό για όλες σχεδόν τις εφαρμογές των πληρωτικών.

Άλλες ιδιότητες των πληρωτικών που έχουν ιδιαίτερη αξία για την αποτελεσματικότητά τους είναι η σταθερότητα στην κατανομή, η λευκότητα, η ειδική επιφάνεια, η απορρόφηση συνδετικού μέσου, το ειδικό βάρος και το pH.

### **3.2. Κόστος των πληρωτικών υλικών**

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των πληρωτικών είναι η τιμή πώλησης τους και από αυτήν εξαρτάται αν θα προχωρήσει η εταιρία στην εκμετάλλευσή τους. Η τιμή των πληρωτικών είναι υψηλότερη από όλα τα βιομηχανικά ορυκτά, επομένως μπορεί να προσφέρει μεγάλα περιθώρια κέρδους.

Τα στοιχεία που επηρεάζουν το ύψος της τιμής πώλησης αναφέρονται τόσο στα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού, όσο και στα επίκτητα. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

- Η χημική καθαρότητα του υλικού.
- Το μέγεθος της παρεχόμενης κοκκομετρίας.
- Η τυποποίηση της κοκκομετρίας σε περιορισμένα όρια.
- Η βελτίωση του υλικού με χημικές μεθόδους.

Η τιμή των fillers πληρωτικών είναι πολύ μικρότερη της πρώτη ύλης ενώ τα extenders πληρωτικά συχνά έχουν μεγαλύτερη τιμή από την πρώτη ύλη.

### **3.3. Απαιτήσεις παραπροϊόντων μαρμάρου**

Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση το μέγεθος τεμαχιδίων, τη χημική σύσταση (% κ.β.) και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους (Power 1985, Oates 1998, Harben 2002).

Πίνακας 1 Απαιτήσεις για την χρήση παραπροϊόντων μαρμάρου

	Μέγεθος τεμαχιδίων/κόκκων	CaCO <sub>3</sub>	MgO	Απαιτήσεις άλλων συστατικών
Λίθοι δόμησης/ τεχνικών έργων	>30 cm			
Παραγωγή αδρανών	1-200 mm			
Παραγωγή ασβέστου	<40 mm	>95%		<1% SiO <sub>2</sub>
Βελτιωτικά εδαφών	<5 mm		<5%	
Τσιμεντοβιομηχανία		>65%	<4%	<1,5% A.Y., <0,1% F, <0,5% (P+Zn+ Pb), <3% L.O.I.
Βιομηχανία λιπασμάτων	0,2-2 mm	>60%	5-20%	
Μεταλλουργία	<30 mm	>97%		<3% (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO+MnO), <0,02% P, <0,1% S
Κατεργασία σακχαρότευτλων		>98,5%		<0,5% SiO <sub>2</sub>
Περιβαλλοντικές χρήσεις και αποθείωση καπνοδόχων	<0,1 mm	>95%	1-2%	2% SiO <sub>2</sub> , 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,02% MnO, 1000 ppm Cl
Συμπληρώματα ζωοτροφών		>98%		~0 SiO <sub>2</sub> , ~0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ~0 (As+F+Hg+Pb+H.M.)



Βιομηχανία ελαστικών	<10 μm	>98%		0,03% (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O), <0,02% MnO, <0,005% CuO, <0,2% L.O.I.
Παραγωγή φιαλών	1-5 mm			<0,1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <0,001% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <0,1% υγρασία
Χαρτοβιομηχανία	<10 μm	95-97%		>90% λευκότητα, <35 mg αποξεστικότητα, <30 ml/100 g απορροφητικότητα ελαίου
Παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου		>97%	<0,5%	<1,2% SiO <sub>2</sub> , <0,5% (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), <0,004% P, S = ίχνη
Φαρμακευτική		>98,8%		<1% (Mg+αλκάλια), <0,05% Fe, <0,002% H.M., <0,0005% F, <3 ppm As, <3 ppm Pb, <0,5 ppm Hg, <0,2% A.Y.
Παραγωγή υαλοπινάκων				
Ασβεστιτικό	1-5 mm	>55	<0,8	<0,35% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <0,08% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <0,05% SO <sub>3</sub> , <0,6% A.Y., <0,1% C, <0,05% υγρασία
Δολομιτικό	1-5 mm	>30	>21,5	<0,40% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <0,25% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <0,20% SO <sub>3</sub> , <0,6% A.Y., <0,4% C, <0,05% υγρασία

Όπου : A.Y. = αδιάλυτο υπόλειμμα, H.M. = βαρέα μέταλλα, L.O.I. = απώλεια πύρωσης.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΜΑΡΜΑΡΟΥ

Τα παραπροϊόντα του μαρμάρου και τα απορρίμματά του συναντώνται σε πολλές εφαρμογές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

1. Χρήσεις ως πληρωτικά υλικά:

- Βιομηχανία πλαστικών
- Χαρτοβιομηχανία
- Μεταλλουργία
- Παραγωγή Χρωμάτων
- Γεωργία – Παραγωγή λιπασμάτων
- Παραγωγή κεραμικών
- Παραγωγή πυρίμαχων προϊόντων
- Βιομηχανία συγκολλητικών υλικών
- Παραγωγή χημικών προϊόντων
- Βιομηχανία ελαστικών
- Υαλουργία
- Παραγωγή βιτουμειούχων συνδέσεων

2. Άλλες χρήσεις παραπροϊόντων:

- Παραγωγή υλικών αμμοβολής
- Κλάδος κατασκευής οδοστρωμάτων και δομικών υλικών

## 4.1 Χρήσεις πληρωτικών μαρμάρου

### 4.1.1. Παραγωγή Πλαστικών

Τα πλαστικά αποτελούν ένα από τους βασικούς καταναλωτές των μη μεταλλικών ορυκτών παγκοσμίως. Ο ρόλος των πληρωτικών είναι η μείωση του κόστους αλλά και η βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Είναι υλικά που έχουν ως βάση τις φυσικές ή συνθετικές υψηλομοριακές ενώσεις (πολυμερή) και είναι ικανά υπό την επίδραση της θέρμανσης ή της πίεσης να διαμορφώνονται και να διατηρούν σταθερά το σχήμα της διαμόρφωσής τους.

Στα πλαστικά υλικά περιλαμβάνονται μια πολύ μεγάλη ομάδα προϊόντων, τα οποία καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πλαστικών προϊόντων είναι οι ακόλουθες:

1. Η συνδετική ουσία: Είναι η υψηλομοριακή ένωση. Χρησιμοποιούνται διάφορες πολυμερείς οργανικές ενώσεις.
2. Βελτιωτικά πληρωτικά υλικά: Χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών, κυρίως λόγω του σχήματος των κόκκων (ινώδης μορφή, φυλλοειδής, κ.ά.) Τέτοια πληρωτικά είναι ο αμίαντος, η μίκα και ο βολλαστονίτης.
3. Filler πληρωτικά υλικά: Χρησιμοποιούνται σε αρκετές περιπτώσεις πλαστικών, με κύριο σκοπό τη μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος. Τέτοια πληρωτικά είναι τα ανθρακικά, ο τάλκης, ο βαρύτης, οι αστρίοι, ο καολίνης, ο μαρμαρυγίας, ο περλίτης, ο νεφελίνης, ο συκνίτης, τα πυριτικά κ.ά.
4. Παράγοντες βελτίωσης της πλαστικότητας: οι οποίοι αυξάνουν την πλαστικότητα και την ελαστικότητα.
5. Χρωστικές, σταθεροποιητές, λιπαντικά και άλλες δευτερεύουσες ουσίες.

Τα πλαστικά, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους μετά τη διαμόρφωση στο τελικό σχήμα, διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

- ✓ Τα θερμοπλαστικά, τα οποία μετά τη διαμόρφωσή τους στο τελικό σχήμα, όταν υποστούν επίδραση της θερμότητας μαλακώνουν και μπορούν να επαναδιαμορφωθούν.
- ✓ Τα θερμοσκληρυνόμενα, που διαμορφώνονται μόνιμα και δε μαλακώνουν με τη θερμότητα.

Τα πληρωτικά προστίθενται και στα δυο είδη. Το ποσοστό συμμετοχής τους είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση των θερμοσκληρυνόμενων. Θεωρητικά, για το ανθρακικό ασβέστιο και για 100 μέρη πολυμερούς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν 10 - 50 μέρη ανθρακικού ασβεστίου στα θερμοπλαστικά και 20 - 80 μέρη στα θερμοσκληρυνόμενα.

Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των πληρωτικών στα πλαστικά είναι:

Το σχήμα και το μέγεθος του κόκκου.

Η λευκότητα.

Δείκτης διάθλασης.

Ειδικό βάρος. Προτιμούνται τα πληρωτικά με μικρότερο ειδικό βάρος, ώστε να μειώνεται η συνολική μάζα του τελικού προϊόντος.

Απορρόφηση πολυμερούς. Η απορρόφηση πολυμερούς από το πληρωτικό προκαλεί αύξηση του ιξώδους, γεγονός που άλλοτε είναι θετικό και άλλοτε αρνητικό, ανάλογα με τις συγκεκριμένες συνθήκες της εφαρμογής.

Υγρασία: Το πληρωτικό πρέπει να είναι ξηρό.

Διασπορά: Η καλή διασπορά του πληρωτικού στη μάζα του υλικού, όπου προστίθεται, είναι απαραίτητη. Υλικά που τείνουν να συσσωματώνονται βελτιώνονται με ειδική επιφανειακή κατεργασία.

Εκτός του δείκτη διάθλασης και του ειδικού βάρους, υπάρχει μια μεγάλη διαφοροποίηση των ποικίλων ανθρακικών πληρωτικών, ως προς τις άλλες ιδιότητες. Το γεγονός αυτό οδηγεί διεθνώς σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων και σε μια εξαιρετικά ανταγωνιστική αγορά. Έτσι η εισαγωγή ενός νέου

ανθρακικού πληρωτικού στα πλαστικά αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, η οποία μεταξύ των άλλων προϋποθέτει την συγκριτική μελέτη της επίδρασης του στο τελικό προϊόν.

Στη χώρα μας, παρά το γεγονός ότι υπάρχει μια πολύ μεγάλη ποικιλία λευκών ανθρακικών ορυκτών, έχει καθυστερήσει σημαντικά η συστηματική ερευνητική προσπάθεια για την μελέτη των δυνατοτήτων αξιοποίησής τους στα πλαστικά.

Η προσθήκη πληρωτικών στα πλαστικά επηρεάζει ορισμένα φυσικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Αυτά είναι:

Το μέτρο ελαστικότητας. Μειώνεται με την προσθήκη πληρωτικών.

Η ικανότητα επιμήκυνσης. Ελαττώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των πληρωτικών.

Η αντοχή στην κρούση. Αυξάνεται με την προσθήκη των ενισχυτικών πληρωτικών και των σκληρών πυριτικών.

Η αντοχή στην κάμψη. Μειώνεται με την χρήση πληρωτικών. Αυξάνεται με τα ενισχυτικά πληρωτικά.

Η αντοχή σε θλίψη. Τη μειώνουν τα ανθρακικά, ο τάλκης και ο βαρύτης.

Η αντοχή σε απόξεση. Αυξάνεται με την προσθήκη πυριτικών.

Ηλεκτρικές ιδιότητες. Βελτιώνονται με τα πυριτικά, τη μίκα, το νεφελίνη και το συκνίτη.

Αντοχή σε διάβρωση. Βελτιώνεται με τη χρήση πυριτικών.

Τα ανθρακικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μαζικά πληρωτικά στα πλαστικά, δηλαδή να έχουν ευρεία χρήση και να συμμετέχουν σε μεγάλη περιεκτικότητα στην τελική σύσταση. μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές και μαλακού και σκληρού PVC. Η χρήση τους στο σκληρό PVC έχει ως στόχο κυρίως την βελτίωση των χαρακτηριστικών επεξεργασίας ή και των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος και λιγότερο τη μείωση του κόστους. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με χρήση σχετικά μικρής αναλογίας επιφανειακά επεξεργασμένου πληρωτικού υλικού, ειδικής κοκκομετρίας. Αντίθετα το μαλακό ή πλαστικοποιημένο PVC, που προέρχεται

από ανάμιξη ρητίνης PVC με συνήθως υγρά πρόσθετα, τους πλαστικοποιητές σε αναλογίες άνω των 25 phr (μέρη βάρους ανά 100 μέρη βάρους ρητίνης), αποτελεί ένα από τα προνομιακά πεδία χρήσης των ανθρακικών πληρωτικών. Σε ορισμένες μάλιστα εφαρμογές, ανθρακικά πληρωτικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν και σε αναλογίες αναλογίες άνω των 100 phr.

Η χρήση τους στην παραγωγή πλαστικών έχει πολλά πλεονεκτήματα. Τα σημαντικότερα είναι το χαμηλό κόστος, η εύκολη διασπορά, η χαμηλή απορροφητικότητα, η σχετικά μικρή σκληρότητα. Σε πολύ μικρές κοκκομετρίες προσδίδουν σημαντική λάμψη στο τελικό προϊόν και βοηθούν στη μείωση του φαινομένου λεύκανσης στο λύγισμα. Επιπλέον βελτιώνουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες, τη συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες, την αντοχή στις ατμοσφαιρικές πιέσεις, κ.ά..

Σε παγκόσμια κλίμακα χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές εφαρμογές. Ορισμένες από αυτές είναι τα πλαστικά μέρη αυτοκινήτων, φωνογραφικοί δίσκοι, θαλάσσια σκάφη, πλακίδια δαπέδου, στεγανοποιητικές μεμβράνες, πλαστικοί σωλήνες, μονωτικά ηλεκτρικών καλωδίων κ.λ.π.

#### **4.1.2. Χαρτοβιομηχανία**

Τα τελευταία 50 χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά η χρησιμοποίηση βιομηχανικών ορυκτών στη χαρτοποιία, με στόχο τη μείωση του κόστους παραγωγής του χαρτιού. Ο κλάδος της χαρτοβιομηχανίας είναι ένας από τους μεγαλύτερους πελάτες των πληρωτικών υλικών. Η παραγωγή μεγάλου αριθμού κατηγοριών χαρτιού με ποικίλα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, απαιτεί την προσθήκη διαφόρων πρόσθετων ουσιών στη χαρτόμαζα. Στα μέσα της δεκαετίας του 1990 στην Ευρώπη η περιεκτικότητα των ανόργανων πρόσθετων στο χαρτί έφτανε το 30%. Αρκετά είδη χαρτιού και χαρτονιού που χρησιμοποιούνται στις εκτυπώσεις περιέχουν ανόργανα πρόσθετα σε ποσοστό έως και 40% κ.β., ενώ το δημοσιογραφικό χαρτί μπορεί να περιέχει έως και 8%. Το βασικό συστατικό του χαρτιού είναι η κυτταρίνη. Χαρτί από κυτταρίνη, χωρίς κανένα πρόσθετο έχει μεγάλη απορροφητικότητα και ελάχιστη αντοχή στις καταπονήσεις (στυπόχαρτο, διηθητικό χαρτί,

χαρτοβάμβακας κ.ά.). Χαρτί που περιέχει πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά, παρουσιάζει αντοχή στις καταπονήσεις ώστε να έχει αδιαφάνεια και να μπορεί να εκτυπωθεί και στις δύο επιφάνειες. Το πληρωτικό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με συνδετικά υλικά, όπως είναι ο φελλός, για να γεμίσουν τα κενά που σχηματίζουν οι ίνες της κυτταρίνης. Μπορούν ακόμα να εφαρμοστούν στην παρασκευή επικαλυπτικών ουσιών, για την παραγωγή επικαλυμμένου χαρτιού. Περιέχονται στο κοινό χαρτί σε ποσοστό 8 - 20%, περιεκτικότητα που μπορεί να φτάσει και το 4 - 30%.

Ιδιαίτερη σημασία, για τον κλάδο αυτό, έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά των υλικών:

- Υψηλός δείκτης διάθλασης
- Χαμηλή σκληρότητα
- Χημική αδράνεια
- Ικανοποιητική απορροφητικότητα μελανιού
- Χαρακτηριστικά ροής που



*Εικόνα 3 Παραγωγή χαρτιού με χρήση πληρωτικών*

επιτρέπουν την ομαλή εφαρμογή τους

Η προσθήκη των πληρωτικών προσδίδει στο χαρτί ορισμένα απαιτούμενα χαρακτηριστικά, όπως απαλότητα, απορροφητικότητα μελανιού, καλές οπτικές ιδιότητες κ.λπ.. Παράλληλα βοηθάει στη διαδικασία επεξεργασίας του. Συγκεκριμένα επιτρέπει την ταχεία ξήρανση του χαρτιού και τη λειτουργία των μηχανών σε μεγάλες ταχύτητες.

Τα πληρωτικά υλικά (fillers) είναι αδρανή υλικά, συνήθως λευκές αδιάλυτες χρωστικές ουσίες, που προστίθενται στη χαρτόμαζα για να πληρώσουν τα

διάκενα μεταξύ των ινών της κυτταρίνης. Το μέγεθος των σωματιδίων τους είναι πολύ μικρό σε σύγκριση με το μήκος και τη διάμετρο των ινών και προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια των ινών. Βελτιώνουν τις οπτικές ιδιότητες του χαρτιού, αυξάνοντας το βαθμό ανάκλασης και την αδιαφάνεια. Αυξάνουν την πυκνότητα του χαρτιού, ενισχύουν τη διαστασιακή σταθερότητά του, βελτιώνουν την ομαλότητα, την εμφάνιση και τη συμπεριφορά κατά την εκτύπωση. Το ανώτατο όριο προσθήκης τους καθορίζεται από τις επιθυμητές ιδιότητες του χαρτιού, καθώς τα υλικά αυτά δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ίνες, αλλά αντίθετα τους παρεμποδίζουν με την παρεμβολή τους μεταξύ των ινών, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι μηχανικές αντοχές. Όταν το ποσοστό προσθήκης τους είναι πολύ υψηλό, δεν μπορούν να ενσωματωθούν ικανοποιητικά στο χαρτί και αποξέονται εύκολα (dusting). Οι λευκές αδιάλυτες χρωστικές (LAK, pigments) που χρησιμοποιούνται στη χαρτοποιία είναι φυσικά ή συνθετικά ανόργανα υλικά και σπανιότερα συνθετικά οργανικά πολυμερή. Χρησιμοποιούνται σε ξηρή μορφή ή ως αιώρημα.

Τις τελευταίες δεκαετίες, για οικονομικούς λόγους, είναι επιθυμητή η μείωση του βάρους ανά μονάδα επιφάνειας (basis weight) των χαρτιών εκτύπωσης. Αυτό σημαίνει μείωση της χρησιμοποιούμενης χαρτόμαζας, σε επίπεδο όμως ώστε να μην μειώνεται σημαντικά η αδιαφάνεια και να μην υποβαθμίζεται η συμπεριφορά του χαρτιού κατά την εκτύπωση. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη πληρωτικών και επικαλυπτικών μέσων στο χαρτί, τα οποία είναι πολύ φθηνότερα από τη χαρτόμαζα. Επιπλέον, η προσθήκη τους βελτιώνει την ποιότητα της εκτύπωσης και τις οπτικές ιδιότητες του χαρτιού. Η επίχριση της επιφάνειας του χαρτιού επιτρέπει την αύξηση του ποσοστού της δευτερογενούς χαρτομάζας που περιέχει, αφού το επίχρισμα δεν κάνει εμφανή τα κατώτερα οπτικά χαρακτηριστικά αυτής της χαρτομάζας. Το επιχρισμένο χαρτί μεγάλου βάρους (HWC, high weight coated) μπορεί να περιέχει δευτερογενή χαρτόμαζα σε ποσοστό έως και 30%.

Το πληρωτικό με τη μεγαλύτερη κατανάλωση σε αυτό τον κλάδο είναι ο καολίνης. Κατέχει το 80% της συνολικής κατανάλωσης πληρωτικών. Τα ανθρακικά είναι τα δεύτερα σε ζήτηση πληρωτικά. Η χρήση τους αυξήθηκε σημαντικά τα τελευταία χρόνια, μετά την ανάπτυξη της αλκαλικής μεθόδου για



την παραγωγή του χαρτιού. Η αλκαλική μέθοδος κερδίζει όλο και περισσότερο, σε βάρος της όξινης, της οποίας υπερτερεί, καθώς απαιτεί φθηνότερα υλικά. Πρόσφατες έρευνες ανακάλυψαν μια καινούρια μέθοδο κατεργασίας του ανθρακικού ασβεστίου με πολυμερή. Η μέθοδος αυτή κάνει τα ανθρακικά πληρωτικά συμβατά και με την όξινη διαδικασία, σε σημαντική αναλογία, που μπορεί να φτάσει το 50%.

Το επικαλυπτόμενο χαρτί υφίσταται ειδική επεξεργασία που αποσκοπεί στη βελτίωση του φύλλου στη μια ή και στις δύο πλευρές. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει είτε στη διάρκεια της παρασκευής του χαρτιού, είτε σε επόμενο, ιδιαίτερο στάδιο της παραγωγής του. Η επικαλυπτική ουσία αποτελείται από κάποιο πληρωτικό που βρίσκεται σε αιώρηση μέσα σε ένα συγκολλητικό μίγμα αμύλου, καζεΐνης, συνδετικού λατέξ κ.ά. συστατικών.

Στην εφαρμογή αυτή χρησιμοποιούνται καολίνης, ανθρακικά πληρωτικά ή μίγμα οξειδίου του τιτανίου με τάλκη, γη διατόμων, ένυδρη αλουμίνα και συνδετικά πυριτικά άλατα. Οι ιδιότητες του επικαλυπτικού μίγματος εξαρτώνται από την κοκκομετρία, το ειδικό βάρος και από άλλα χαρακτηριστικά των πληρωτικών που περιέχουν.

Η ποικιλία των εφαρμογών στον κλάδο παραγωγής χαρτιού είναι πολύ μεγάλη. Έτσι κυκλοφορούν στην αγορά πάρα πολλές ποιότητες πληρωτικών, που ανταποκρίνονται στις διαφορετικές απαιτήσεις. Για παράδειγμα, υπάρχουν 40 διαφορετικά είδη πληρωτικών από καολίνη.

#### **4.1.3. Μεταλλουργία**

Η σημαντικότερη χρήση των ανθρακικών στη μεταλλουργία είναι ως συλλίπασμα και ρυθμιστικό της σκωρίας στη μεταλλουργία σιδήρου και χάλυβα.

Ωμός δολομίτης χρησιμοποιείται συχνά ως συλλίπασμα σε υψικάμινο παραγωγής χάλυβα από μετάλλευμα όπου μπορεί να αποτελέσει το 10% περίπου της συνολικής ποσότητας του ασβεστόλιθου τροφοδοσίας.

Σε ελαφρά φρυγμένη κατάσταση (1000 °C) αποτελεί το 25% της συνολικής ποσότητας άσβεστου που τροφοδοτεί τους κλιβάνους LD. Στην περίπτωση



*Εικόνα 4 Τα πληρωτικά στην μεταλλουργία χάλυβα*

αυτή ο πυρωμένος δολομίτης δρα σαν ρυθμιστικό της σκωρίας αυξάνοντας την ρευστότητά της, βοηθώντας στην μείωση

της κατανάλωσης φθορίτη και βελτιώνοντας το χρόνο ζωής της επένδυσης.

Μεγάλες ποσότητες κονιοποιημένων ανθρακικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται από τις μεταλλευτικές εταιρίες, ως ευτηκτικά (fluxes).

Εκτεταμένη είναι η χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στην ανάκτηση σειράς μετάλλων, όπως μεταλλεύματα χαλκού, χρυσού, αργύρου, ουρανίου, υδραργύρου, ψευδαργύρου, νικελίου κ.ά. Επίσης, διαδομένη είναι η χρήση ασβεστόλιθου στην παραγωγή αλουμίνιας πλούσιας σε  $\text{SiO}_2$ .

Οι κύριες προϋποθέσεις για τη χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στη μεταλλουργία με βάση τη χημική τους σύσταση (% κ.β.) και τις τιμές της λευκότητάς τους είναι (Oates, 1998, Harden, 2002):

- Μεταλλουργία (κλίβανος τήξης κοιτασμάτων):

Για ασβεστόλιθους:  $\text{CaO} > 53,40\%$ ,  $\text{MgO} < 1,50\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,20\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,30\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 0,70\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} < 0,10\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$ ,  $\text{Mn} < 0,01\%$ ,  $\text{P} < 0,01\%$ .

Για δολομίτες:  $\text{CaO} > 30,60\%$ ,  $\text{MgO} > 20,10\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,20\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,30\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 2,60\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} < 0,10\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$ ,  $\text{Mn} < 0,01\%$ ,  $\text{P} < 0,01\%$ .

- Ανάκτηση μετάλλων (εγκαταστάσεις συμπύκνωσης):

Για ασβεστόλιθους:  $\text{CaO} > 52,50\%$ ,  $\text{MgO} < 1,70\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,30\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,20\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 1,8\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} < 0,1\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$ ,  $\text{Mn} < 0,02\%$ ,  $\text{P} < 0,01\%$ .

Για δολομίτες:  $\text{CaO} > 29,40\%$ ,  $\text{MgO} > 19,10\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,30\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,30\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 6,8\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} < 0,1\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 0,02\%$ ,  $\text{Mn} < 0,03\%$ ,  $\text{P} < 0,01\%$ .

Το περιβαλλοντικό όφελος είναι η μείωση διασποράς του θείου και άλλων βαρέων τοξικών μετάλλων, αλλά και ραδιονουκλιδίων στο περιβάλλον.

Οι απαιτήσεις της μεταλλουργίας από τα ανθρακικά είναι χαμηλή περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες και κυρίως σε πυριτικό, αλουμίνα, θείο και φωσφόρο.

Ειδικότερα ο δολομίτης εφαρμόζεται και για την παραγωγή:

1. Μαγνησίας.
2. Μεταλλικού μαγνησίου.

Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης της πυρίμαχης μαγνησίας, με τον τύπο  $\text{MgO}$ , παρά την ύπαρξη κοιτασμάτων λευκολίθου που αποτελεί τη φυσική πρώτη ύλη για την παραγωγή της, αναπτύχθηκαν τεχνολογικές μέθοδοι παραγωγής μαγνησίας από το θαλάσσιο νερό.

Η μέθοδος στηρίζεται στην αντίδραση του θαλασσίου νερού και άσβεστου ή πυρωμένου δολομίτη. Η απόδοση είναι σχεδόν διπλάσια με τη χρήση πυρωμένου δολομίτη.

Οι απαιτήσεις για το δολομίτη που χρησιμοποιείται σε αυτή την εφαρμογή είναι κυρίως η καθαρότητα του και ιδιαίτερα η ελάχιστη περιεκτικότητα του σε οξείδιο του σιδήρου, αλουμίνα και πυριτικά.

Για την παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούν το δολομίτη. Αυτές είναι:

1. Η πυριπιοθερμική μέθοδος, κατά την οποία ο δολομίτης ανάγεται σε σιδηροπυρίτιο.
2. Η ηλεκτρολυτική μέθοδος με ηλεκτρολύτη το χλωριούχο μαγνήσιο.

#### 4.1.4. Παραγωγή Χρωμάτων

Το χρώμα μπορεί να οριστεί σαν το προϊόν που περιέχει χημικές συνδέσεις (πιγμέντα), οι οποίες όταν επικαλύψουν μια επιφάνεια δημιουργούν μια αδιαφανή μεμβράνη που έχει προστατευτικές, αισθητικές ή ειδικές ιδιότητες.

Τα χρώματα αποτελούνται κυρίως από μια διασπορά ενός λεπτόκοκκου στερεού (πηγμένο) σε ένα διάλυμα συνδετικού μέσου (binder). Το συνδετικό



*Εικόνα 5 Σημαντικός ο ρόλος των πληρωτικών στην παραγωγή χρωμάτων*

μέσο είναι συνήθως οργανικό και προσδίδει στο χρώμα τις βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Ιδιότητες που διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση και την αναλογία των περιεχομένων πιγμένων.

Σύμφωνα με το μέσο, μέσα στο οποίο το προηγούμενο σύστημα πηγμένου - συνδετικού βρίσκεται διαλυμένο, τα διακρίνουμε σε χρώματα διαλύτη και υδατικά χρώματα.

Στα χρώματα διαλύτη το σύστημα βρίσκεται διαλυμένο σε ένα πτητικό συστατικό (διαλύτης). Ο διαλύτης ρυθμίζει το ιξώδες του χρώματος και διευκολύνει την παρασκευή και τη χρήση του. Μετά την επικάλυψη της

επιφάνειας, ο διαλύτης εξατμίζεται και δεν παίζει ρόλο στις ιδιότητες της επίστρωσης.

Στα υδατικά χρώματα το συνδετικό μέσο είναι γαλακτοποιημένο στο νερό. Τα πηγμένα και το συνδετικό μέσο βρίσκονται σε διασπειρόμενη φάση, με συνεχή φάση το νερό. Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων υδατικών χρωμάτων είναι τα χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα. Η

σύγχρονη τάση στην παραγωγή χρωμάτων είναι τα υδατικά χρώματα, γιατί είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον και δεν εγκυμονούν κινδύνους πυρκαγιάς.

Ένα απλό χρώμα σπάνια διαθέτει τις αναγκαίες τελικές ιδιότητες, γεγονός που κάνει απαραίτητο το σχεδιασμό ενός συστήματος που αποτελείται από πολλά στρώματα χρωμάτων. Σε αυτή τη βάση, τα χρώματα διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες:

Το αστάρι. Αποτελεί το πρώτο στρώμα ενός συστήματος. Παρέχει κυρίως την απαραίτητη πρόσφυση και προστασία στο υπόστρωμα. Συχνά απαιτεί τη χρήση ενός ορισμένου πηγμένου ανάλογα με ης συνθήκες εφαρμογής του, γεγονός που υπαγορεύει περιορισμούς στο χρώμα και στη λάμψη του προϊόντος και σε άλλες ιδιότητες

Το τελικό στρώμα ή φινίρισμα. Είναι το τελευταίο στρώμα, η εξωτερική επιφάνεια της βαφής. Η χρήση του αποσκοπεί στην επιδιόρθωση των ατελειών που εμφανίζουν τα προηγούμενα στρώματα, προστατεύοντας το σύστημα και προσφέροντας τον απαιτούμενο χρωματισμό και λάμψη. Η επιλογή των πιγμένων γίνεται με βάση το χρώμα και τη σταθερότητα στις συνθήκες που θα χρησιμοποιηθεί το προϊόν.

Τα ενδιάμεσα στρώματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο συνδυασμός ασταριού και φινιρίσματος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Μερικές φορές η απαίτηση για ομοιομορφία σε χρώμα και σε λεία επιφάνεια της στρώσης απαιτούν τη χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων. Τα στρώματα αυτά περιέχουν, συνήθως, υψηλό ποσοστό στερεών.

Μια διαφορετική κατάταξη των χρωμάτων μπορεί να γίνει με βάση τη σύνθεση τους ή το πεδίο εφαρμογής τους. Έτσι υπάρχουν χρώματα εσωτερικής και εξωτερικής χρήσης, χρώματα οδικής σήμανσης, για την τυπογραφία, για τα υφάσματα, ελαιοχρώματα, ρελιέφ κ.λπ.

Αναλύοντας τα επιμέρους συστατικά που αποτελούν ένα χρώμα, τα πηγμένα είναι εκείνα που προσδίδουν το χρώμα και συνεισφέρουν στην προστασία της επιφάνειας που επικαλύπτεται, ανάλογα με το είδος του χρώματος. Τα πηγμένα μπορεί να είναι ορυκτά και συνθετικές ανόργανες ή οργανικές ενώσεις. Ο δείκτης διάθλασής τους είναι μεγαλύτερος του δύο και το ειδικό

βάρος μέχρι πέντε. Τα πιγμέντα είναι λευκά και έγχρωμα. Από τα έγχρωμα, τα πιο σημαντικά είναι τα οξειδία του σιδήρου και συγκεκριμένα ο αιματίτης (κόκκινο), μαγνητίτης (μαύρο) και φαιόλιθος (κίτρινο). Το ευρύτερα διαδεδομένο λευκό πιγμέντο είναι το οξείδιο του τιτανίου, με χημικό τύπο  $TiO_2$ , υλικό που χρησιμεύει για να δίνει στο χρώμα αδιαφάνεια, καλυπτότητα και λευκότητα. Ο λόγος της επικράτησης του οξειδίου του τιτανίου είναι ο υψηλός δείκτης διάχυσης του φωτός που διαθέτει. Έχει την τιμή 2,7, ενώ το συνδετικό μέσο και το πληρωτικό έχουν τιμή 1,5. Όσο υπάρχει μεγαλύτερη διαφορά, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αδιαφάνεια που προκύπτει.

*Πίνακας 2 Απαιτήσεις πληρωτικών για χρησιμοποίησή τους στην παραγωγή χρωμάτων*

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Απαιτήσεις</b>
Πυκνότητα (gr/cm <sup>3</sup> )	1,40-1,50
Ιξώδες (P)	2,00±0.20
Ιξώδες Stormer (KU)	85-100
pH	8.50-9,00
Λευκότητα	>96
Χρόνος ξήρανσης	<30
Λόγος αντίθεσης	min 0,92
Στιλπνότητα	2,6

Στην βιομηχανία χρωμάτων υπάρχουν οι αυστηρότερες προδιαγραφές σε σχέση με απαιτήσεις πληρωτικών (ISO 3262:1975).

Πίνακας 3 Προδιαγραφές στην βιομηχανία χρωμάτων (ISO 3262:1975)

Ιδιότητα	Απαιτήσεις
Απώλεια μάζας 105 °C (%)	<0,3
Απώλεια μάζας 1000 °C (%)	46-48
Υδατοδιαλυτότητα	<0.2
Τιμή pH	8-10,5
Δείκτης διάθλασης	<1,7

Τα κυριότερα συνδετικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι τα ξηραίνόμενα έλαια, οι αλκυδικές ρητίνες, οι αμινορητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, οι πολυουρεθάνες, τα παράγωγα του φυσικού και τεχνητού καουτσούκ, η οξειδική κυτταρίνη και οι βινυλικές ρητίνες. Πολλές φορές εφαρμόζεται συνδυασμός συνδετικών μέσων για να επιτευχθούν συγκεκριμένες ιδιότητες στην επίστρωση ή για να εφαρμοσθεί κάποια συγκεκριμένη μέθοδος επικάλυψης.

Στα χρώματα διαλύτη, ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι οργανικός, όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες ή μίγματα αυτών.

Επίσης, στα χρώματα προστίθενται, εκτός από τα πληρωτικά, και διάφορες άλλες ουσίες, για συγκεκριμένους λόγους. Αυτές είναι τα ξηραντικά, τα αντιοξειδωτικά, ουσίες που εμποδίζουν την καθίζηση στην εναποθήκευση, διασπορείς, αντισκωρικά, μυκητοκτόνα, κ.λπ..

Η σημαντικότερη αιτία που γίνεται χρήση πληρωτικών στην παραγωγή χρωμάτων είναι η έμμεση συνεισφορά τους στη μεγιστοποίηση των ιδιοτήτων του οξειδίου του τιτανίου. Η μη χρήση πληρωτικού θα οδηγούσε σε μια οικονομικά απαράδεκτη σχέση επιταχυνόμενης καλυπτότητας και χρησιμοποιούμενης ποσότητας οξειδίου του τιτανίου. Η καλυπτότητα έχει σχέση με τη μάζα του χρώματος που χρειάζεται για να καλυφθεί μια επιφάνεια η οποία χαρακτηρίζεται από την αντίθεση άσπρου και μαύρου. Επομένως η

χρήση των πληρωτικών οδηγεί, τελικά, σε μεγάλη μείωση του κόστους παραγωγής του χρώματος αντικαθιστώντας ένα μεγάλο μέρος του απαιτούμενου οξειδίου του τιτανίου, το οποίο έχει πολλαπλάσιο κόστος προμήθειας.

Εκτός από τις οικονομικές επιπτώσεις και το γεγονός ότι δε συνεισφέρουν άμεσα στην καλυπτότητα του χρώματος, τα πληρωτικά έχουν και ιδιότητες που τα καθιστούν απαραίτητα σε μια σωστή σύνδεση, καθώς επηρεάζουν θετικά τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Συνεισφέρουν στη σταθερότητα του χρώματος μέσα στο κουτί.
2. Ρυθμίζουν τα χαρακτηριστικά ροής.
3. Βελτιώνουν τη λευκότητα και τη λάμψη του χρώματος.
4. Προσδίδουν λεία επιφάνεια στη στρώση.
5. Επιδρούν στη διασπορά των πιγμέντων.
6. Βελτιώνουν τη μηχανική αντοχή και το πάχος της επίστρωσης.
7. Επηρεάζουν τη χημική ανθεκτικότητα της επίστρωσης και την αντοχή της στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις.
8. Βελτιώνουν την ομοιομορφία του χρώματος.
9. Συνεισφέρουν στη μη υδροπερατότητα των υδατικών χρωμάτων.

Τα ανθρακικά είναι η κυριότερη υποομάδα των χρησιμοποιούμενων πληρωτικών. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά τους είναι το σχετικά μικρό κόστος, η λευκότητα και η εύκολα ελεγχόμενη κοκκομετρία. Προσδίδουν φωτεινότητα και αδιαφάνεια στα χρώματα και υποβοηθούν την καλή επίστρωση. Ακόμα δίνουν στο χρώμα εύκολο πέρασμα και στρώσιμο, σημαντική συναίρεση κατά την εναποθήκευση και ισχυρή θιξοτροπία.

Η μεγαλύτερη χρήση τους γίνεται στις βαφές εσωτερικών χώρων και στα αστάρια. Η χρησιμοποίησή τους στη βαφή εξωτερικών χώρων είναι ελάχιστη, λόγω της τάσης αποφλοίωσης. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υδατικά χρώματα γιατί είναι υλικά υδρόφιλα.

Τις περισσότερες φορές, για να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες του χρώματος, χρησιμοποιούνται παραπάνω από ένα πληρωτικά. Επίσης, τα



χρησιμοποιούμενα πληρωτικά δεν πρέπει να είναι το ίδιο λεπτόκοκκα με το οξείδιο του τιτανίου, μέσα σε περιορισμένα όρια, φυσικά. Χρησιμοποίηση πολύ λεπτοκόκκων πληρωτικών, σε μεγάλη ποσότητα, είναι δυνατό να δημιουργήσει κινδύνους για την αντοχή του χρώματος. Τέλος, δεν πρέπει να περιέχουν προσμίξεις και να έχουν ουδέτερο τόνο.

#### **4.1.5. Γεωργία - Παραγωγή λιπασμάτων**

Τα πληρωτικά ανθρακικών πετρωμάτων και ιδιαίτερα του δολομίτη χρησιμοποιούνται στην γεωργία και στην παραγωγή λιπασμάτων.

Λόγω της βασικότητάς τους λειτουργούν ως ρυθμιστικός παράγοντας του pH του εδάφους, περιορίζουν την απόπλυση θρεπτικών ιχνοστοιχείων, ενεργοποιούν και αυξάνουν χρήσιμους μικροοργανισμούς.

Επιπλέον ο δολομίτης λόγω του μαγνησίου που περιέχει εμπλουτίζει το έδαφος με πολύτιμες ποσότητες ασβεστίου και μαγνησίου, εξουδετερώνοντας τις φωσφορικές, θειικές και νιτρικές ενώσεις οι οποίες τείνουν να δημιουργήσουν όξινο περιβάλλον.

Το μαγνήσιο είναι το μοναδικό μέταλλο στοιχείο που βρίσκεται στο πολύπλοκο μόριο της χλωροφύλλης, η οποία έχει ζωτική σημασία για τη φωτοσύνθεση. Από την έλλειψη μαγνησίου στη διατροφή επηρεάζονται τα ζώα, ενώ πολλές ασθένειες συνδέονται με το χαμηλό επίπεδο μαγνησίου στο αίμα.

Ο δολομίτης στη γεωργία χρησιμοποιείται ωμός ή διαπυρωμένος. Αν και έχει μικρή διαλυτότητα, κατά την παραμονή του στο έδαφος για μεγάλη χρονική περίοδο, 2 – 4 χρόνια, διαλυτοποιείται και μπορεί να απορροφηθεί από τα φυτά.

Τα ανθρακικά πληρωτικά χρησιμοποιούνται στον κλάδο των λιπασμάτων. Η σημαντικότερη χρήση τους είναι ως filler πληρωτικά, για τη μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος. Παράλληλα, επηρεάζουν τη φυσική αδράνεια των κόκκων του, με την επιφανειακή επικάλυψη αυτών. Η απαιτούμενη κοκκομετρία είναι μικρότερη των 2,00mm.

Τα ανθρακικά υλικά και ειδικά ο δολομίτης, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, επίσης, ως πηγή πρόσληψης οξειδίου του μαγνησίου, συστατικό που είναι απαραίτητο σε ορισμένες τυποποιήσεις λιπασμάτων.

#### **4.1.6. Κεραμική**

Η κεραμική βιομηχανία είναι ένας κλάδος της παραγωγικής δραστηριότητας με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η άργιλος είναι η συνηθέστερη πρώτη ύλη της, λόγω της πλαστικότητας και της βαθμιαίας τήξης της. Χρησιμοποιούνται, ακόμα, άστριοι, που βοηθούν στο σχηματισμό της υαλώδους φάσης και χαλαζίας.

Τα ανθρακικά πληρωτικά και κυρίως ο δολομίτης, βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στην κεραμική και είναι από τα παραδοσιακά πληρωτικά του κλάδου. Αποτελούν τα συστατικά στοιχεία που προσδίδουν αδιαφάνεια στα κεραμικά προϊόντα. Οι σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι στην παραγωγή του μπισκότου των πλακιδίων, των σμάλτων των ειδών υγιεινής, των ειδών φαγιάνς κ.λπ.

Οι απαιτήσεις σχετικά με την ποιότητα των ανθρακικών πληρωτικών που χρησιμοποιούνται στην κεραμική είναι οι ακόλουθες:

- Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξειδία του σιδήρου
- Απουσία θειικών αλάτων
- Κοκκομετρία – 4,00mm

Εκτός από τα ανθρακικά, ο τάλκης, ο βολλαστονίτης, ο καολίνης και ο φθορίτης είναι τα πληρωτικά που βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στον κλάδο των κεραμικών. Η τελική επιλογή των χρησιμοποιούμενων υλικών εξαρτάται από το τελικό προϊόν και τις απαιτήσεις των συνθηκών χρήσης του.

Ο δολομίτης είναι το πιο φθηνό άφθονο και άμεσα διαθέσιμο πυρίμαχο υλικό. Χρησιμοποιείται ευρέως στην χαλυβουργία καθώς ο ασβεστόλιθος παρουσιάζει μεγάλα προβλήματα ενυδάτωσης.

Για τη χρήση του ο δολομίτης υποβάλλεται πρώτα σε ισχυρή πύρωση, σε θερμοκρασία 1700 - 1800 °C, οπότε παράγεται ένα αδρανές υλικό με πυκνότητα 3,00 - 3,20gr/cm<sup>3</sup>, γνωστό ως "dead burned" δολομίτης ή δίπυρος δολομίτης.

Τα δολομιτικά πυρίμαχα είναι φθηνότερα από τα ευρύτατα χρησιμοποιούμενα μαγνησιακά, αλλά παρουσιάζουν δύο σημαντικά μειονεκτήματα:

1. Έχουν την τάση να αποσυντίθενται, λόγω ενυδάτωσης της ελεύθερης άσβεστου από την υγρασία της ατμόσφαιρας.
2. Το πυριτικό διασβεστόιο μετατρέπεται από τη β – μορφή που σχηματίζεται κατά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, στη γ – μορφή κατά την ψύξη, με αύξηση του όγκου κατά 10%. Αυτός ο μετασχηματισμός προκαλεί αποσάθρωση του πυρότουβλου.

Για να αντιμετωπισθούν τα παραπάνω μειονεκτήματα, τα δολομιτικά πυρίμαχα υφίστανται τη λεγόμενη σταθεροποίηση, η οποία μπορεί να είναι:

- Κάλυψη του δίπυρου δολομίτη με μια ουσία, π.χ. πίσσα, για να ελαττωθεί ο βαθμός ενυδάτωσης.
- Μετατροπή της ελεύθερης άσβεστου σε πυριτική ή φερριτική ένωση.
- Προσθήκη βορικού οξέως, φωσφορίτη ή άλλων σταθεροποιητών.

Τα δολομιτικά πυρότουβλα υποφέρουν επίσης από μια τάση προς κονιοποίηση που προκαλείται από ακαθαρσίες στο δολομίτη. Για το λόγο αυτό ακαθαρσίες όπως το διοξείδιο του πυριτίου ελαχιστοποιούνται με εκλεκτική εξόρυξη της καλύτερης ποιότητας του πετρώματος.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι προδιαγραφές ποιότητας του δολομίτη που προορίζεται για πυρίμαχα υλικά:

Πίνακας 4 Απαιτήσεις πληρωτικών στην κεραμική

CaO	30-33%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,7%
MgO	18-22%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,9%
SiO <sub>2</sub>	0,25-2,5%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,16%
Απώλεια πύρωσης		45-48%	

Τα πυρίμαχα υλικά από δολομίτη εφαρμόστηκαν αρχικά στις επενδύσεις μεταλλακτών Thomas που χρησιμοποιούνται στη χαλυβουργία. Στη συνέχεια η χρήση τους γενικεύθηκε σε διάφορες μεθόδους παραγωγής του χάλυβα με επενδύσεις βασικού τύπου, όπως οι κάμινοι Siemens - Martin. Χρησιμοποιούνται, ακόμα, για την επένδυση κάδων, όπου γίνεται και αποθείωση.

Οι μέθοδοι αυτοί έχουν υποχωρήσει πολύ, μπροστά σε νεότερες τεχνολογικές διαδικασίες, όπως η μέθοδος LD ή οι κάμινοι ηλεκτρικού τόξου. Οι κάμινοι αυτοί χρησιμοποιούν δολομίτη, αλλά σε μικρότερες καταναλώσεις, ενώ οι απαιτήσεις στην ποιότητα είναι ακόμα αυστηρότερες.

#### 4.1.7. Παραγωγή Χημικών Προϊόντων

Άλλη μια χρήση των ανθρακικών υλικών είναι ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία. Ο ασβεστόλιθος και η μαρμαρόσκονη χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην παραγωγή ανθρακασβεστίου, ανθρακικής σόδας και χλωριούχου ασβεστίου.

Ο δολομίτης χρησιμοποιείται για την παραγωγή θειικού μαγνησίου, υδροξειδίου του μαγνησίου και ανθρακικού μαγνησίου. Οι εφαρμογές του δολομίτη στη χημική βιομηχανία εκμεταλλεύονται τη διαφορετική θερμοκρασία διάσπασης του ανθρακικού μαγνησίου σε σχέση με το ανθρακικό ασβέστιο, γεγονός που δίνει τη δυνατότητα εκλεκτικής πύρωσης του δολομίτη.

#### **4.1.8. Παραγωγή Ελαστικών**

Στον κλάδο των ελαστικών, η μεγαλύτερη κατανάλωση ανθρακικών πληρωτικών γίνεται από τους παραγωγούς ελαστικών υποδημάτων, οικιακών ειδών, καλωδίων και υλικών για τις κατασκευές και τη βιομηχανία. Χρησιμοποιούνται πληρωτικά με πολύ μικρή κοκκομετρία, ώστε να επιτευχθεί πολύ καλή διασπορά και να αποφευχθεί η δημιουργία μεγάλων διεπιφανειών που μπορεί να γίνουν απαρχή αστοχιών.

Τα ανθρακικά πληρωτικά χρησιμοποιούνται ως filler πληρωτικά. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλες περιεκτικότητες στο τελικό προϊόν, χωρίς να ελαττώσουν την ικανότητα επιμήκυνσης.

Τη μεγαλύτερη χρήση, ως πληρωτικό, έχει ο καολίνης. Αυτό συμβαίνει γιατί επιδρά στο μέτρο ελαστικότητας των προϊόντων και προσθέτει σκληρότητα, αντοχή στην απόξεση και στον εφελκυσμό. Άλλα πληρωτικά, που χρησιμοποιούνται σε μικρότερο βαθμό, είναι ο τάλκης, η μίκα, τα συνθετικά Carbon black και τα πυριτικά.

Πρέπει να σημειωθεί πως τα προϊόντα του ελαστικού λειτουργούν κάτω από πολύ διαφορετικές συνθήκες και ο μηχανισμός δράσης διάφορων φαινομένων και η χημεία τους είναι εξαιρετικά πολύπλοκα. Το γεγονός αυτό έχει σχέση με τον τρόπο επίδρασης του πληρωτικού. Θεωρείται ότι, η βελτίωση που επιφέρει η χρήση του πληρωτικού στις μηχανικές ιδιότητες συσχετίζεται με τα ενεργά επιφανειακά χαρακτηριστικά των κόκκων.

#### **4.1.9. Υαλουργία**

Με την ονομασία ύαλος ή γυαλί χαρακτηρίζεται το ομογενές, άμορφο, ιστροπικό, σε μικρό ή μεγάλο βαθμό διαφανές και χημικά ανθεκτικό υλικό που δημιουργείται με τη στερεοποίηση αμέταλλου τήγματος, χάρη στη συνεχή αύξηση του ιξώδους του.



*Εικόνα 6 Τα πληρωτικά ως πρώτη ύλη στην υαλουργία*

Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες αποτελούν τις τρίτες σε σειρά σπουδαιότητας πρώτες ύλες στη βιομηχανία γυαλιού, μετά το  $\text{SiO}_2$  και το ανθρακικό νάτριο.

Ανάλογα με τον προορισμό της, η ύαλος διαιρείται σε τζάμι, γυαλί επιτραπέζιων σκευών, γυαλί συσκευασίας προϊόντων, διακοσμητικό γυαλί, τεχνική και οπτική ύαλο, υαλοβάμβακα, κ.ά. Οι ιδιότητές της εξαρτώνται από την χημική της σύσταση, καθώς και από τις συνθήκες της παραγωγής και της τελικής θερμικής επεξεργασίας της.

Τα ανθρακικά πληρωτικά που συνήθως χρησιμοποιούνται στην υαλουργία είναι συνδυασμός ασβεστόλιθου ή μαρμαρόσκονης και δολομίτη. Ο ασβεστόλιθος ή η μαρμαρόσκονη χρησιμοποιούνται γιατί περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα ασβεστίου στη χημική τους σύνθεση. Βοηθάει στη μεγαλύτερη σταθερότητα των συνθηκών παραγωγής της υαλομάζας και στη σταθερότητα του τελικού προϊόντος, για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί, χωρίς περιορισμούς, όταν έρχεται σε επαφή με το νερό. Η συμμετοχή τους στο σύνθετο μίγμα, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της ύαλου, μπορεί να φτάσει το 30%.

Ο δολομίτης χρησιμοποιείται παραδοσιακά σε όλους τους κλάδους της υαλουργίας, ως φθηνή πηγή  $\text{MgO}$ . Η μαγνησία είναι ένα δευτερεύουσας σημασίας υλικό, που όμως προσδίδει ορισμένες σημαντικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν και δημιουργεί ορισμένα οφέλη στην τεχνολογία της χύτευσης.

Συγκεκριμένα, διευκολύνει την χύτευση και αυξάνει τη χημική αντίσταση και τη λάμψη της τελειωμένης υάλου. Μια τυπική περιεκτικότητα της υάλου σε μαγνησία είναι 4 - 5%.

Η χρήση του έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της τάσης προς ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στο γυαλί και την επακόλουθη μείωση της διαφάνειας, την βελτίωση της χημικής αντοχής στην επίδραση ατμοσφαιρικών αερίων ή της υγρασίας, την καλύτερη συμπεριφορά στη χύτευση, την βελτίωση της χημικής αντίστασης, την αύξηση της λάμψης. Πιό πρόσφατα, η χρήση του έχει επεκταθεί και για οικονομικούς λόγους στην υαλουργία άχρωμου γυαλιού, γιατί μειώνει την κατανάλωση του ανθρακικού νατρίου, μιας ακριβότερης πρώτης ύλης.

Οι προδιαγραφές των χρησιμοποιούμενων ανθρακικών πληρωτικών απαιτούν υψηλή καθαρότητα. Η παρουσία ακαθαρσιών, όπως ο σίδηρος, το χρώμιο, το μαγγάνιο, το βανάδιο, ο μόλυβδος κ.ά. είναι ανεπιθύμητη, επειδή χρωματίζουν το γυαλί. Κυρίως ο σίδηρος παίζει καθοριστικό ρόλο και απαιτείται όσο το δυνατόν μικρότερη περιεκτικότητα καθώς προσδίδει στο γυαλί αποχρώσεις συνήθως μπλε-κίτρινες έως κιτρινοπράσινες.

Στο διεθνές εμπόριο απορροφώνται μεγάλες ποσότητες δολομίτη με περιεκτικότητες σε  $Fe_2O_3$  από 0,04% έως 0,05% για τα κοινά γυαλιά. Στην περίπτωση όμως κατασκευής άχρωμων γυαλιών ή γυάλινων αντικειμένων υψηλής αντοχής ο σίδηρος είναι εντελώς ανεπιθύμητος. Οι απαιτήσεις για παραγωγή τέτοιων γυαλιών βρίσκονται στην περιοχή κάτω του 0,024%. Η διαφορά στην τιμή για τέτοιας ποιότητας δολομιτικά υλικά είναι σημαντική και φτάνει σε πολλές φορές σε πολλαπλάσια ύψη.

Οι κύριες προϋποθέσεις για τη χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων στην υαλουργία με βάση τη χημική τους σύσταση (% κ.β.) είναι:

Για ασβεστόλιθους:  $CaO > 54,85\%$ ,  $MgO < 0,80\%$ ,  $Fe_2O_3 < 0,075\%$ ,  $Al_2O_3 < 0,35\%$ ,  $SiO_2 \pm 0,5\%$ , αδιάλυτο υπόλειμμα  $< 0,6\%$ .

Για δολομίτες:  $CaO > 29,20\%$ ,  $MgO > 21,10\%$ ,  $Fe_2O_3 < 0,05\%$ ,  $Al_2O_3 \pm 0,5\%$ ,  $Cr < 10$  ppm, αδιάλυτο υπόλειμμα  $< 0,6\%$ .

Εκτός από την χημική καθαρότητα, άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά είναι η υγρασία, που δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2,00 – 3,00% και η ελάχιστη

περιεκτικότητα σε σκόνη. Η σκόνη δημιουργεί προβλήματα στον κλίβανο και υπάρχει κίνδυνος να μεταφερθεί σε διάφορα κανάλια.

#### **4.1.10. Παραγωγή Βιτουμενιούχων Συνθέσεων**

Τα ανθρακικά πληρωτικά χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές των βιτουμενιούχων συνθέσεων. Η μεγαλύτερη κατανάλωση εμφανίζεται στα υλικά επικάλυψης δαπέδων και οροφών κτιρίων, στα ασφαλικά μίγματα οδοστρωμάτων, στα δοχεία συσσωρευτών και στα αδιάβροχα επικαλυπτικά. Στα προϊόντα αυτά η συνολική συμμετοχή των πληρωτικών μπορεί να φτάσει και το 60%.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των πληρωτικών, που ζητούνται ιδιαίτερα σε αυτό το πεδίο εφαρμογής, είναι:

- Χημική αδράνεια στις βιτουμενιούχες συνθέσεις
- Αντοχή στη διάβρωση και στη φυσική αποσύνθεση
- Μικρή υδατοδιαλυτότητα
- Χαμηλή απορροφητικότητα νερού
- Μικρή διαπερατότητα του ηλιακού φωτός

Η χρησιμοποίηση των πληρωτικών επηρεάζει με διάφορους τρόπους τα χαρακτηριστικά των βιτουμενιούχων συνθέσεων. Αυξάνουν το σημείο μαλάκυνσης και την αντοχή σε ατμοσφαιρικές επιδράσεις. Βελτιώνουν τη συμπεριφορά των ασφαλικών υλικών στη φωτιά. Επίσης ρυθμίζουν τα χαρακτηριστικά ροής και βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες.

Στα ασφαλικά οδοστρώματα, ειδικότερα, χρησιμοποιούνται σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 200 Mesh. Σε αυτή την περίπτωση επιδρά πάνω στον όγκο των κενών και το συνδετικό μέσο και βελτιώνει τη σταθερότητα του μίγματος.

Και στην εφαρμογή αυτή, τα ανθρακικά κατέχουν την κυρίαρχη θέση ανάμεσα στα πληρωτικά υλικά. Μεγάλη χρήση έχουν, ακόμα, το οξειδίο του πυριτίου και το τσιμέντο τύπου Portland.



#### 4.1.11. Παραγωγή Συγκολλητικών και Στεγανοποιητικών Υλικών

Συγκολλητικό υλικό χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε ουσία, φυσική ή συνθετική, είναι ικανή να συνδέσει με επιφανειακή επαφή δύο υλικά. Στεγανοποιητικό υλικό, είναι μια οργανική ουσία αρκετά μαλακή για να μπορεί να εκχυθεί και έχει την ιδιότητα να σκληραίνει με την πάροδο του χρόνου και να διατηρείται σε μόνιμο δεσμό με το υπόστρωμα. Στην κατηγορία αυτή μπορούν να περιληφθούν πολλά είδη υλικών, όπως το τσιμέντο, οι φυσικές και ζωικές κόλλες, οι σιλικόνες, τα πολυμερή υλικά, τα διάφορα είδη ρητινών κ.ά.

Τα πληρωτικά υλικά επηρεάζουν πολλά χαρακτηριστικά των συγκολλητικών και στεγανοποιητικών προϊόντων. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

- ✓ Κόστος.
- ✓ Κοκκομετρία.
- ✓ Συνάφεια με το υπόστρωμα.
- ✓ Χαρακτηριστικά ροής.
- ✓ Χρώμα.
- ✓ Απορρόφηση ελαίου.
- ✓ Ειδικό βάρος.
- ✓ Σταθερότητα.
- ✓ Αντίσταση στο νερό.
- ✓ Αντοχή στη θερμότητα.
- ✓ Ελαστικότητα.
- ✓ Αποφυγή διείδυσης του συγκολλητικού στο υπόστρωμα.

Για την παραγωγή των υψηλής ποιότητας συγκολλητικών και στεγανοποιητικών υλικών, που βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία αεροσκαφών και σε στρατιωτικούς σκοπούς, δε γίνεται χρήση πληρωτικών. Η περιεκτικότητά τους στα υπόλοιπα υλικά κυμαίνεται από 25 - 40%. Σε ορισμένες περιπτώσεις υπερβαίνει το 70%. Συχνά, οι απαιτήσεις για συγκεκριμένες ιδιότητες των πληρωτικών υποχρεώνουν στην παραγωγή

διαφοροποιημένων προϊόντων, με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, που ικανοποιούν τις προηγούμενες απαιτήσεις.

Ο ασβεστόλιθος και η μαρμαρόσκονη συχνά υφίσταται επεξεργασία επικάλυψης για τη χρήση τους σε ειδικές εφαρμογές. Ευρύτατη είναι η εφαρμογή τους στην τσιμεντοβιομηχανία, όπου για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου απαιτούνται 1,6 τόνοι ανθρακικών.

Ο δολομίτης βελτιώνει το χρώμα, την αντοχή στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις, τις μηχανικές ιδιότητες και ελαττώνει τις εσωτερικές τάσεις και την απορροφητικότητα ελαίου και ύδατος. Ωστόσο, σε ορισμένες εφαρμογές, που τα συγκολλητικά περιέχουν ακρυλικά πολυμερή, εμφανίζονται προβλήματα, τα οποία οφείλονται στη διαφορά των τιμών του pH (ακρυλικά: 4, δολομίτης: 10) και καθιστούν ασταθείς τις συνθέσεις. Το πρόβλημα επιλύεται με τη χρήση ειδικών ουσιών.

Πολύ λεπτά ανθρακικά πληρωτικά χρησιμοποιούνται σε υψηλής ποιότητας σιλικόνες, που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν την ελαστικότητα τους για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ακόμα, μειώνουν το κόστος παραγωγής των υλικών αυτών και την ανθεκτικότητά τους στο νερό.

## **4.2. Άλλες πιθανές χρήσεις παραπροϊόντων μαρμάρου**

### **4.2.1. Παραγωγή Υλικών Αμμοβολής**

Αμμοβολή είναι ο τρόπος καθαρισμού των μεταλλικών επιφανειών από τη σκουριά με την εκτόξευση υλικού κοκκοειδούς μορφής, το οποίο με την πρόσκρουση στην επιφάνεια αφαιρεί τη σκουριά, τα παλαιά χρώματα και άλλα ξένα προς τη μεταλλική επιφάνεια υλικά.

Υλικό αμμοβολής θεωρείται κάθε υλικό που διαθέτει τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για την πραγματοποίηση της αμμοβολής και η περιεκτικότητά του σε επιβλαβείς προσμίξεις, όπως ο μόλυβδος και το ελεύθερο οξείδιο του

πυριτίου, δεν υπερβαίνει καθορισμένα όρια. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην αμμοβολή είναι άμμος, μεταλλικά σφαιρίδια, οξειδία αλουμινίου και πυριτικό καρβίδιο.

Η καταλληλότητα των υλικών αμμοβολής ορίζεται από τα εξής τεχνικά χαρακτηριστικά:

Υγρασία: Το υλικό πρέπει να είναι ξηρό, ώστε να μη δημιουργεί προβλήματα στη συσκευή εκτόξευσης.

Κοκκομετρία: Κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 3mm, ανάλογα με την επιφάνεια καθαρισμού.

Σκόνη: Το υλικό δεν πρέπει να περιέχει σκόνη.

Μορφή υλικού: Οι κόκκοι πρέπει να είναι γωνιώδεις, ακανόνιστοι, βελονοειδούς μορφής και σε μικρή αναλογία σφαιροειδείς.

Συστατικά: Να μην περιέχει αλάτι.

Ειδικό βάρος: Το φαινόμενο ειδικό βάρος να μην ξεπερνάει ορισμένα όρια, ώστε να απορροφάται από τη συσκευή.

Άλλα χαρακτηριστικά: Η προς αμμοβολή επιφάνεια θα πρέπει να παρουσιάζει καλή πρόσφυση στο χρώμα βαφής.

Εκτός από τα τεχνικά χαρακτηριστικά, η καταλληλότητα των υλικών αμμοβολής καθορίζεται και από τις επιπτώσεις που προκαλεί στην υγεία των εργαζομένων και τη μόλυνση του περιβάλλοντος. Ανεπιθύμητα συστατικά θεωρούνται το ελεύθερο διοξείδιο του πυριτίου, ο μόλυβδος, το αρσενικό, κ.ά. τοξικά χαρακτηριστικά.

Ο μεγαλύτερος βιομηχανικός πελάτης των υλικών αμμοβολής είναι οι ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες. Άλλοι καταναλωτές είναι οι κατασκευαστικές βιομηχανίες, οι κλάδοι που σχετίζονται με το αεροπλάνο και τα διυλιστήρια πετρελαίου.

Από τα ανθρακικά ορυκτά, ο δολομίτης, λόγω της σχετικά μεγαλύτερης σκληρότητας, είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο, ως αδρανές υλικό και όχι ως πληρωτικό, σε αυτή την εφαρμογή. Αποτελεί υλικό μέσης σκληρότητας και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται ως ελαφρύ λειαντικό. Έχει το

είδος της θραύσης, το σχήμα των σωματιδίων και τα άλλα χαρακτηριστικά που καλύπτει τις τεχνικές προδιαγραφές των υλικών αμμοβολής, ενώ υπερτερεί των υπολοίπων χρησιμοποιούμενων υλικών στην απουσία των βλαπτικών συστατικών. Η φιλικότητα που εμφανίζει απέναντι στο περιβάλλον δημιουργεί ευνοϊκότερες συνθήκες για τη μεγαλύτερη μελλοντική αξιοποίηση του δολομίτη ως υλικό αμμοβολής.

#### **4.2.2. Παραγωγή Υλικών Οδοποιίας**

Τα ανθρακικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα υλικά οδοποιίας. Στον κλάδο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως ως αδρανή υλικά, δηλαδή προσθετικά υλικά πολύ μικρού κόστους.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που ζητούνται από τα πληρωτικά για τη χρησιμοποίησή τους στην οδοποιία είναι:

- Πολύ μικρό κόστος.
- Να ικανοποιούν ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως σκληρότητα, αντοχή σε θραύση και τριβή, κ.ά.
- Μέγιστη κοκκομετρία 25mm.
- Το κοίτασμα του παρεχόμενου πληρωτικού να βρίσκεται κοντά στα έργα οδοποιίας. Διαφορετικά, το κόστος μεταφοράς θα επιβαρύνει σημαντικά το κόστος επί τόπου της πρώτης ύλης.

Τα ανθρακικά υπερτερούν έναντι των άλλων υλικών, καθώς σε σχέση με τις φυσικοχημικές ιδιότητες που διαθέτουν, έχουν πολύ χαμηλή τιμή πώλησης και επειδή υπάρχουν εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα σε όλη την Ελλάδα, θα μπορούσαν να βρεθούν κοντά στα έργα.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν τα ανθρακικά υλικά κυρίαρχα στα ασφαλτικά υλικά. Μεγάλη είναι, επίσης, η χρησιμοποίηση του τάλκη.

### 4.3. Διάφορες άλλες χρήσεις

Ο ασβεστόλιθος, η μαρμαρόσκονη και το χημικά καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιούνται και σε διάφορες άλλες εφαρμογές, με σπουδαιότερες την παραγωγή ανθρακικής σόδας, οδοντόπαστας, την ζαχαροπλαστική κ.ά.

Ο δολομίτης χρησιμοποιείται ακόμα στις παρακάτω εφαρμογές:

Παραγωγή τσιμεντόλιθων, όπου ο δολομίτης κονιοποιείται, αναμιγνύεται με τσιμέντο και νερό και διαμορφώνεται σε λίθινους όγκους.

Στην φαρμακευτική βιομηχανία.

Παραγωγή ειδικού ινώδους μονωτικού υλικού. Στην εφαρμογή αυτή τήκεται αναμεμιγμένος με άλλα ορυκτά και στη συνέχεια ψύχεται σε υπέρθερμο ατμό.

Ως μέσο διήθησης στον καθαρισμό και επεξεργασία λυμάτων, όπου χρησιμοποιείται πορώδης, ελαφρά διαπυρωμένος δολομίτης.

Αλιεία: Ο δολομίτης βελτιώνει το χρώμα του νερού και βοηθάει στη δημιουργία ιχθυοτροφείων σε υφάλμυρα νερά. Ελέγχει την ισορροπία του pH και αυξάνει το οξυγόνο για το νερό. Επίσης χρησιμοποιείται σε ιχθυοτροφεία γαρίδας.

Στα ανθρακωρυχεία, για τη δραστική μείωση του κινδύνου που δημιουργούν οι εκρηκτικοί κονιορτοί. Κατά την εξόρυξη δημιουργείται σκόνη άνθρακα, που όταν αναμιχθεί με τον αέρα δημιουργεί ένα πιθανό εκρηκτικό μίγμα. Σε περίπτωση έναυσης, από διάφορες αιτίες, είναι δυνατό να προκληθεί διαδιδόμενη έκρηξη μέσα στις στοές των ανθρακωρυχείων. Ο κίνδυνος αυτός μειώνεται αν ένα αδρανές υλικό, όπως ο δολομίτης, αναμιχθεί με τη σκόνη. Χρησιμοποιείται λεπτόκοκκη σκόνη δολομίτη και ασβεστόλιθου.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ**

## **5.1. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής**

Η περιοχή όπου εκτείνεται ο λατομικός χώρος, βρίσκεται στην περιοχή Κερασιές του Δήμου Κοκκινογείων του Νομού Δράμας. Η περιοχή αυτή όσον αφορά την γεωλογία της, αποτελεί τμήμα της μάζας της Ροδόπης, που εκτείνεται από τη Θράκη έως και τμήμα της Κεντρικής Μακεδονίας.

## **5.2. Η μάζα της Ροδόπης**

### **5.2.1. Γεωτεκτονική θέση**

Στη μάζα της Ροδόπης ανήκει η Θράκη, η Ανατολική Μακεδονία με δυτικό όριο τη γραμμή του Στρυμόνα ποταμού, η Θάσος, καθώς και ένα τμήμα της Βουλγαρίας.

Σήμερα, για την περιοχή της Ροδόπης γίνεται γενικότερα αποδεκτή η άποψη του Dimitron, που την ονόμασε «Μάζα της Ρίλα – Ροδόπης» από τις ομώνυμες οροσειρές της Βουλγαρίας και της Ελλάδας.

Ο γεωτεκτονικός χαρακτήρας της Ρίλα – Ροδόπης, σύμφωνα με τα πιο νέα μοντέλα λιθοσφαιρικών πλακών για την εξέλιξη της Μεσογείου, είναι καθαρά ηπειρωτικός και θεωρείται ότι η προέλευση της μάζας είναι από την πλάκα της Λαυρασίας.

### 5.2.2. Λιθοστρωματογραφία

Η δυσκολία για την ολοκληρωμένη μελέτη της μάζας της Ροδόπης και την οριστική γεωλογική τοποθέτησή της οφείλεται στην έλλειψη σαφούς στρωματογραφίας και γενικότερα ιζηματογενών πετρωμάτων. Η όλη μάζα κυριαρχείται από κρυσταλλοσχιστώδη και πυριγενή πετρώματα

Η πρώτη μελέτη της Ελληνικής Ροδόπης έγινε από τον Osswald (1938) ο οποίος διαίρεσε το κρυσταλλοσχιστώδες σε τέσσερις σειρές (ορίζοντες), που από τις βαθύτερες προς τις ανώτερες είναι οι εξής:

1. Η σειρά E των γνευσίων της βάσης με πάχος περίπου 7 km κατέχει τη Δυτική Ροδόπη και περιλαμβάνει κατά σειρά μοσχοβιτικούς γνεύσιους, βιοτιτικούς και διμαρμαρυγιακούς γνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες και λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και σιπολίνων. Η σειρά αυτή είναι μια παλιά ιζηματογενής σειρά με βαθμιαία μετάβαση προς την υπερκείμενη σειρά μαρμάρων.
2. Η σειρά F των μαρμάρων που εκτείνεται στην Ανατολική Μακεδονία μέχρι το Νέστο. Αποτελείται κυρίως από μάρμαρα με ενστρώσεις σιπολινών, μαρμαρυγιακών σχιστολίθων, ασβεστούχων μαρμαρυγιακών σχιστολίθων και αμφιβολιτών. Το πάχος της σειράς υπολογίζεται σε  $5\frac{1}{2} - 7$  km.
3. Η σειρά G των μαρμαρυγιακών σχιστολίθων που εμφανίζεται στην περιοχή του Νέστου με πάχος 5 km και αποτελείται από μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους που συχνά μεταπίπτουν σε γνεύσιους, ενώ σπάνια παρεμβάλλονται και αμφιβολίτες καθώς και φακοί μαρμάρων.
4. Η σειρά H των σχιστολίθων και μαρμάρων που αναπτύσσεται στη ΒΑ πλευρά του Νέστου, με πάχος περίπου τα 3 km και συνιστάται κυρίως από σχιστόλιθους και μάρμαρα.

Τις δυο παλιότερες σειρές E και F ο Osswald θεωρεί ηλικίας Αλγωγκίου, ενώ τις δυο νεώτερες G και H τοποθετεί στο Κάτω Κάμβριο. Η μεταμόρφωση αυτών των ιζημάτων είχε λήξει το Λιθανθρακοφόρο.

### **5.2.3. Μαγματισμός**

Στη μάζα «Ρίλα – Ροδόπης» πολύ σημαντική είναι η παρουσία όξινων πυριγενών πετρωμάτων, πλουτωνιτών και ηφαιστιτών.

Οι πλουτωνίτες είναι κυρίως γρανίτες (μοσχοβιτικοί, βιοπιτικοί, και κεροστιλβικοί), γρανοδιορίτες, χαλαζιακοί μονζονίτες και διορίτες. Η ηλικία των πλουτωνιτών έχει διαπιστωθεί με πολλές ραδιοχρονολογήσεις ως Ηωκαινική – Ολιγοκαινική. Οι κυριότεροι πλουτωνικοί όγκοι της Ελληνικής Ροδόπης είναι του Παγγαίου, του Παρανεστίου, της Ξάνθης, της Σαμοθράκης, της Ελατιάς και Καβάλας – Συμβόλου.

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Ελληνικής Ροδόπης είναι κυρίως ρυόλιθοι, ανδεσίτες, δακίτες και δολερίτες και κατανέμονται κατά το μεγαλύτερο μέρος τους σε δυο περιοχές εμφανίσεων: μια στην περιοχή Φερρών – Σαππών του Έβρου και μια βόρεια της Ξάνθης στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα. Η ηλικία της ηφαιστειότητας είναι ανάλογη με τον πλουτωνισμό δηλαδή Ηωκαινική – Ολιγοκαινική.

### **5.2.4. Τεκτονική δομή και ορογενετική εξέλιξη**

Παρόλο που η μάζα της Ροδόπης συγκροτείται από κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα, από ορισμένους ερευνητές είχε από παλιά εκφραστεί η υπόνοια για αλπικές επιδράσεις επί των σχηματισμών της.

Οι υπόνοιες αυτές επαναλήφθηκαν με τις νεώτερες έρευνες του P. Kronberg και των συνεργατών του (1969 – 71) που έγιναν στην περιοχή μεταξύ Νέστου και Στρυμώνα.



Σύμφωνα με αυτές, σε όλη την περιοχή μεταξύ Νέστου και Στρυμών τα πετρώματα μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες της υποφάσης χαλαζία – αλβίτη – επίδοτου – βιοτίτη της πρασινοσχιστολιθικής φάσης, εκτός από τη βορειότερη περιοχή όπου η μεταμόρφωση έγινε σε συνθήκες χαλαζία – αλβίτη – επίδοτου – αλμανδίνου.

Όσον αφορά τους μεγάλους πλουτωνικούς όγκους της Ροδόπης, διακρίνονται σε σχέση με την κύρια πτύχωση της περιοχής σε συνκινήτους, βραδυκίνητους και μετακινήτους.

Πτύχωση, μεταμόρφωση, και πλουτωνισμός στην περιοχή αυτή της Ροδόπης είναι, κατά τον Kronberg και τους συνεργάτες του, αλπικής ηλικίας και τοποθετείται ειδικότερα μεταξύ Κάτω Κρητιδικού και Ολιγοκαίνου.

Οι απόψεις όμως αυτές φαίνονται να συγκρούονται με έρευνες που έγιναν στην Βουλγαρική Ροδόπη, όπου καθορίστηκε η ηλικία του κρυσταλλοσχιστώδους σαν Προκάμβριος έως Κατωπαλαιοζωική όπως επίσης και με ορισμένα απολιθώματα κοραλλιών ηλικίας Ορδοβισίου – ηλικία απολιθωμάτων που αμφισβητείται εν μέρει – που βρέθηκαν στην περιοχή της Δράμας από την ίδια ομάδα ερευνητών.

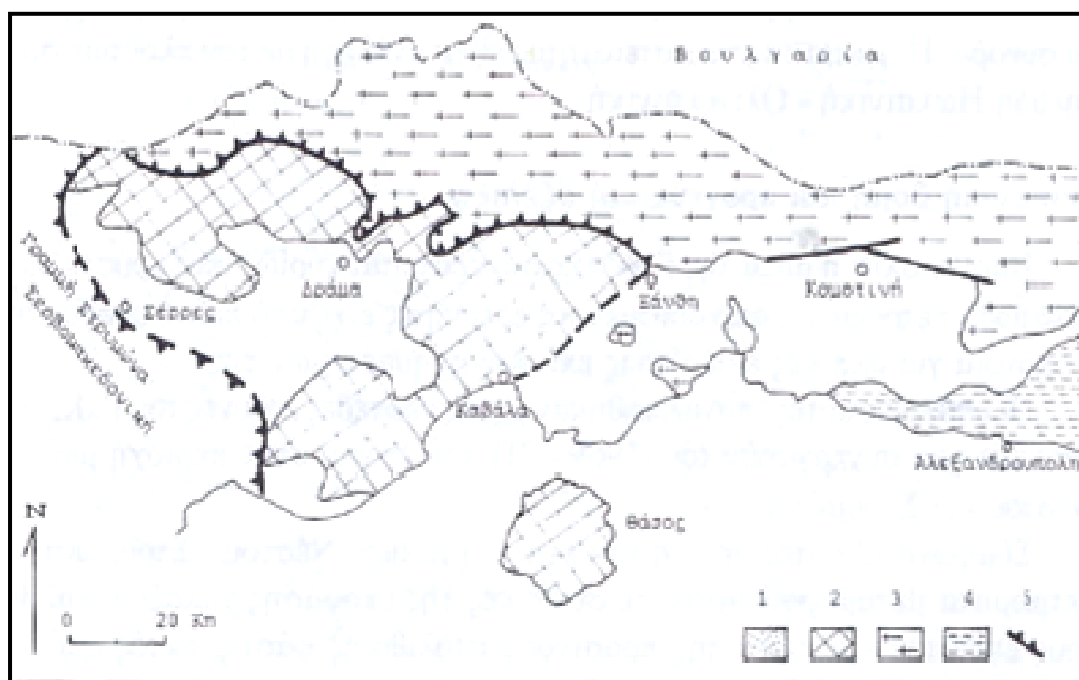
Οι διαφορές αυτές των παρατηρήσεων οδήγησαν τον Kronberg στην διατύπωση της εξής θεωρίας για την μάζα της Ροδόπης: η Βόρεια Ροδόπη (κυρίως στη Βουλγαρία) χαρακτηρίζεται σαν «Παλαιο – μάζα Ροδόπης» που διαμορφώθηκε στις προαλπικές πτυχώσεις ή και στο Προκάμβριο. Αυτή έπαιξε τον ρόλο των εσωτερικών κρυσταλλικών μαζών γύρω από τις οποίες περιπτυχώθηκαν και συγκολλήθηκαν νέες κρυσταλλικές μάζες που διαμορφώθηκαν στις αλπικές πτυχώσεις και συνιστούν τη «Νέο – μάζα της Ροδόπης» (κυρίως τη Νότια Ελληνική Ροδόπη).

Πιο πρόσφατες έρευνες διαχωρίζουν τη μάζα της Ελληνικής Ροδόπης σε δυο τεκτονικές μονάδες: την ανώτερη «ενότητα του Σιδηρόνερου» στα βόρεια κατά μήκος των ελληνοβουλγαρικών συνόρων και την κατώτερη «ενότητα του Παγκαίου» που καταλαμβάνει τη δυτική, νοτιοδυτική Ροδόπη.

Η ενότητα Σιδηρόνερου αποτελείται κυρίως από ορθογενείς, μαρμαρυγικούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και μιγματίτες.

Η ενότητα Παγγαίου συγκροτείται από έναν κατώτερο ορίζοντα με ορθογνεύσιους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες, ένα μεσαίο ορίζοντα μαρμάρων μεγάλου πάχους και ένα ανώτερο ορίζοντα με εναλλαγές σχιστολίθων και μαρμάρων.

Η ενότητα του Σιδηρόνερου επιπτεύει την ενότητα Παγγαίου από Βορρά προς Νότο κατά μήκος μιας μεγάλης τεκτονικής γραμμής γενικής διεύθυνσης ΒΔ – ΝΑ (περίπου 110°).



Εικόνα 7 Τεκτονικό σκαρίφημα της μάζας της Ροδόπης. 1: Μεταλπικά ιζήματα, 2: ενότητα Παγγαίου, 3: ενότητα Σιδηρόνερου, 4: σχηματισμοί της Περιοδοτικής ζώνης, 5: γραμμή επώθησης (Μουντράκης, 1985).

### 5.3. Λατομικός χώρος εκμετάλλευσης

Όπως προαναφέρθηκε ο λατομικός χώρος βρίσκεται στην θέση Κερασιές του Δήμου Κοκκινογείων του Νομού Δράμας και ανήκει στο τμήμα της μάζας της Ροδόπης που εκτείνεται στην Ανατολική Μακεδονία. Ως εκ τούτου στην

ευρύτερη ορεινή περιοχή, όπως φαίνεται και στον γεωλογικό χάρτη η παρουσία του μαρμαροφόρου ορίζοντα είναι κυριαρχική.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που παρατηρούνται στην ευρύτερη περιοχή είναι (Φύλλο Προσοτσάνης, Ι.Γ.Μ.Ε., 1982):

α) Άμμοι, άργιλοι, ψηφίδες (al) και άλλα προϊόντα αποσάθρωσης μεταμορφωμένων πετρωμάτων, κυρίως των γνευσίων και σχιστόλιθων.

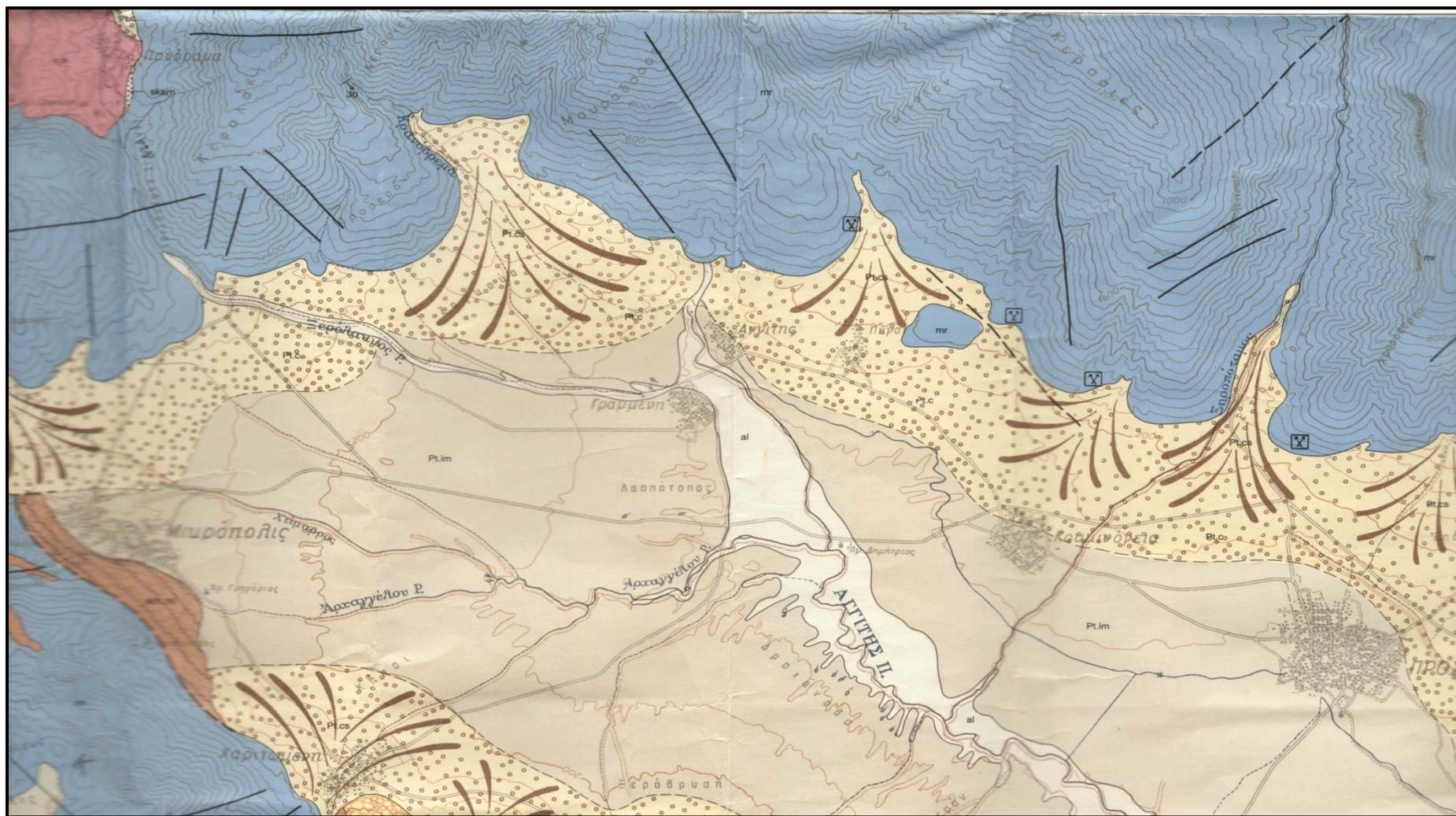
β) Πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων (Pt.cs) κροκαλοπαγή έως κροκαλολατυποπαγή από μάρμαρο μικρής έως μεγάλης συνεκτικότητας με συνδετικό υλικό από ερυθρά αμμούχα άργιλο.

γ) Βασικό κροκαλολατυποπαγές (Pt.c) αδιαβάθμητο, συνεκτικό χρώματος ιώδους, αποτελούμενο από λατύπες γνεύσιου, αμφιβολιτικού σχιστόλιθου, σχιστογνεύσιου και χαλαζία. Κάθεται απευθείας πάνω στο μεταμορφωμένο σύστημα της περιοχής.

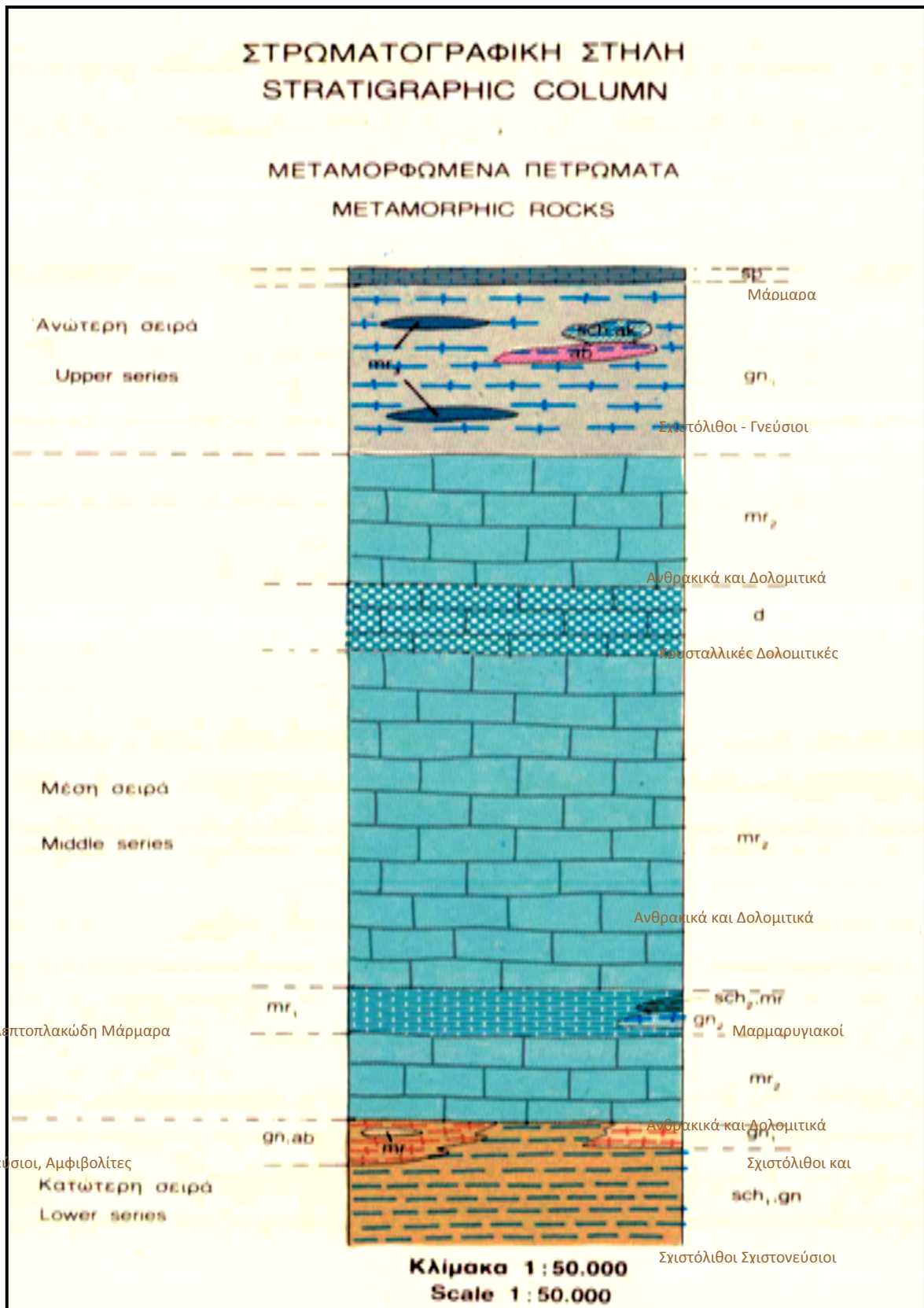
δ) Μάρμαρα δολομιτικά (mr), λευκά έως υπόλευκα καλά στρωμένα, κυρίως μικροκρυσταλλικά με φαιά σύννεφα. Συμπαγή έως στρωσιγενή και κατά θέσεις πλακοειδή πάχους 1500 – 1800 m.

#### **5.4. Δολομιτικά μάρμαρα λατομείου**

Εμφανίζονται υπό μορφή φακών, ποικίλων διαστάσεων, οι οποίοι βρίσκονται εγκλωβισμένοι, κυρίως τεκτονικά μέσα στη σειρά των σιπολινικών μαρμάρων. Πρόκειται για λεπτόκοκκο δολομιτικό πέτρωμα με κατά θέσεις υψηλή περιεκτικότητα (2-3%) γραφίτη και διάσπαρτα τεφρά «συννεφάκια» που αποτελούνται από συσσωματώματα ασβεστιτικού υλικού, καθώς επίσης και ερυθρωπές ή ροζ αποχρώσεις οφειλόμενες στην παρουσία οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου. Διακρίνονται δύο σκουρόχρωμοι εμπορικοί τύποι (Grey Lais, Alexander) και δύο ποικιλόχρωμοι (Dolit, Pink Lais).



Εικόνα 8 Γεωλογικός χάρτης από βασικό χάρτη της Ελλάδος, φύλλο Προσοσάνης,(για υπόμνημα βλέπε παρακάτω εικόνα) Ι.Γ.Μ.Ε., 1982



Εικόνα 9 Στρωματογραφική στήλη μεταμορφωμένων πετρωμάτων ευρύτερης περιοχής Νομού Δράμας, Ι.Γ.Μ.Ε., 1982

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ



*Εικόνα 10 Λατομείο μαρμάρου στα Κοκκινόγεια Δράμας*

### **6.1. Παρούσα κατάσταση στην λατομική περιοχή**

Ο λατομικός χώρος εκμεταλλεύεται από την εταιρία ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΑΙ ΣΙΑ Ε.Ε. με έδρα τα Κοκκινόγεια Δράμας. Η εκμετάλλευση ξεκίνησε προ δεκατριών ετών και η εταιρία αποσκοπεί στην βελτιστοποίηση της παραγωγής του λατομείου, στην αξιοποίηση των στείρων και στην έρευνα νέων εκτάσεων στην ίδια περιοχή με το υπάρχον λατομείο, προκειμένου να εξασφαλίσει μεγαλύτερα αποθέματα για εξόρυξη στο μέλλον λόγω της ποιότητας και εμπορικότητας του εξορυσσομένου μαρμάρου.

## 6.2. Στοιχεία λατομικού χώρου

Η γεωγραφική θέση της λατομικής έκτασης εντοπίζεται περί τα 2 km βορείως της Κοινότητας Κοκκινογείων Δράμας στη θέση «Κερασιές», και 20 km δυτικά της Δράμας, όπως φαίνεται στον τοπογραφικό χάρτη.

Αναπτύσσεται σε υψόμετρο 350 m περίπου πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Σε διάγραμμα ορθογώνιων αζιμουθιακών συντεταγμένων, ο λατομικός χώρος περικλείεται από τα παρακάτω σημεία, με συντεταγμένες στο Κ.Φ.Χ. ΔΡΑΜΑΣ κλίμακας 1:100.000, με:

$$\Phi = 41^{\circ} \text{ \& } 15'$$

$$\lambda = +0^{\circ} \text{ \& } 15'$$

*Πίνακας 5 Συντεταγμένες των σημείων που οριοθετούν τον λατομικό χώρο*

ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ ΟΡΙΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ		
ΚΟΡΥΦΗ	Χ	Ψ
Α	-2158,09	-4312,78
Β	-1965,98	-4368,40
Γ	-2035,51	-4608,54
Δ	-2227,62	-4552,92

Το συνολικό εμβαδόν που περικλείεται από τα παραπάνω σημεία, είναι 50.000 m<sup>2</sup> .

### 6.3. Μορφολογία

Η περιοχή βρίσκεται σε μέτριο υψόμετρο, περίπου 350 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, με σχετικά μικρές κλίσεις του ανάγλυφου.

Προσφέρεται μόνο σαν βοσκότοπος αιγοπροβάτων, γιατί το έδαφος είναι βραχώδες με πενιχρή θαμνώδη βλάστηση, κυρίως πουρναριού.

Δεν παρουσιάζει κανένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον επιστημονικό, οικολογικό, αισθητικό και βρίσκεται μακριά από αστικά κέντρα και κατοικημένες περιοχές. Στην περιοχή απαντώνται ο οικισμός Πηγών και η Κοινότητα Κοκκινογείων των οποίων οι κάτοικοι απασχολούνται, κατά πλειοψηφία, σαν εργάτες στα λατομεία της περιοχής ή με κτηνοτροφικές εργασίες.





Εικόνα 11 Απόσταση τοπογραφικού χάρτη ευρύτερης περιοχής λατομικού χώρου κλίμακας 1:100.000

## 6.4. Γεωλογικά αποθέματα

Ο υπολογισμός των πιθανών γεωλογικών αποθεμάτων του υπό μελέτη λατομικού χώρου, έγινε με τη μέθοδο των παράλληλων τομών. Θεωρήθηκε ότι το τμήμα του λατομικού όπου θα γίνει η εκμετάλλευση, είναι μαρμαροφόρος περιοχή και δεν έχουν δημιουργηθεί ουδόλως εκσκαφές εκμετάλλευσης. Τα γεωλογικά αποθέματα του μαρμάρου για το σύνολο του λατομικού χώρου υπολογίζονται σε  $226.225 \text{ m}^3$ .

Με δεδομένο ότι ο συντελεστής αποληψιμότητας του κοιτάσματος ανέρχεται σε 0,20, προκύπτει ότι οι όγκοι που θα διακινηθούν προς εμπορία ανέρχονται σε  $226.225 \times 0,20 = 45.245 \text{ m}^3$  ογκομαρμάρων.

Δεχόμενοι ότι ο συντελεστής αποληψιμότητας σε ακανόνιστους όγκους (ξωφάρια) θα είναι 0,20, τότε εκτός από τους  $45.245 \text{ m}^3$  όγκους ορθογωνισμένων μαρμάρων θα παραχθούν και  $(226.225 - 45.245) \times 0,20 = 36.196 \text{ m}^3$  περίπου ξωφάρια.

Ο συνολικός όγκος στείρων που απαιτούνται να διακινηθούν, ανέρχεται σε  $(226.225 - 45.245 - 36.196) = 144.784 \text{ m}^3$ .

Με μελλοντική επέκταση του λατομικού χώρου έχει υπολογιστεί ότι ο όγκος των στείρων που θα παραχθούν θα ανέρχεται στα  $1.262.115,18 \text{ m}^3$  ενώ ο χώρος που διατίθεται για την απόθεση τους μπορεί να καλύψει μόνο ένα μικρό μέρος, σχεδόν το ένα τέταρτο ( $398.551,08 \text{ m}^3$ ).

## 6.5. Στοιχεία μαρμάρου

Από τη γεωλογική και κοιτασματολογική έρευνα της λατομικής και της αμέσου επιρροής της περιοχής, ο μόνος σχηματισμός που συναντήθηκε είναι τα μάρμαρα.

Από διπλανά λατομεία ελήφθησαν δείγματα, τα οποία υποβλήθηκαν σε βιομηχανική κατεργασία και έλεγχο, που έδωσαν ικανοποιητικά συμπεράσματα (αποτελέσματα). Η χημική σύσταση και οι φυσικομηχανικές ιδιότητες των μαρμάρων της περιοχής, σύμφωνα με τις αναλύσεις που έγιναν στο Ι.Γ.Μ.Ε., είναι οι παρακάτω:

### 1. Χημική σύσταση:

- CaO 34.80%
- MgO 20.60%
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.00%
- CaCO<sub>3</sub>: 7.50% (ασβεστίτης)
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.00%
- SiO<sub>2</sub> 0.04%
- CaMg(CO<sub>3</sub>): 92.50% (δολομίτης)
- K<sub>2</sub>O 0.05%
- Na<sub>2</sub>O 0.15%
- SiO<sub>2</sub>: 0.04% (χαλαζίας)
- MnO 0.02%
- CO<sub>2</sub> 43.40%

Τα παραπάνω αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δείχνουν ότι πρόκειται για ένα καθαρά δολομιτικό μάρμαρο και το ενδιαφέρον στην περιοχή αυτή εντοπίζεται στα προαναφερθέντα δολομιτικά μάρμαρα που στην παραπάνω περιοχή καταλαμβάνουν πολύ μεγάλες εκτάσεις.

Μακροσκοπικά, το πέτρωμα φαίνεται συμπαγές και αδρόκοκκο, χαρακτηριστικού λευκού χρώματος, με λίγα γκρίζα σύννεφα χωρίς ξένες προσμίξεις.

Το πέτρωμα δεν εμφανίζει ίχνη αποσάθρωσης ή αποχρωματισμού και μπορεί να χαρακτηριστεί υγιές. Ο ιστός του πετρώματος μπορεί να χαρακτηριστεί ως ολοκρυσταλλικός και η υφή του ως ακανόνιστη. Στο μικροσκόπιο το πέτρωμα φαίνεται σαν μονόμικτο, έτσι ώστε η ελάχιστη παρουσία 7.5% ασβεστίτη προσδιορίστηκε με τη βοήθεια ακτίνων X και της χημικής ανάλυσης. Επίσης κατά την μικροσκοπική μελέτη δεν παρατηρήθηκαν εγκλείσματα άλλων ορυκτών.

## 2. Φυσικομηχανικές ιδιότητες:

Λήψη δοκιμών κατά DIN 52101

Ειδικό βάρος (φαινόμενο) DIN 52102	2834 kg/m <sup>3</sup>
Υδροαπορροφητικότητα DIN 52103	0.20%
Αντοχή σε παγετό κατά DIN 52104	Μετά την επίδραση 20 φορές του παγετού δεν παρουσιάστηκε καμία βλάβη (απώλεια μάζας)
Αντοχή σε θλίψη κατά DIN 52105	1353 kg/cm <sup>2</sup> (136,66 MPa)
Αντοχή σε αποτριβή κατά DIN 52108 (μετά από 1000 μ.)	5.96 mm
Αντοχή σε κάμψη κατά DIN 52112	12.5 N/mm <sup>2</sup>

Το μικροπορώδες των δολομιτικών μαρμάρων δίνει μικρή υδατοαπορρόφηση ενώ η απουσία προσμίξεων ξένων χημικών ουσιών δίνουν υψηλή αντοχή στη θλίψη (σχετικά κοντά στο άνω όριο για τα μάρμαρα που είναι  $1500 \text{ kg/cm}^2 - 151,51 \text{ MPa}$ ). Η αντοχή είναι καλή και οφείλεται στην καλή συνοχή των κρυστάλλων.

Τα μάρμαρα της υπό μελέτης περιοχής είναι δολομιτικής ορυκτολογικής σύστασης. Η διάταξη των κρυστάλλων δεν παρουσιάζει έντονο προσανατολισμό, με αποτέλεσμα το μάρμαρο να παρουσιάζει ελάχιστη ανισοτροπία των μηχανικών του ιδιοτήτων και κατά συνέπεια να παρουσιάζει ομοιόμορφη συμπεριφορά κατά την επεξεργασία του.

Από τεκτονικής πλευράς διαπιστώνεται ότι το κοίτασμα δεν έχει επηρεαστεί, τόσο από έντονα μακροτεκτονικά φαινόμενα, όπως το υπάρχον ρήγμα, πτυχώσεις, επιππεύσεις, τα οποία θα μπορούσαν να επηρεάσουν δυσμενώς το κοίτασμα, όσο και από μικροτεκτονικές διαταραχές, δηλαδή το μάρμαρο παρουσιάζεται «καθαρό» από κάθε είδους ασυνέχειες (κομμοί, σπαθιές, μικροοπές) καθώς και από άλλα «ξένα» βλαβερά και ανεπιθύμητα στοιχεία, όπως του χαλαζία ή και άλλων πυριτικών και μεταλλικών προσμίξεων.

## 6.6. Μάρμαρα λατομείου

Από τον λατομικό χώρο εξορύσσεται το Grey Lais και το Pink Lais Πηγών.



*Εικόνα 12 Grey Lais Πηγών*



*Εικόνα 13 Pink Lais Πηγών*

Τα στοιχεία του μαρμάρου φαίνονται στον πίνακα:

Πίνακας 6 Φυσικοχημικές ιδιότητες μαρμάρου λατομείου

Ορυκτολογική Σύσταση				Χημική Ανάλυση			
Ασβεστίτης	10.5	Αλβίτης	-	CaO	33.08	K <sub>2</sub> O	<0.010
Δολομίτης	89.5	Επίδοτο	-	MgO	20.76	Na <sub>2</sub> O	0.34
Χαλαζίας	-	Χρωμίτης	-	SiO <sub>2</sub>	<0.05	MnO	0.02
Μοσχοβίτης	-	-	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	CO <sub>2</sub>	45.32
Χλωρίτης	-	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	.	.
Φυσικομηχανικές Ιδιότητες							
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )			2.82	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)			31.37
Υδατοαπορροφητικότητα (wt%)			0.16	Μικροσκληρότητα Κνσορ (kg/mm <sup>2</sup> )			254.90
Αντοχή σε θλίψη (MPa)			175.57	Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό (MPa)			6.80

## 6.7. Προσπέλαση

Ο δρόμος που χρησιμοποιείται για την προσπέλαση στο λατομείο, είναι πολύ καλής βατότητας και αυτό γιατί από τον δρόμο αυτό γίνεται και η προσπέλαση και σε άλλα λατομεία, που βρίσκονται σε λειτουργία στην γύρω περιοχή. Ο παραπάνω δρόμος συνδέει τον λατομικό χώρο με τη διερχόμενη επαρχιακή οδό Δράμας – Κοκκινογείων – Πηγών και έχει μήκος 2 km.

Κατά διαστήματα και ειδικότερα μετά την χειμερινή περίοδο, λόγω των βροχοπτώσεων, είναι απαραίτητη η κατά τμήματα επίστρωση του δρόμου με λατύπες μικρής κοκκομετρίας που προέρχονται από την μορφοποίηση των ογκομαρμάρων στο λατομείο.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

Αρχικά συλλέξαμε υλικό διαμέτρου 20-30 mm από τα απορρίμματα του εργοστασίου μαρμάρου. Για μία πρώτη θραύση του χονδρόκοκου υλικού χρησιμοποιήσαμε σιαγονωτό σπαστήρα ώστε να μειωθεί η διάμετρος του σε λίγα χιλιοστά.

### 7.1. Σιαγονωτός σπαστήρας

Ο σιαγονωτός σπαστήρας είναι ένας από τους κυριότερους τύπους των πρωτογενών θραυστήρων στα λατομεία και τα μεταλλεία, ιδανικός για σπάσιμο όλων των ειδών των μεταλλευμάτων και μεγάλων κυρίως μεγεθών.

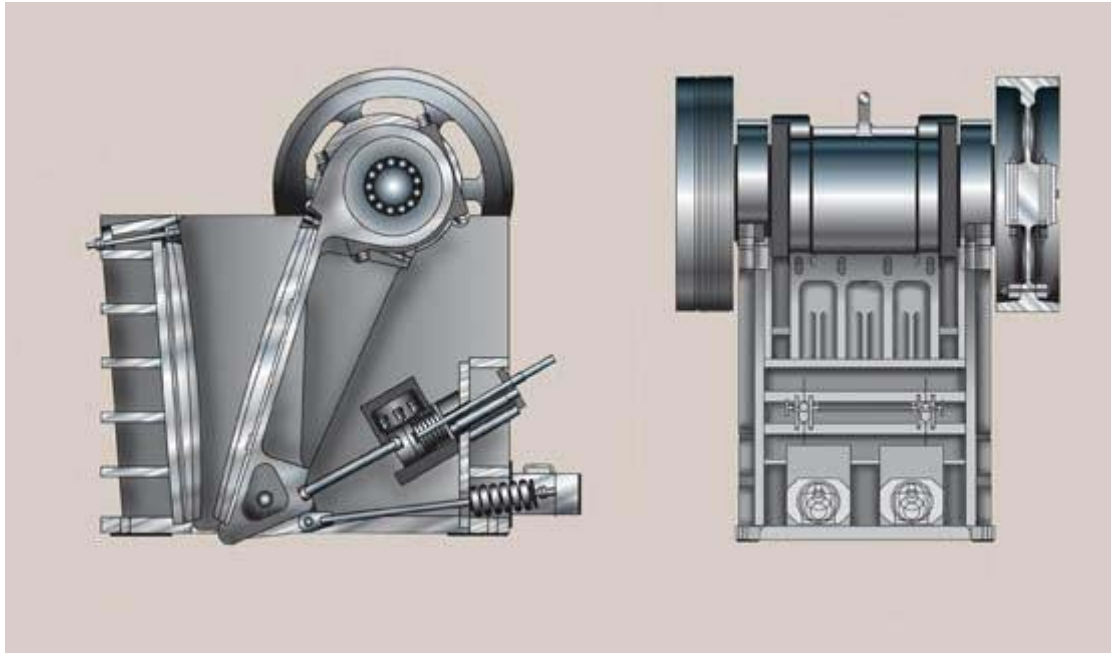
Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υλικά με αντοχή θλίψης μέχρι και 320 Mpa.

Αποτελείται κυρίως από δύο σιαγονωτές πλάκες, η μία είναι σταθερή πλάκα και η άλλη είναι κινητή.

Ο κινητήρας δίνει κίνηση στον τροχό με τον ιμάντα και αυτός με την σειρά του κινεί τη κινητή σιαγώνα πάνω και κάτω αναγκάζοντας το υλικό να συνθλίβεται συνεχώς μεταξύ αυτής και της σταθερής πλάκας.

Το υλικό καθώς μικραίνει προωθείται προς τα κάτω, ώσπου να εξέλθει από το κενό στην βάση των δύο πλακών, το οποίο προσαρμόζεται στο επιθυμητό μέγεθος και είναι αυτό που μας δίνει το τελικό μέγεθος του υλικού.

Το προϊόν που πήραμε από την θραύση ήταν μεγέθους έως και 2mm.



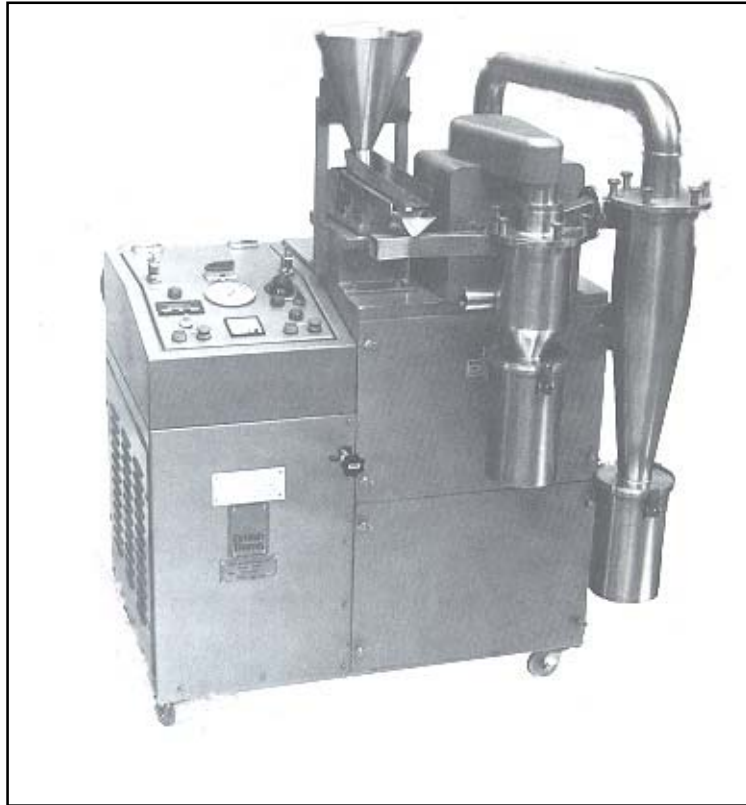
*Εικόνα 14 Σιαγονωτός σπαστήρας*

## **7.2. Λειοτρίβηση με Jet Mill**

Η παραδοσιακή τεχνολογική διαδικασία της λειοτρίβησης με χρήση σφαιρομύλων δεν δίνει λύσεις στο πρόβλημα της κατάτμησης σε μικρά μεγέθη ή οι λύσεις αυτές είναι οικονομικά ασύμφωρες.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η νεότερη τεχνολογία του Jet Mill που λειτουργεί με πεπιεσμένο αέρα και λειοτριβεί το υλικό με την κρούση και την τριβή των κόκκων μεταξύ τους. Στη συσκευή αυτή δημιουργούνται δύο αντιθέτα κινούμενα ρεύματα ρευστού που συμπαρασύρουν το υλικό, οδηγούνται σε σύγκρουση και έτσι λειοτριβείται το υλικό. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει και το επιπλέον πλεονέκτημα της διατήρησης της καθαρότητας του υλικού επειδή δεν λειοτριβείται με επαφή με μεταλλικά μέρη.

Τα προϊόντα της επεξεργασίας είναι υπέρλεπτα υλικά (micronised) μέχρι κλάσματα με μέσο μέγεθος κόκκων μικρότερο από 20 μm.



*Εικόνα 15 Jet Mill της British Rema*

Σε μηχανή λειοτρίβησης τύπου aerojet της British Rema παρήχθησαν 3 τύποι πληρωτικών υπό πίεση 100 psi και παροχή αέρα 210 m<sup>3</sup>/hr με τη χρήση φυγοκεντρικού διαχωριστή δυναμικότητας μέχρι 25000 grm και με το σταθερό χρόνο λειοτρίβησης των 30 min.

Στη συνέχεια τα 3 είδη των πληρωτικών απο το υλικό θα ονομάζονται:

*Πίνακας 7 Ονομασία του Πληρωτικού Υλικού*

<b>Στροφές (rpm)</b>	<b>Ονομασία</b>
3000	Δ1
6000	Δ2
9000	Δ3

Η τροφοδοσία ήταν σταθερή, για όλες τις στροφές και η συχνότητά της παρέμεινε σταθερή στα 50 Hz.

Το επόμενο βήμα για τα τρία είδη πληρωτικών είναι η μελέτη της κοκκομετρίας τους. Αυτό επιτυγχάνεται με τον Κοκκομετρητή Laser τύπου Mastersizer / E της Malvern. Το δείγμα ήταν σε μορφή υδατικού αιωρήματος και υποβλήθηκε σε υπέρηχους επί 10 min για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων. Η αρχή λειτουργίας του κοκκομετρητή βασίζεται στο φαινόμενο περίθλασης της προσπίπτουσας ακτίνας laser στους αιωρούμενους κόκκους του υλικού.

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα.

*Πίνακας 8 Κοκκομετρική Ανάλυση Δειγμάτων Πληρωτικών*

<b>Υλικό</b>	<b>Μέσο μέγεθος κόκκων (μm)</b>	<b>Μέγιστο μέγεθος κόκκων (μm)</b>
Δ1	8,85	22,06
Δ1	3,25	8,04
Δ3	2,37	6,00

### **7.3. Χημική σύσταση**

Η χημική ανάλυση ασβεστολιθικών πετρωμάτων δεν διαφέρει ουσιαστικά από τη βασική ανάλυση άλλων πετρωμάτων ή μεμονωμένων ορυκτών.

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την ανάλυση του ασβεστολιθικού υλικού ήταν η επαγωγική ακτινοβολία διπλού πλάσματος ICP- AES όπως είναι διεθνώς γνωστή. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την ανάλυση κύριων

στοιχείων και ιχνοστοιχείων, λόγω των πολύ χαμηλών ορίων ανιχνευσιμότητας και της μεγάλης ακρίβειας των αποτελεσμάτων με απλή διάλυση ενός μικρού δείγματος. Όπως σε όλες τις μορφές ατομικής φασματοσκοπίας, έτσι και στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) απαιτείται μια διάταξη για την ατομικοποίηση του δείγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως απαιτείται επιπλέον και μια διάταξη, η οποία θα επιτυγχάνει τη μεταφορά ενέργειας στα 45 προκύπτοντα άτομα και τη διέγερσή τους. Στις μέχρι τώρα διατάξεις η ατομικοποίηση πραγματοποιείται με τη χρήση φλόγας ή φούρνου γραφίτη.

Στη φασματοσκοπία επαγωγικά διπλού πλάσματος η ατομικοποίηση και η διέγερση πραγματοποιούνται με τη χρήση του πλάσματος, το οποίο και αποτελεί την κεντρική διάταξη ενός οργάνου ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry).

Για το προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος σε ιχνοστοιχεία χρησιμοποιούνται διάφορα διαλύματα στα οποία προσδιορίζεται η περιεκτικότητά τους. Τα ιχνοστοιχεία που εισχωρούν πιο συχνά στη δομή του ασβεστίτη είναι τα Sr, Ba, Co, και Zn

Η χημική ανάλυση του υλικού μας έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα.

*Πίνακας 9 Χημική ανάλυση πληρωτικού υλικού*

CaO	34,8%
MgO	20,6%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026%
K	<0,001%
MnO	0,0021%

## 7.4. Χρώμα - Μέτρηση Λευκότητας

Η μέτρηση της λευκότητας του δείγματος πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Ι.Γ.Μ.Ε. με χρήση συσκευής τύπου **CARY 100** έκδοση **9,00**. Οι μετρήσεις λευκότητας είναι συγκριτικές δηλαδή μετρείται η ανάκλαση προσπίπτουσας ακτίνας φωτός στο δείγμα σε σχέση με την αντίστοιχη ενός πρότυπου (συνήθως MgO) που βαθμολογείται με 100. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο (white standard) λευκόλιθος (MgCO<sub>3</sub>). Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε εκατονταβάθμια κλίμακα.



Εικόνα 16 Φασματοφωτόμετρο τύπου CARY 100

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μετρήσεων με χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας και φίλτρα: κόκκινο, πράσινο, μπλέ σύμφωνα με το πρότυπο **ASTM - E313/ 73**.

Πίνακας 10 Λευκότητα υλικού

Δείγμα	Λευκότητα
Δ1	88
Δ2	92
Δ3	92

## 7.5. Απώλεια πύρωσης στους 1000 °C.

Ορισμένο βάρος του δείγματος πυρώνεται στους 1000 °C και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (παρουσία αέρα) για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα.

### **Εξοπλισμός:**

Αναλυτικός ζυγός ακριβείας(0,1g).

Κλίβανος υψηλής θερμοκρασίας, φυσικά εξαεριζόμενος και με ικανότητα ρύθμισης θερμοκρασίας τουλάχιστον στους 1000 C.

Εργαστηριακός ξηραντήρας ο οποίος περιέχει άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο ή άλλο αφυγραντικό μέσο.

Χωνευτήριο πορσελάνης, χωρητικότητας 20-25mL, με κατάλληλο κάλυμμα.

### **Διαδικασία:**

Πυρώνεται το χωνευτήριο πορσελάνης στους 1000 οC, μέχρι σταθερού βάρους.

Ζυγίζεται το χωνευτήριο πορσελάνης (A g).

Μηδενίζεται ο ζυγός, με το χωνευτήριο επάνω στον δίσκο ζύγισης.

Ζυγίζεται 1g (B g) ξηρού δείγματος (μέσα στο χωνευτήριο πορσελάνης).

Καλύπτεται το χωνευτήριο με το κάλυμμα του και τοποθετείται στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας στους 1000 °C.

Μετά από πύρωση 20 λεπτών, απομακρύνεται το κάλυμμα και αφήνεται το χωνευτήριο στον φούρνο επιπλέον για 40 λεπτά.

Λαμβάνεται το χωνευτήριο πορσελάνης από το φούρνο, τοποθετείται στον εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου).

Ζυγίζεται το χωνευτήριο με το περιεχόμενο του ( το πυρωμένο υπόλειμμα δείγματος Γ g).

Επαναλαμβάνονται οι διαδικασίες πύρωσης (για 15 λεπτά στους 1000 °C) ψύξης και ζύγισης του χωνευτηρίου και του περιεχόμενου του, μέχρι σταθερού βάρους.

#### **Υπολογισμοί:**

Υπολογίζεται η απώλεια πύρωσης, εκφρασμένη ως % κ.β. ξηρού δείγματος, χρησιμοποιώντας τον τύπο:

% Απώλεια πύρωσης =  $100 - [(Γ - Α) / Β] \times 100$  όπου:

A: είναι το βάρος του άδειου χωνευτηρίου σε g,

B: είναι το βάρος του προς ανάλυση ξηρού δείγματος σε g και

Γ: είναι το βάρος του χωνευτηρίου + του πυρωμένου υπολείμματος του δείγματος σε g.

Τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας : 0,04%

Τυπική απόκλιση της αναπαραγωγιμότητας : 0,08%

Η απώλεια πύρωσης του δολομιτικού υλικού έφτασε στο 45,87%

## **7.6. Μέτρηση pH υδατικού αιωρήματος**

Το pH είναι ένα μέτρο της οξύτητας ή αλκαλικότητας ενός διαλύματος. Υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία 25°C με pH μικρότερο του 7 θεωρούνται όξινα, ενώ εκείνα με pH μεγαλύτερο του 7 θεωρούνται βασικά (αλκαλικά). Όταν ένα επίπεδο pH είναι 7,0 που ορίζεται ως «ουδέτερο» στους 25°C, γιατί σε αυτό το pH της συγκέντρωσης του H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ισούται με τη συγκέντρωση του OH<sup>-</sup> σε καθαρό νερό.

Η μέτρηση αυτή εκτελείται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 787/9-1981. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό πεχάμετρο ψηφιακής ένδειξης τύπου Jenway 3310. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαλύματα περιεκτικότητας 20 % κ.β. και ύστερα από ανάδευση κάθε δείγματος επί 15 min.



Πίνακας 11 pH του πληρωτικού υλικού

Δείγμα	Μέτρηση pH	Θερμοκρασία °C
Δ1	9,35	20,1
Δ2	9,82	21,3
Δ3	9,98	21,1

### 7.7. Μέτρηση απορρόφησης ελαίου

Χρησιμοποιήθηκε ωμό λινέλαιο. Η μάζα του δείγματος ήταν 10.00 gr. Ο υπολογισμός της απορρόφησης ελαίου έγινε σύμφωνα με το ISO 787/5-1980 βάση του τύπου:

**93 V/M, όπου:**

V= ο όγκος του ελαίου που απορροφήθηκε

M= η μάζα του δείγματος

Πίνακας 12 Απορρόφηση ελαίου δειγμάτων

Δείγμα	Απορρόφηση ελαίου gr /100 gr
Δ1	28,83
Δ2	30,69
Δ3	31,62

## 7.8. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Μετράται η ειδική επιφάνεια του δείγματος με χρήση συσκευής τύπου Micromeritics Flowsorb II 2300.

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής βασίζεται στο φαινόμενο της μονομοριακής ρόφησης αερίων από στερεά κατά Langmuir.

Ως ροφούμενο αέριο χρησιμοποιείται μίγμα He-N. Η μέτρηση εκτελείται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου.

Οι τιμές των τριών δειγμάτων είναι:

*Πίνακας 13 Ειδική επιφάνεια πληρωτικού υλικού*

<b>Δείγμα</b>	<b>Ειδική επιφάνεια m<sup>2</sup>/gr</b>
Δ1	1,19
Δ2	1,42
Δ3	1,90

## 7.9. Μέτρηση ειδικής αντίστασης

Προσδιορίζεται η ειδική αντίσταση υδατικού διαλύματος του δείγματος σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-2448/73. Χρησιμοποιήθηκε ένα αγωγιμόμετρο τύπου Jenway 4310. Η σταθερά ηλεκτροδίου της συσκευής (K) είναι 1,05.

Σε 180gr βραστού νερού προστέθηκαν 20gr υλικού. Το διάλυμα εξακολούθησε να βράζει επί 5 λεπτά με ταυτόχρονη ανάδευση. Στη συνέχεια

ψύχθηκε μέχρι τους 60 °C και προστέθηκε νερό ώστε να συμπληρωθεί η ποσότητα του διαλύματος που εξατμίστηκε και το διάλυμα να φθάσει ξανά τα 200 gr. Ύστερα από διήθηση μετρήθηκε η αγωγιμότητα του διηθήματος αφού πρώτα ψύχθηκε μέχρι τους 20 °C.

*Πίνακας 14 Αγωγιμότητα δειγμάτων*

<b>Δείγμα</b>	<b>Αγωγιμότητα <math>\mu\text{S}</math></b>	<b>Θερμοκρασία °C</b>
Δ1	119,5	26,6
Δ2	126,1	20,7
Δ3	132,2	20,2

Η ειδική αντίσταση ισούται με το αντίστροφο της αγωγιμότητας οπότε έχουμε:

*Πίνακας 15 Ειδική αντίσταση υλικού*

<b>Δείγμα</b>	<b>Ειδική αντίσταση 1/S</b>	<b>Θερμοκρασία °C</b>
Δ1	8368,2	26,6
Δ2	7930,2	20,7
Δ3	7564,3	20,2

## 7.11. Ιδιότητες υλικού

Συνοψίζοντας για το υλικό μας έχουμε την παρακάτω σύσταση και ιδιότητες:

Πίνακας 16 Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος Δ1

CaO	34,8%	K	<0,001%
MgO	20,6%	MnO	0,0021%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026%		
Μέσο μέγεθος κόκκων		8,85μm	
Απώλεια πύρωσης		45,87%	
pH		9,35	
Απορρόφηση ελαίου		28,83gr/100gr	
Ειδική επιφάνεια		1,19 m <sup>2</sup> /gr	
Ειδική αντίσταση		8368,2 S <sup>-1</sup>	
Λευκότητα		88	

Πίνακας 17 Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος Δ2

CaO	34,8%	K	<0,001%
MgO	20,6%	MnO	0,0021%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026%		

Μέσο μέγεθος κόκκων	3,25μm
Απώλεια πύρωσης	45,87%
pH	9,82
Απορρόφηση ελαίου	30,69gr/100gr
Ειδική επιφάνεια	1,42 m <sup>2</sup> /gr
Ειδική αντίσταση	7930,2 S <sup>-1</sup>
Λευκότητα	92

Πίνακας 18 Φυσικοχημικές ιδιότητες δείγματος Δ3

CaO	34,8%	K	<0,001%
MgO	20,6%	MnO	0,0021%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026%		
Μέσο μέγεθος κόκκων	2,37μm		
Απώλεια πύρωσης	45,87%		
pH	9,98		
Απορρόφηση ελαίου	31,62gr/100gr		
Ειδική επιφάνεια	1,90 m <sup>2</sup> /gr		
Ειδική αντίσταση	7564,3 S <sup>-1</sup>		
Λευκότητα	92		

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΑΓΟΡΑ**

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζουμε τα χαρακτηριστικά των πληρωτικών ορισμένων εταιριών που δραστηριοποιούνται στην ελληνική αλλά και στην παγκόσμια αγορά.

## **8.1. Ελληνικός χώρος**

Στην Ελλάδα τα δολομιτικά πετρώματα είναι πολύ διαδεδομένα. Συνοδεύουν, σχεδόν πάντα, τα ασβεστολιθικά πετρώματα.

Πολλοί καθαροί δολομίτες, σύστασης που πλησιάζει τη θεωρητική, αφθονούν κυρίως στην Ανατολική Ελλάδα, όπως στην Αττική, Λοκρίδα, Όρθρυ, Βόλο, Εύβοια, Σποράδες, Ανατολική Πελοπόννησο, Νάξο, Ικαρία. Πολύ γνωστά τα δολομιτικά μάρμαρα της Βόρειας Ελλάδας, κυρίως στη Δράμα, στην Καβάλα και τη Θάσο. Ακόμα μεγάλες δολομιτικές μάζες απαντούν στην Κοζάνη και την Πέλλα, όπου εκτεταμένες περιοχές βρίσκονται σε τεκτονισμένες ζώνες, με συνέπεια ο δολομίτης να βρίσκεται κερματισμένος.

Γενικά, τα αποθέματα δολομίτη στον ελλαδικό χώρο είναι τεράστια και πολύ καλής ποιότητας. Παρά το γεγονός αυτό, σήμερα λίγες είναι οι εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον χώρο των πληρωτικών, εξορύσσονται ελάχιστες ποσότητες δολομίτη και αυτές για χρήση σε ένα πολύ μικρό μέρος των δυνατικών εφαρμογών του και σε σχετικά μικρό ποσοστό, συγκρινόμενο με το ποσοστό που θα μπορούσε να φτάσει η χρήση του στις ίδιες εφαρμογές.

## 8.2. Εταιρίες

### 8.2.1. IONIAN KALK A.E.

Μια εταιρία που ασχολείται με ασβεστολιθικά και δολομιτικά πληρωτικά είναι η *IONIAN KALK A.E.* με έδρα το Αργοστόλι της Κεφαλονιάς. Αντικείμενο της επιχείρησης είναι η εξόρυξη και επεξεργασία του άμορφου ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$  και δολομίτη καθώς και η επεξεργασία τάλκη σε απόλυτα καθετοποιημένη μορφή και σε προϊόντα διεθνώς ανταγωνιστικά. Η εξόρυξη γίνεται από τα ιδιόκτητα λατομεία της εταιρείας στην περιοχή Μηνιές Κεφαλονιάς.

Εκτός από την Ελληνική αγορά εξάγει προϊόντα της σε Αίγυπτο, Ισραήλ, Ολλανδία, Σ.Αραβία, Αλγερία, Γερμανία.

Το προϊόν της εταιρείας που παράγεται από δολομίτη έχει την εξής χημική ανάλυση και ιδιότητες:

*Πίνακας 19 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας IONIAN KALK A.E.*

CaO	34.25%	SiO <sub>2</sub>	0.07%
MgO	19.65%	MnO	0.02%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04%	K <sub>2</sub> O	0.02%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12%	Na <sub>2</sub> O	0.03%
Απώλεια πύρωσης στους 1000°C		47.31%	
Πυκνότητα		2.9 gr/cm <sup>3</sup>	
Σκληρότητα (Mohs)		3,5	

Περιεχόμενη υγρασία	0.2%
pH	10
Διαλυτότητα στο νερό	0.2gr/100ml στους 18°C

Το δολομιτικό προϊόν της εταιρίας βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή σοβάδων για τοίχους και στην παραγωγή κολλών.

### 8.2.2. Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.

Άλλη εταιρία στον χώρο των πληρωτικών είναι η **Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.** Η εταιρία ιδρύθηκε στην Αθήνα με αντικείμενο την αξιοποίηση λατομείων μαρμάρου. Κατεργάζεται τα στείρα του λατομείου μαρμάρου που εκμεταλλεύεται στον Διόνυσο Αττικής, υλικά με σύσταση παρόμοια με αυτά του Τρανοβάλτου. Προϊόντα της εκτός από τα μάρμαρα και τους γρανίτες είναι και πληρωτικά υλικά τα οποία προωθούνται στις βιομηχανίες πλαστικών, καλωδίων, χρωμάτων κ.α.

Τα πληρωτικά της εταιρίας έχουν σαν βάση το ανθρακικό ασβέστιο, υψηλής λευκότητας που προέρχεται από το κοίτασμα του λευκού μαρμάρου.



Χημική ανάλυση και ιδιότητες υλικού:

Πίνακας 20 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.

CaCO <sub>3</sub>	97,6%	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001%
MgO	0,76%	Δεσμευμένο νερό	0,21%
SiO <sub>2</sub>	0,83%	Απροσδιόριστες απώλειες	0,24%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09%	Περιεχόμενη υγρασία	<0,05%
Λεπτότητα κόκκων	10±2μm	Φαινόμενη πυκνότητα	0,8gr/cm <sup>3</sup>
Μέσο μέγεθος κόκκων	3μm	Απορρόφηση ελαίου	21gr/100gr
Κόκκοι μικρότεροι από 2μm	25%	Σκληρότητα (Mohs)	3
Ειδικό βάρος	2,7gr/cm <sup>3</sup>	Λευκότητα	98,0

Το φυσικό ανθρακικό ασβέστιο της εταιρίας λόγω της κοκκομετρικής του διαβάθμισης και των άλλων φυσικών, χημικών και οπτικών του ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό στις βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών, καλωδίων, μοκετών, συγκολλητικών υλικών, ως πρόσθετο στη βιομηχανία ζωοτροφών, ως φορέας διασποράς στη βιομηχανία γεωργικών φαρμάκων και σε άλλες εφαρμογές.

### 8.2.3. MICROFILL K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.

Η εταιρία πληρωτικών **MICROFILL K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.** με έδρα την Κόρινθο δεν εκμεταλλεύεται δικά της λατομεία, αλλά παράγει πληρωτικά από ανθρακικά και δολομιτικά υλικά, που αγοράζει από τρίτους, ως επί το πλείστον από τις περιοχές Καβάλας και Λαυρίου Αττικής, παρόμοιας σύστασης με αυτά του Τρανοβάλτου.

Χαρακτηριστικό προϊόν της εταιρίας είναι η ποιότητα πληρωτικού ανθρακικού ασβεστίου *Microblanc 1*.

Χημική ανάλυση και ιδιότητες προϊόντος Microblanc 1:

Πίνακας 21 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας MICROFILL K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ ΑΕ

CaCO <sub>3</sub>	99.000%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008%
MgO	0.760%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.032%
SiO <sub>2</sub>	0.075%	-	-
Μέσο μέγεθος κόκκου	7,5μm	Σκληρότητα (Mohs)	3
Μικρότερο από 2μm	70%	Σχήμα κόκκου	Κρυσταλλικό ρομβοεδρικό
Απώλεια πύρωσης	44,97%	Λευκότητα	97,5%
Υγρασία	0,2%	pH	9
Πυκνότητα	2,7gr/cm <sup>3</sup>	Απορρόφηση ελαίου	9gr/100gr

Το υλικό χρησιμοποιείται στην βιομηχανία χρωμάτων και για παραγωγή χαρτιού και κολλών.

### 8.3. Παγκόσμια αγορά

Παρακάτω παρουσιάζουμε κάποιες εταιρίες που δραστηριοποιούνται στην παραγωγή και εμπορία πληρωτικών δολομίτη παγκοσμίως.

#### 8.3.1. ΓΕΟΚΟΜ, ΖΑΟ (Ρωσία)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 22 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας ΓΕΟΚΟΜ*

MgO	21%	Σκληρότητα	3,5
CaO	30%	Δείκτης διάθλασης	1,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05%	pH	9,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02%	Υγρασία	<0,2
SiO <sub>2</sub>	<0,5%	Λευκότητα	98
Πυκνότητα	2,85gr/cm <sup>3</sup>	Απορρόφηση ελαίου	13gr/100gr

Η εταιρία διαθέτει το προϊόν της σε βιομηχανίες χρωμάτων, ελαστικών κεραμικών και φαρμάκων καθώς επίσης και για την παραγωγή χαρτιού και

γυαλιού. Πελάτες της είναι βιομηχανίες σε Ρωσία, Λευκορωσία, Ουκρανία, Γεωργία και αλλού.

### 8.3.2. Dharani Export-Import Services (P) LTD. (Ινδία)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 23 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Dharani Export-Import Services (P) LTD.*

SiO <sub>2</sub>	8,64%	Na <sub>2</sub> O	0,04%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,021%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20%	SO <sub>3</sub>	0,017%
CaO	36,49%	Cl	0,001%
CaCO <sub>3</sub>	65,13%	Απώλεια πύρωσης	41,98%
MgO	12,25%	Απορρόφηση ελαίου	23,7%
MgCO <sub>3</sub>	25,62%	Υδροαπορροφητικότητα	24,87%
K <sub>2</sub> O	0,03%	Ειδικό βάρος	2,83

Τα πληρωτικά της εταιρίας χρησιμοποιούνται κυρίως στην βιομηχανία απορρυπαντικών, για παραγωγή σαπουνιών και στην βιομηχανία χρωμάτων.

### 8.3.3. Alankar Mineral Industries (Ινδία)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 24 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Alankar Mineral Industries*

CaCO <sub>3</sub>	53%	pH υδατικού διαλύματος	9,5
MgCO <sub>3</sub>	34%	Περιεκτικότητα σε υγρασία	0,3%
SiO <sub>2</sub>	4%	Δείκτης διάθλασης	1,58
Ειδικό βάρος	2,89	Σκληρότητα	3,5
Απορροφητικότητα ελαίου	23,25%	-	-

Ο δολομίτης αυτός βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, κεραμικών και απορρυπαντικών. Χρησιμοποιείται ακόμα για παραγωγή θερμοπλαστικών.

### 8.3.4. Shenyang Yi Xin Sheng Lai Refractory Materials Co., Ltd. (Κίνα)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 25 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Shenyang Yi Xin Sheng Lai Refractory Materials Co., Ltd.*

CaO	30.90%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.120%
MgO	21.33%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.210%
SiO <sub>2</sub>	0.80%	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001%
S	0.0010%	Ni	0.001%
P	0.0011%	-	-

Η εταιρία διαθέτει κυρίως τα προϊόντα της σε βιομηχανίες απορρυπαντικών, βιομηχανίες χρωμάτων και κεραμικών και ως ρυθμιστικό της σκωρίας στις βιομηχανίες χάλυβα.

### 8.3.7. Dolkim LTD (Τουρκία)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 26 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Dolkim LTD*

CaO	30,6%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02%
MgO	21,4%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02%
SiO <sub>2</sub>	0,02%	-	-

Πελάτες της εταιρίας είναι μεγάλες βιομηχανίες γυαλιού, κεραμικών και πλακιδίων.

### 8.3.5. Qingdao Jiameng Import & Export Co., Ltd. (Κίνα)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 27 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Qingdao Jiameng Import & Export Co., Ltd.*

MgO	≥21.7%	Na <sub>2</sub> O	≥0.25%
CaO	≥30%	Μέσο μέγεθος κόκκων	325 Mesh
SiO <sub>2</sub>	≤1.5%	Υγρασία	≤2%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0.13%	Απορρόφηση ελαίου	100-150 (%)
CO <sub>2</sub>	≥47%	Απώλεια πύρωσης	≤2.0%
K <sub>2</sub> O	≥.10%	-	-

Ο δολομίτης της εταιρίας βρίσκει εφαρμογή σε παραγωγή πλαστικών, ελαστικών, χρωμάτων, λιπασμάτων, κεραμικών και χαρτιού. Ακόμα χρησιμοποιείται στην υαλουργία, στην τσιμεντοβιομηχανία καθώς και για παραγωγή φυτοφαρμάκων και για εκτροφή ζώων.

### 8.3.6. D.L.H Minerals JSC (Βιετνάμ)

Χαρακτηριστικά δολομίτη εταιρίας:

*Πίνακας 28 Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας D.L.H Minerals JSC*

MgO	21,22%	Na <sub>2</sub> O	0,03%
MgCO <sub>3</sub>	44,56%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02%
SiO <sub>2</sub>	0,96%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04%
CaO	30%	-	-

Ο δολομίτης χρησιμοποιείται για λιπάσματα, για κεραμικά πλακάκια και για παραγωγή πυρότουβλων.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα αξιοποίησης δολομιτικού μαρμάρου ως πληρωτικού υλικού.

Από τις μετρήσεις που έγιναν προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Καταρχήν το δολομιτικό υλικό φαίνεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πληρωτικό σε ορισμένες εφαρμογές. Από τις συγκρίσεις με άλλα παρόμοια προϊόντα τις αγορές προκύπτει ότι τα χαρακτηριστικά του υλικού είναι κοντά στα χαρακτηριστικά των άλλων προϊόντων.
- Η τιμή της λευκότητας του υλικού (92 στα δείγματα Δ2 και Δ3) οδηγεί στο να αποκλειστεί από τις πιθανές χρήσεις του υλικού η χρησιμοποίησή του στην βιομηχανία χρωμάτων όπου οι απαιτήσεις είναι για υλικά με λευκότητα άνω του 96.
- Μια πιθανή χρήση του υλικού είναι στην βιομηχανία παραγωγής γυαλιού. Η μικρή του περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  (0,026%) μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στην χρησιμοποίηση του στην παραγωγή άχρωμου γυαλιού με μεγάλα οικονομικά οφέλη.
- Από τις δοκιμές πάνω στα τρία δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας φαίνεται ότι όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το υλικό τόσο βελτιώνονται τα χαρακτηριστικά του π.χ. η λευκότητα από 88 στο 92.

Δεδομένου του μεγάλου κόστους δημιουργίας μίας μονάδας παραγωγής πληρωτικών υλικών θα πρέπει σε επόμενη φάση να εξεταστεί η επάρκεια των αποθεμάτων και να ερευνηθούν οι απαιτήσεις και η ζήτηση της αγοράς έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν ένα τέτοιο εγχείρημα θα είναι κερδοφόρο για την εταιρία.

Το υλικό μετά από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά τα οποία και συγκρίνονται με χαρακτηριστικά προϊόντων που κυκλοφορούν στην αγορά.

Πίνακας 29 Σύγκριση χημικής ανάλυσης δειγμάτων με προϊόντα αγοράς

	Χαρακτηριστικά υλικού	Χαρακτηριστικά προϊόντων αγοράς			
Χημική ανάλυση	Δολομιτικό υλικό	IONIAN ΚΑΛΚ Α.Ε.	Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.	MICROFILL Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.	ΓΕΟΚΟΜ
CaO	34,8%	34.25 %	-	-	30%
MgO	20,6%	19.65 %	0,76%	0.760 %	21%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026%	0.04 %	0,09%	0.008 %	0,05%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.12 %	-	0.032 %	0,02%
CaCO <sub>3</sub>	-	-	97,6%	99.000 %	-
K	<0,001%	-	-	-	-
MnO	0,0021%	0.02 %	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	0.07 %	0,83%	0.075 %	<0,5%

Πίνακας 30 Σύγκριση ιδιοτήτων δειγμάτων με προϊόντα αγοράς

Ιδιότητες	Χαρακτηριστικά υλικού			Χαρακτηριστικά προϊόντων αγοράς			
	Δ1	Δ2	Δ3	IONIAN ΚΑΛΚ Α.Ε.	Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.	MICROFILL Κ. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.	ΓΕΟΚΟΜ
Μέσο μέγεθος κόκκων	8,85μm	3,25μm	2,37μm	-	3μm	7,5μm	-
Μικρότερο από 2μm	-	-	-	-	25%	70%	-
Απορρόφηση ελαίου	28,83gr/100gr	30,69gr/100gr	31,62gr/100gr	-	21gr/100gr	9gr/100gr	13gr/100gr
Ειδική αντίσταση	8368,2 S <sup>-1</sup>	7930,2 S <sup>-1</sup>	7564,3 S <sup>-1</sup>	-	-	-	-
Απώλεια πύρωσης	45,87%	45,87%	45,87%	47.31 %	-	44,97%	-

<b>pH</b>	9,35	9,82	9,98	10	-	9	9,5
<b>Ειδική επιφάνεια</b>	1,19 m <sup>2</sup> /gr	1,42 m <sup>2</sup> /gr	1,90 m <sup>2</sup> /gr	-	-	-	-
<b>Λευκότητα</b>	88	92	92	-	98	97,5	98
<b>Πυκνότητα</b>	-	-	-	2.9 gr/cm <sup>3</sup>	-	2,7gr/cm <sup>3</sup>	2,85gr/cm <sup>3</sup>
<b>Σκληρότητα (Mohs)</b>	-	-	-	3,5	3	3	3,5
<b>Ειδικό βάρος</b>	-	-	-	-	2,7gr/cm <sup>3</sup>	-	-
<b>Δείκτης διάθλασης</b>	-	-	-	-	-	-	1,6
<b>Περιεχόμενη υγρασία</b>	-	-	-	0.2 %	<0,05%	0,2%	<0,2
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	-	-	-	0.2gr/100ml στους 18°C	-	-	-

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αποστολάκης Κ., **“Υδατικά χρώματα”**, Αθήνα 1991.
2. ΕΛΕΒΜΕ, **“Ανάπτυξη βιομηχανικών ορυκτών για νέες βελτιωμένες χρήσεις και διείσδυση σε νέες αγορές”**, Αθήνα 1990.
3. Harden P.W., **“The industrial minerals handybook – A guide to markets, specifications and prices”** Industrial minerals information services, Worcester Park, UK 2002.
4. Καλιαμπάκος Δ., **“Δυνατότητες αξιοποίησης των στείρων των λατομείων δολομιτικού μαρμάρου της περιοχής Δράμας - Καβάλας - Θάσου ως πρώτη ύλη στην υαλουργία υψηλής ποιότητας”**, 15<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Πρακτικά Συνεδρίου Α΄τόμ., σελ. 59-63, Θεσσαλονίκη 1994.
5. Καλιαμπάκος Δ., Μπούργος Μ., **“Η παραγωγή χρωμάτων και πλαστικών προϊόντων στην Ελλάδα, ως αγορά πληρωτικών υλικών”**, Ορυκτός Πλούτος, τ. 107, σελ. 19-32, 1998.
6. Καλιαμπάκος Δ., Διδακτορική Διατριβή, **“Μελέτη επί των δυνατοτήτων βιομηχανικής αξιοποίησης του δολομίτη περιοχής Στεφάνης Βοιωτίας”**, Αθήνα 1993.
7. Καλιαμπάκος Δ., **“Το περιβαλλοντικό πρόβλημα της Θάσου και η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της εκμετάλλευσης μαρμάρου στην περιοχή”**, Διημερίδα “Το μάρμαρο ως συντελεστής ανάπτυξης της περιοχής Δράμας - Καβάλας - Θάσου αλλά και της εθνικής οικονομίας”, ΤΕΕ- ΓΕΩΤΕΕ, Πρακτικά, Δράμα 1994.
8. Kaliampakos D., Moutsatsou A., Skotaras J., **“Comparative evaluation of the wastes of the marble quarries, as paint fillers”** Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Vol. 105, pp. 37-42, January - April 1996.
9. Katz H., Milewski J., **“Handbook of fillers for plastics”**, New York

- 1987.
10. Μουντράκης, Δ., **“Γεωλογία της Ελλάδος”**, Έκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1985.
  11. Μπακιρτζής Δ., Μαρκεζίνης Π., Διπλωματική Εργασία, **“Μελέτη αγοράς δολομίτη και η εισαγωγή του δολομίτη Νάξου στο Ελληνικό εμπόριο πληρωτικών”**, Αθήνα 1991.
  12. Μπεχλιβάνη Σ., Διατριβή Ειδίκευσης, **“Μελέτη της ορυκτολογικής - γεωχημικής σύστασης και των τεχνολογικών χαρακτηριστικών των ανθρακικών πετρωμάτων των περιοχών Κουτσοχέρου και Μύρων Λάρισας”**, Θεσσαλονίκη 2010.
  13. Μπούργος Μ., Διπλωματική Εργασία, **“Έρευνα βιομηχανικής αγοράς των ανθρακικών πληρωτικών”**, Αθήνα 1996.
  14. Oates J.A.H., **“Lime and Limestone. Chemistry and technology, production and uses”**, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1998.
  15. Παναγόπουλος Κ., Καλιαμπάκος Δ., Ραζής Γ., **“Τα πληρωτικά και οι χρήσεις τους”**, Ορυκτός Πλούτος, τ. 72, σελ. 17-26, 1991.
  16. Παπαγεωργάκης Ι., **“Κοιτασματολογία βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων”**, Αθήνα 1985.
  17. Παπαγεωργάκης, Ι., **“Τα πετρώματα της μαρμαρικής τέχνης και η εκμετάλλευσή τους”**, Περιοδικό “Το Ελληνικό Μάρμαρο”, Τεύχος 11/12/77.
  18. Παπαδημητρίου, Α., Διπλωματική Εργασία, **“Σχεδίαση - μελέτη λατομείου μαρμάρου”**, Χανιά 2006.
  19. Παπαϊωάννου Ν., **“Τεχνικά και εμπορικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου”**. Σεμινάριο ΤΕΕ: “Σύγχρονες τεχνολογίες στα μάρμαρα”, 4 - 8/11/1991.
  20. Power T., **“Limestone Specifications. Limiting constraints on the market”**, 1985.
  21. Τ.Ε.Ε., **“Σχέδιο οικονομοτεχνικής μελέτης για την καινοτόμο αξιοποίηση των απορριμμάτων, των παραπροϊόντων και των**

- στείρων του μαρμάρου με στόχο την παραγωγή αξιοποιήσιμων προϊόντων*”, Κοζάνη 2005.
22. Τυροδήμου Χ., *“Μελέτη καταλληλότητας ανθρακικών πετρωμάτων του Ν. Ηλείας για χρήσεις τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές”*, Πάτρα 2009.
23. Φέσσας, Α., Μελέτη Εκμετάλλευσης, *“Τεχνική μελέτη του Άρθρου 4 του Κ.Μ.Λ.Ε. για την εκμετάλλευση λατομείου μαρμάρου”*, Δράμα 1995.
24. Χαλκιοπούλου Φ., *“Τα έτοιμα κονιάματα και τα πληρωτικά: Αγορά για την απορρόφηση υλικών απορριμμάτων από την εξόρυξη μαρμάρων στην Ελλάδα”*, MARMIN 2008.
25. Χάντζιος Β., Διπλωματική Εργασία, *“Ο δολομίτης της Νάξου ως πληρωτικό στη βιομηχανία χρωμάτων”*, Αθήνα 1990
26. Χατζηπαναγής Ι., Βουγιούκας Δ., *“Τα μάρμαρα της ανατολικής Μακεδονίας. Βασικοί παράγοντες που χαρακτηρίζουν την εμπορικότητα τους σαν διακοσμητικά πετρώματα. Ποιότητες - Παραγωγή - Τιμές - Αποθέματα”*, 2<sup>ο</sup> Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας και γεωχημείας, Θεσσαλονίκη Οκτώβριος 2005.

## ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΟΙ ΧΩΡΟΙ

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Dolomite>
2. <http://www.iokal.com/index.htm>
3. <http://www.dionyssomarble.gr/>
4. <http://www.zafranas.com>
5. <http://www.alibaba.com/>

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ**



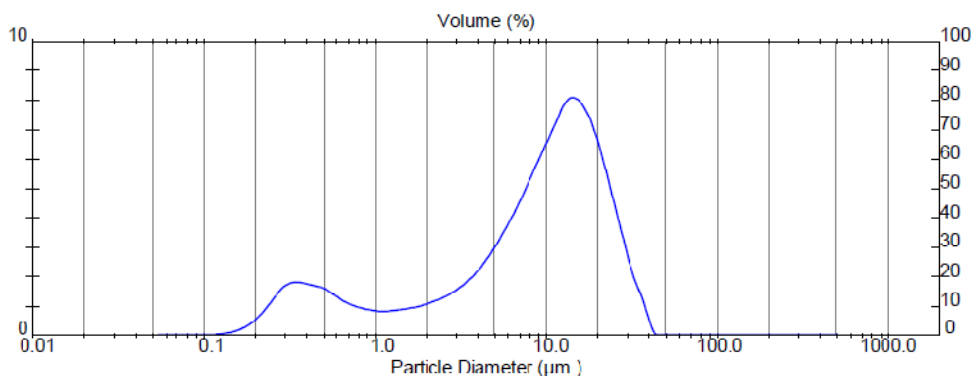
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: labr-d1	Run Number: 1	Measured: Mon 29 Nov 2010 11:59:61
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Mon 29 Nov 2010 11:59:61
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: Internal	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	Measured Beam Obscuration: 17.0 %
Presentation: 5OHD		Residual: 0.541 %
Analysis Model: Polydisperse		
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0117 %Vol	Density = 2.620 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.0846 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.53 um	D (v, 0.5) = 9.92 um	D (v, 0.9) = 23.03 um
D [4, 3] = 11.06 um	D [3, 2] = 1.96 um	Span = 2.268E+00	Uniformity = 7.010E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	3.87	6.63	35.88
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	4.65	7.72	40.53
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	5.49	9.00	46.02
0.08	0.00	0.09	0.01	9.00	6.34	10.48	52.36
0.09	0.01	0.11	0.02	10.48	7.16	12.21	59.53
0.11	0.03	0.13	0.04	12.21	7.95	14.22	67.48
0.13	0.07	0.15	0.12	14.22	7.99	16.57	75.47
0.15	0.17	0.17	0.28	16.57	7.41	19.31	82.88
0.17	0.36	0.20	0.64	19.31	6.27	22.49	89.15
0.20	0.59	0.23	1.34	22.49	4.78	26.20	93.93
0.23	1.16	0.27	2.50	26.20	3.25	30.53	97.18
0.27	1.51	0.31	4.11	30.53	1.91	35.56	99.09
0.31	1.90	0.36	5.91	35.56	0.91	41.43	100.00
0.36	1.76	0.42	7.67	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	1.56	0.49	9.33	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	1.52	0.58	10.85	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	1.26	0.67	12.11	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	1.05	0.78	13.17	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	0.93	0.91	14.09	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	0.95	1.06	14.94	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.82	1.24	15.77	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	0.86	1.44	16.63	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	0.92	1.68	17.55	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.00	1.95	18.54	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.12	2.28	19.66	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.26	2.65	20.93	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.47	3.00	22.30	301.68	0.00	351.46	100.00
3.00	1.74	3.60	24.13	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.11	4.19	26.25	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.58	4.88	28.83	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.18	5.69	32.01				



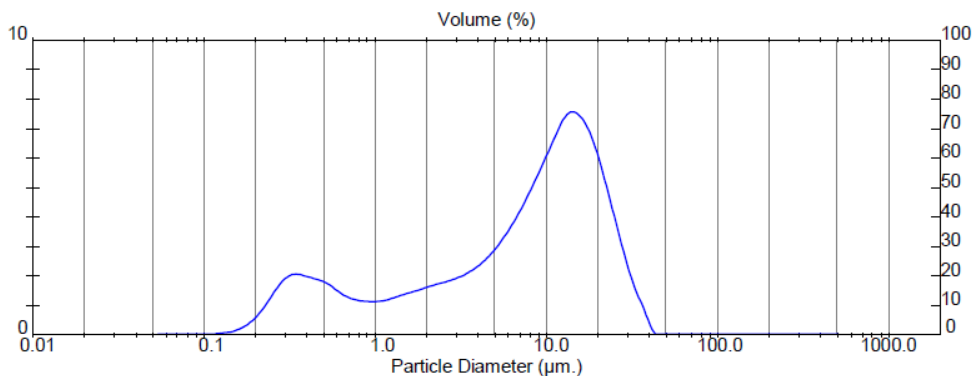
### Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: labr-d1	Run Number: 2	Measured: Mon 29 Nov 2010 12:04ii
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Mon 29 Nov 2010 12:04ii
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 17.8 %
Presentation: 5OHD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.511 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0108 %Vol	Density = 2.820 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.2177 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.48 um	D (v, 0.5) = 8.85 um	D (v, 0.9) = 22.06 um
D [4, 3] = 10.17 um	D [3, 2] = 1.75 um	Span = 2.438E+00	Uniformity = 7.812E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	3.60	6.63	41.25
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	4.27	7.72	45.52
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	5.04	9.00	50.56
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	5.87	10.48	56.43
0.09	0.01	0.11	0.01	10.48	6.73	12.21	63.16
0.11	0.03	0.13	0.04	12.21	7.44	14.22	70.60
0.13	0.07	0.15	0.11	14.22	7.46	16.57	78.06
0.15	0.17	0.17	0.28	16.57	6.87	19.31	84.93
0.17	0.38	0.20	0.65	19.31	5.73	22.49	90.65
0.20	0.75	0.23	1.41	22.49	4.28	26.20	94.93
0.23	1.30	0.27	2.71	26.20	2.82	30.53	97.76
0.27	1.83	0.31	4.53	30.53	1.58	35.56	99.33
0.31	2.05	0.36	6.58	35.56	0.67	41.43	100.00
0.36	1.98	0.42	8.56	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	1.87	0.49	10.44	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	1.71	0.58	12.15	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	1.43	0.67	13.58	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	1.22	0.78	14.80	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	1.14	0.91	15.95	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	1.12	1.06	17.07	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	1.16	1.24	18.23	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.28	1.44	19.51	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.40	1.68	20.91	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.52	1.95	22.43	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.65	2.28	24.08	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	1.75	2.65	25.83	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	1.87	3.09	27.70	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	2.03	3.60	29.73	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	2.27	4.19	32.00	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	2.60	4.88	34.60	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	3.05	5.69	37.64				



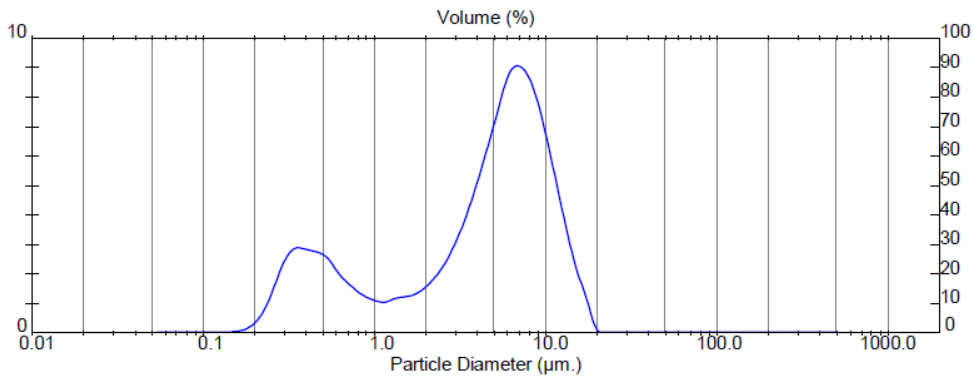
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: labr-d2	Run Number: 2	Measured: Mon 29 Nov 2010 1:26ii
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Mon 29 Nov 2010 1:26ii
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 19.4 %
Presentation: 5OHD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.450 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0095 %Vol	Density = 2.820 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.4319 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.43 um	D (v, 0.5) = 5.17 um	D (v, 0.9) = 11.00 um
D [4, 3] = 5.46 um	D [3, 2] = 1.49 um	Span = 2.045E+00	Uniformity = 6.402E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	8.77	6.63	63.61
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	9.00	7.72	72.62
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	8.40	9.00	81.02
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	7.08	10.48	88.10
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	5.35	12.21	93.45
0.11	0.00	0.13	0.00	12.21	3.58	14.22	97.03
0.13	0.01	0.15	0.01	14.22	2.06	16.57	99.09
0.15	0.04	0.17	0.06	16.57	0.91	19.31	100.00
0.17	0.16	0.20	0.22	19.31	0.00	22.49	100.00
0.20	0.50	0.23	0.72	22.49	0.00	26.20	100.00
0.23	1.25	0.27	1.97	26.20	0.00	30.53	100.00
0.27	2.25	0.31	4.21	30.53	0.00	35.56	100.00
0.31	2.83	0.36	7.04	35.56	0.00	41.43	100.00
0.36	2.84	0.42	9.88	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	2.73	0.49	12.61	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	2.53	0.58	15.14	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	2.00	0.67	17.15	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	1.61	0.78	18.75	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	1.30	0.91	20.05	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	1.11	1.06	21.17	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	1.03	1.24	22.20	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.16	1.44	23.36	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.23	1.68	24.59	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.36	1.95	25.95	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.68	2.28	27.63	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	2.14	2.65	29.77	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	2.83	3.09	32.60	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	3.72	3.60	36.33	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	4.86	4.19	41.19	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	6.15	4.88	47.33	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	7.51	5.69	54.85				



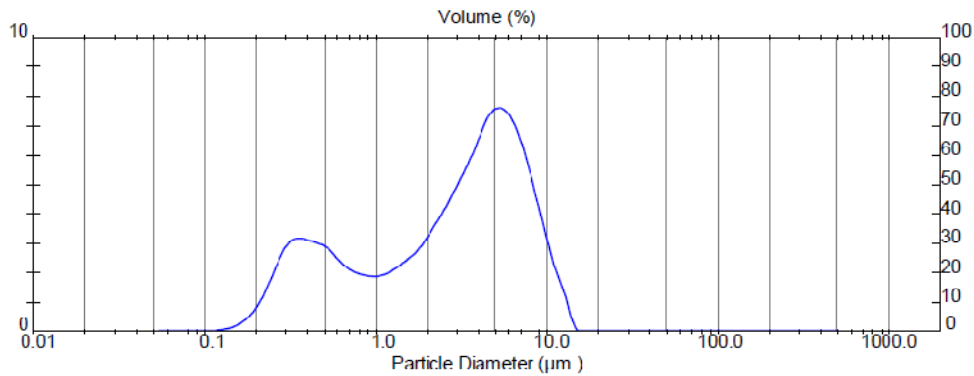
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: labr-d2	Run Number: 3	Measured: Mon 29 Nov 2010 1:30ii
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Mon 29 Nov 2010 1:30ii
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: Internal	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	Measured Beam Obscuration: 22.3 %
Presentation: 5OHD		Residual: 0.567 %
Analysis Model: Polydisperse		
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0087 %Vol	Density = 2.820 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.8737 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.37 um	D (v, 0.5) = 3.25 um	D (v, 0.9) = 3.04 um
D [4, 3] = 3.74 um	D [3, 2] = 1.14 um	Span = 2.363E+00	Uniformity = 7.629E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	7.26	6.63	82.18
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	6.34	7.72	88.52
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	4.98	9.00	93.51
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	3.47	10.48	96.97
0.09	0.01	0.11	0.01	10.48	2.06	12.21	99.04
0.11	0.03	0.13	0.04	12.21	0.96	14.22	100.00
0.13	0.09	0.15	0.13	14.22	0.00	16.57	100.00
0.15	0.23	0.17	0.36	16.57	0.00	19.31	100.00
0.17	0.52	0.20	0.88	19.31	0.00	22.49	100.00
0.20	1.08	0.23	1.96	22.49	0.00	26.20	100.00
0.23	1.90	0.27	3.85	26.20	0.00	30.53	100.00
0.27	2.72	0.31	6.57	30.53	0.00	35.56	100.00
0.31	3.12	0.36	9.69	35.56	0.00	41.43	100.00
0.36	3.10	0.42	12.79	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	2.98	0.49	15.77	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	2.78	0.58	18.55	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	2.37	0.67	20.92	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	2.07	0.78	22.99	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	1.92	0.91	24.91	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	1.86	1.06	26.77	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	1.94	1.24	28.71	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	2.17	1.44	30.88	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	2.46	1.68	33.34	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	2.82	1.95	36.16	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	3.38	2.28	39.54	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	4.00	2.65	43.55	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	4.72	3.00	48.27	301.68	0.00	351.46	100.00
3.00	5.49	3.60	53.76	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	6.36	4.19	60.12	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	7.24	4.88	67.30	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	7.57	5.69	74.93				





# MASTERSIZER

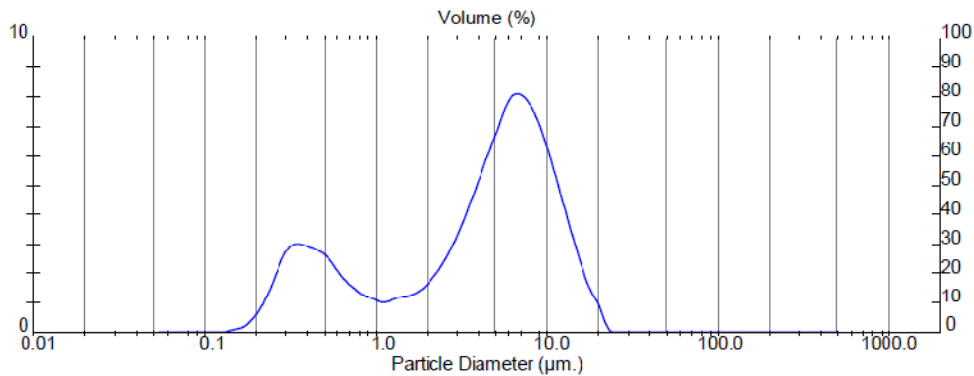
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: labr-d3	Run Number: 4	Measured: Mon 29 Nov 2010 2:38ii
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Mon 29 Nov 2010 2:38ii
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: Internal	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	Measured Beam: Obscuration: 17.1 %
Presentation: 5OHD		Residual: 0.378 %
Analysis Model: Polydisperse		
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0081 %Vol	Density = 2.820 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.5612 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.39 um	D (v, 0.5) = 4.98 um	D (v, 0.9) = 11.66 um
D [4, 3] = 5.54 um	D [3, 2] = 1.36 um	Span = 2.262E+00	Uniformity = 7.144E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	7.94	6.63	64.12
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	8.01	7.72	72.13
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	7.52	9.00	79.65
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	6.55	10.48	86.20
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	5.25	12.21	91.45
0.11	0.01	0.13	0.01	12.21	3.86	14.22	95.31
0.13	0.04	0.15	0.05	14.22	2.55	16.57	97.85
0.15	0.12	0.17	0.18	16.57	1.47	19.31	99.32
0.17	0.34	0.20	0.52	19.31	0.68	22.49	100.00
0.20	0.82	0.23	1.34	22.49	0.00	26.20	100.00
0.23	1.65	0.27	2.99	26.20	0.00	30.53	100.00
0.27	2.54	0.31	5.53	30.53	0.00	35.56	100.00
0.31	2.99	0.36	8.52	35.56	0.00	41.43	100.00
0.36	2.92	0.42	11.44	41.43	0.00	40.27	100.00
0.42	2.75	0.49	14.19	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	2.47	0.58	16.66	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	1.96	0.67	18.62	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	1.55	0.78	20.17	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	1.27	0.91	21.43	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	1.08	1.06	22.51	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	0.99	1.24	23.51	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	1.13	1.44	24.64	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	1.22	1.68	25.86	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	1.40	1.95	27.26	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	1.76	2.28	29.02	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	2.29	2.65	31.31	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	3.01	3.09	34.32	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	3.91	3.60	38.23	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	4.94	4.19	43.17	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	5.99	4.88	49.16	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	7.02	5.69	56.18				



Malvern Instruments Ltd.  
 Malvern, UK  
 Tel: +44(0)1684-892456 Fax: +44(0)1684-892789

Mastersizer Microplus Ver. 2.19  
 Serial Number: 33954-03

p. 3  
 29 Nov 10 14:35

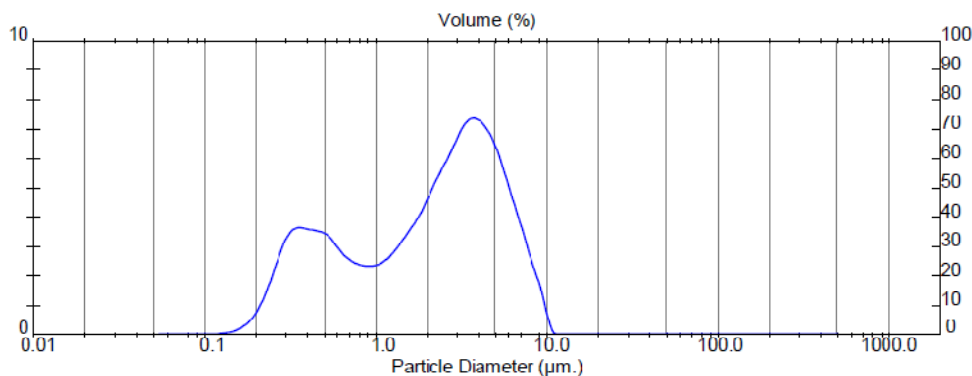
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: labr-d3	Run Number: 5	Measured: Mon 29 Nov 2010 2:43ii
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Mon 29 Nov 2010 2:43ii
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: Internal	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	Measured Beam Obscuration: 21.1 %
Presentation: 5OHD		Residual: 0.367 %
Analysis Model: Polydisperse		
Modifications: None		

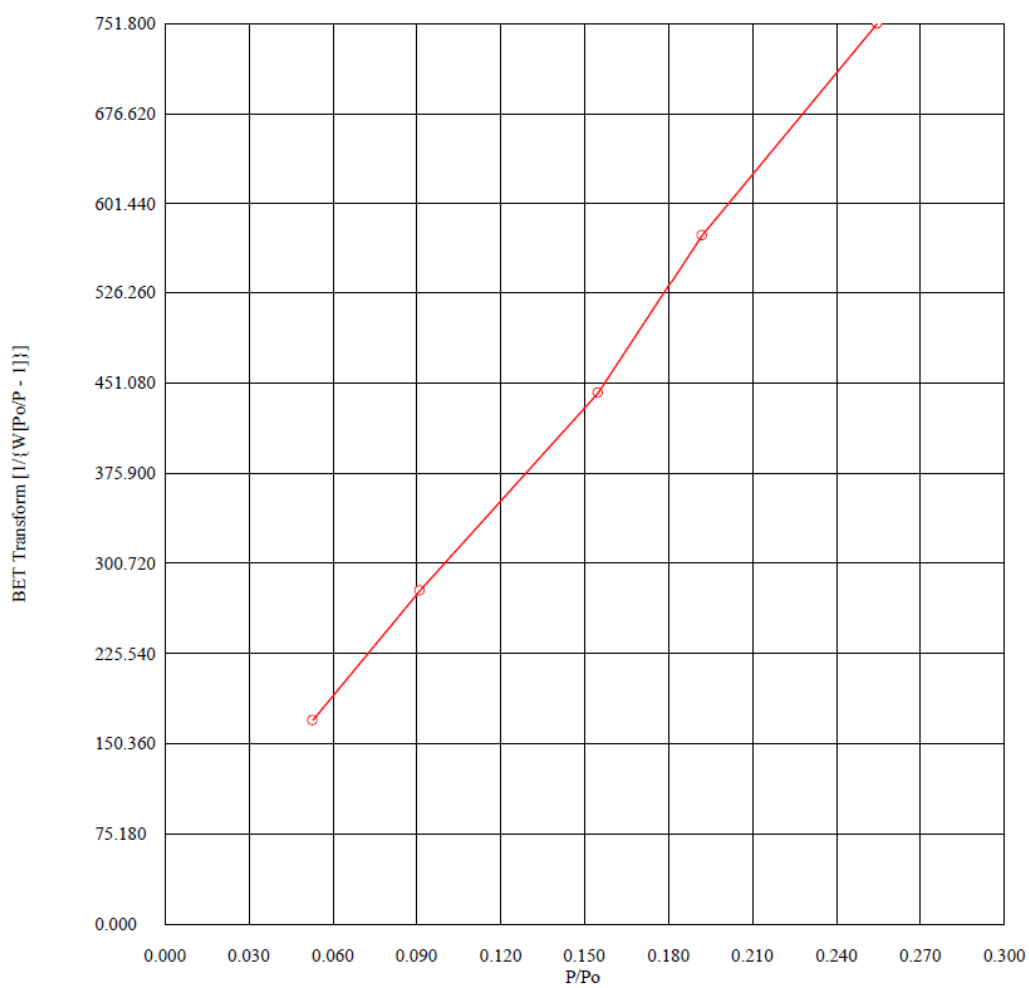
Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration - 0.0070 %Vol	Density - 2.820 g / cub. cm	Specific S.A. - 2.0983 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.36 um	D (v, 0.5) = 2.37 um	D (v, 0.9) = 5.00 um
D [4, 3] = 2.78 um	D [3, 2] = 1.01 um	Span = 2.385E+00	Uniformity = 7.667E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	4.93	6.63	93.01
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	3.58	7.72	96.59
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	2.33	9.00	98.92
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	1.08	10.48	100.00
0.09	0.01	0.11	0.01	10.48	0.00	12.21	100.00
0.11	0.02	0.13	0.03	12.21	0.00	14.22	100.00
0.13	0.06	0.15	0.09	14.22	0.00	16.57	100.00
0.15	0.18	0.17	0.27	16.57	0.00	19.31	100.00
0.17	0.46	0.20	0.72	19.31	0.00	22.49	100.00
0.20	1.04	0.23	1.76	22.49	0.00	26.20	100.00
0.23	2.00	0.27	3.76	26.20	0.00	30.53	100.00
0.27	3.04	0.31	6.80	30.53	0.00	35.56	100.00
0.31	3.50	0.36	10.30	35.56	0.00	41.43	100.00
0.36	3.58	0.42	13.97	41.43	0.00	48.27	100.00
0.42	3.49	0.49	17.46	48.27	0.00	56.23	100.00
0.49	3.32	0.58	20.78	56.23	0.00	65.51	100.00
0.58	2.84	0.67	23.62	65.51	0.00	76.32	100.00
0.67	2.49	0.78	26.12	76.32	0.00	88.91	100.00
0.78	2.35	0.91	28.46	88.91	0.00	103.58	100.00
0.91	2.34	1.06	30.80	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	2.52	1.24	33.32	120.67	0.00	140.58	100.00
1.24	2.93	1.44	36.26	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	3.46	1.68	39.72	163.77	0.00	190.80	100.00
1.68	4.06	1.95	43.78	190.80	0.00	222.28	100.00
1.95	4.86	2.28	48.64	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	5.65	2.65	54.29	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	6.42	3.00	60.71	301.68	0.00	351.46	100.00
3.00	7.15	3.60	67.86	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	7.30	4.19	75.16	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	6.93	4.88	82.09	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	6.08	5.69	88.17				



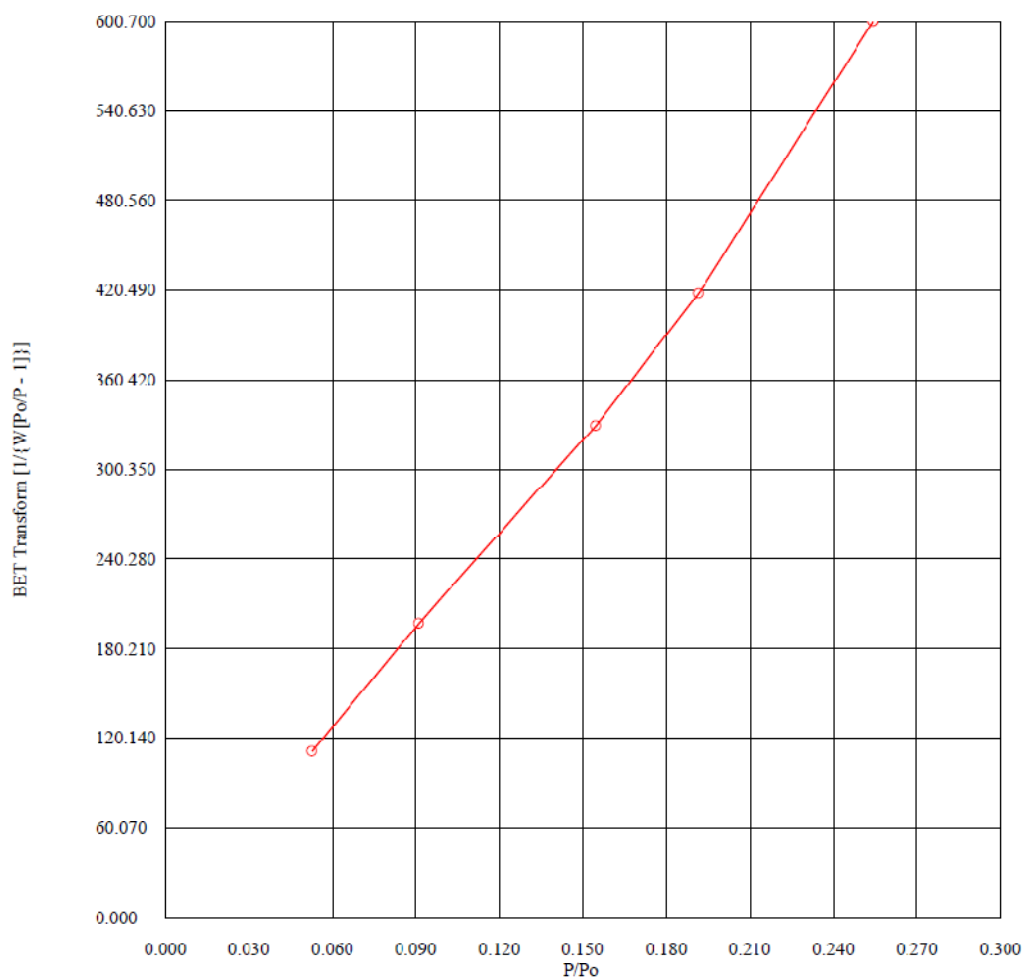
Instrument	= NOVA-1200 Ver. 5.01	User Setup	= 89
User ID	= 1		
Comments	=		
Sample ID	= 161210	Sample Cell Number	= 3
Sample Weight	= 0.3580 g	Sample Volume	= 0.1270 cc
Sample Density	= 2.8200 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 742.82 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.0500 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 90 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 2000 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Fri Jan 04 12:06:11 1980	Elapsed Time	= 45.13 Minutes.

Multi Point BET (Adsorption)



Instrument	= NOVA-1200 Ver. 5.01	User Setup	= 89
User ID	= 1		
Comments	=		
Sample ID	= 201210	Sample Cell Number	= 3
Sample Weight	= 0.2431 g	Sample Volume	= 0.0862 cc
Sample Density	= 2.8200 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 753.03 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.0500 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 90 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 2000 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Fri Jan 04 14:20:06 1980	Elapsed Time	= 46.12 Minutes.

Multi Point BET (Adsorption)

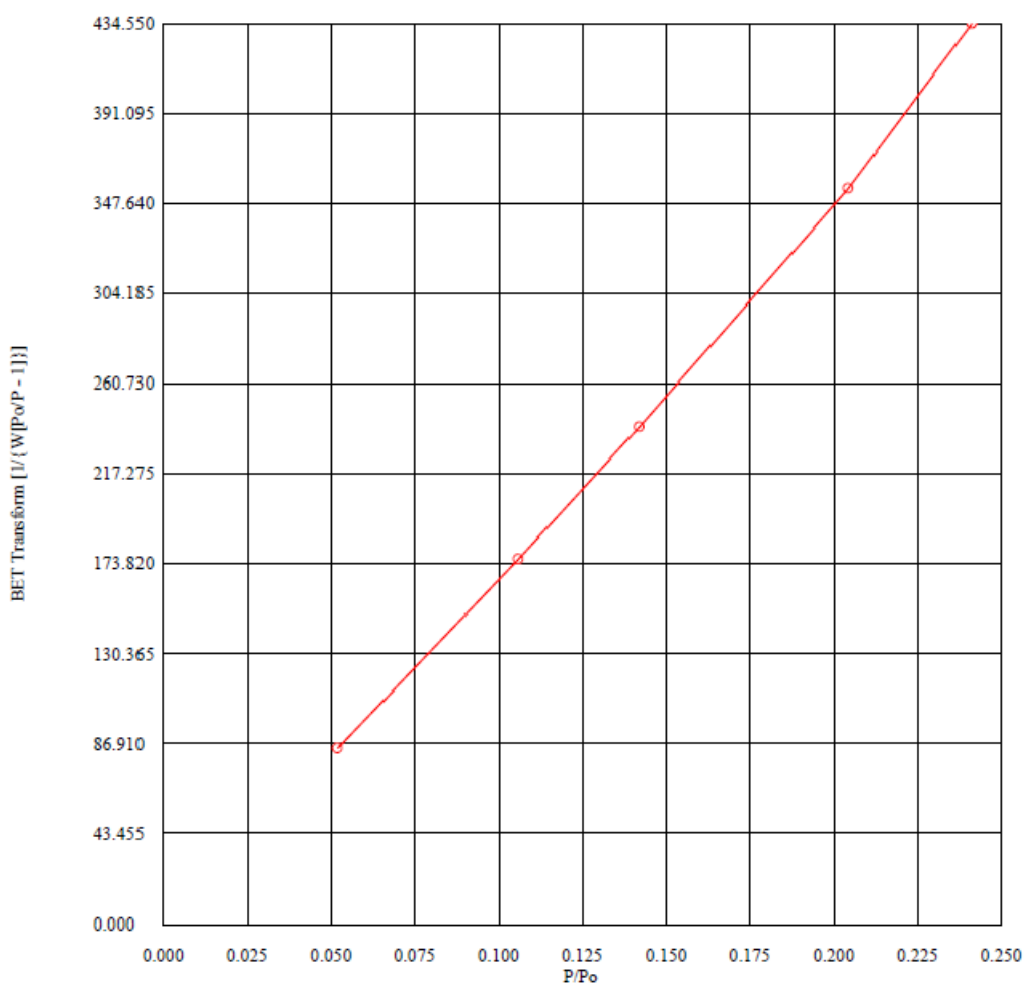


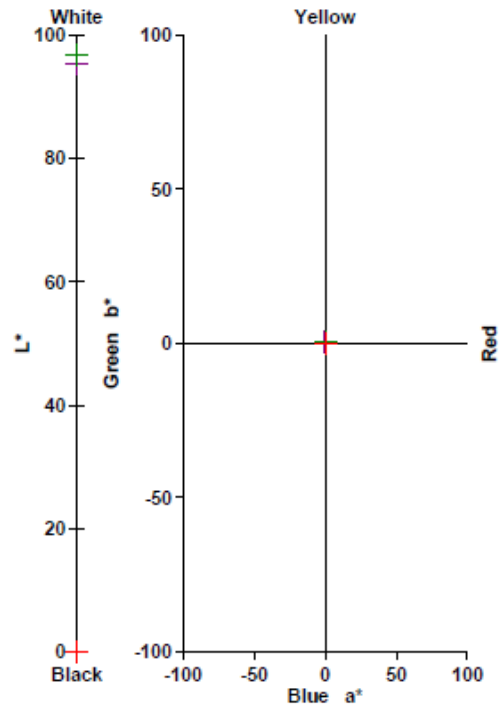
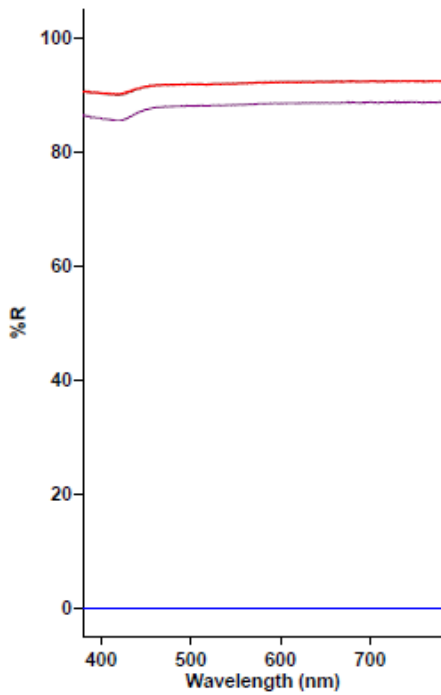


Quantachrome Corporation  
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.13  
File Name = 211210.dat

Instrument	= NOVA-1200 Ver. 5.01	User Setup	= 89
User ID	= 1		
Comments	=		
Sample ID	= 211210	Sample Cell Number	= 3
Sample Weight	= 0.2611 g	Sample Volume	= 0.0926 cc
Sample Density	= 2.8200 g/cc		
Po Type	= Calculate	Po	= 753.74 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.0500 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 90 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 2000 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Fri Jan 04 13:49:31 1980	Elapsed Time	= 42.35 Minutes.

Multi Point BET (Adsorption)





## Color Analysis Report

Report Time : Mon 14 Feb 11:04:19 AM 2011  
 Batch: C:\Documents and Settings\user\Desktop\papadimitriou2.BCL  
 Software version: 3.10 (228)  
 Operator:

### Instrument Parameters

Instrument	Cary 100
Instrument Version	9.00
Start (nm)	780.00
Stop (nm)	380.00
X Mode	Nanometers
Y Mode	%R
UV-Vis Scan Rate (nm/min)	600.000
UV-Vis Data Interval (nm)	1.000
UV-Vis Ave. Time (sec)	0.100
UV-Vis SEW (nm)	1.0
Beam Mode	Double
Signal-to-noise Mode	Off
UV Source	Off
Vis Source	On
Source Changeover (nm)	350.00
Baseline Correction	On
Baseline Type	Zero/baseline correction
Baseline File Name	C:\Documents and Settings\user\Desktop\papadimitriou2.BCL
Baseline Std Ref File Name	

Cycle Mode  
Comments

Off  
OPTICAL PROPERTIES OF SAMPLES VS BAS04 CONTROLLED WITH FLUORILON 99

## Color Calculations

Date 11:05:15 am 14 Feb 2011  
Method Name C:\Documents and Settings\user\Desktop\papadimitriou2.BCL  
Wavelength Range 380 to 780 nm  
Interval 1 nm  
Observer Angle 10 Degrees

Sample name : Baseline 04T  
File name : not saved  
Comment : OPTICAL PROPERTIES OF SAMPLES VS BAS04 CONTROLLED WITH FLUORILON 99

### Illuminant = CIE D65

Tristimulus : X = 0.0027 Y = 0.0020 Z = 0.0035  
CIELAB : L\* = 0.0274 a\* = -0.0055 b\* = -0.0028

Sample name : sample1  
File name : C:\Documents and Settings\user\Desktop\papadimitriou.BCL  
Comment : OPTICAL PROPERTIES OF SAMPLES VS BAS04 CONTROLLED WITH FLUORILON 99

### Illuminant = CIE D65

Tristimulus : X = 83.5334 Y = 88.1899 Z = 93.4643  
CIELAB : L\* = 95.2408 a\* = -0.1516 b\* = 0.7982

Sample name : sample2  
File name : C:\Documents and Settings\user\Desktop\papadimitriou1.BCL  
Comment : OPTICAL PROPERTIES OF SAMPLES VS BAS04 CONTROLLED WITH FLUORILON 99

### Illuminant = CIE D65

Tristimulus : X = 87.1554 Y = 91.9637 Z = 97.8109  
CIELAB : L\* = 96.8054 a\* = -0.0653 b\* = 0.5729

Sample name : sample3  
File name : not saved  
Comment : OPTICAL PROPERTIES OF SAMPLES VS BAS04 CONTROLLED WITH FLUORILON 99

### Illuminant = CIE D65

Tristimulus : X = 87.1050 Y = 91.9043 Z = 97.8654  
CIELAB : L\* = 96.7812 a\* = -0.0545 b\* = 0.4818