



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ**

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΚΚΟΡΗΣ

Διπλ. Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

**“ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ
ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ ΣΤΕΦΑΝΗΣ ΒΟΙΩΤΙΑΣ”**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επίβλεψη: Κων/νος Παναγόπουλος, Ομοτ. Καθ. Ε.Μ.Π.

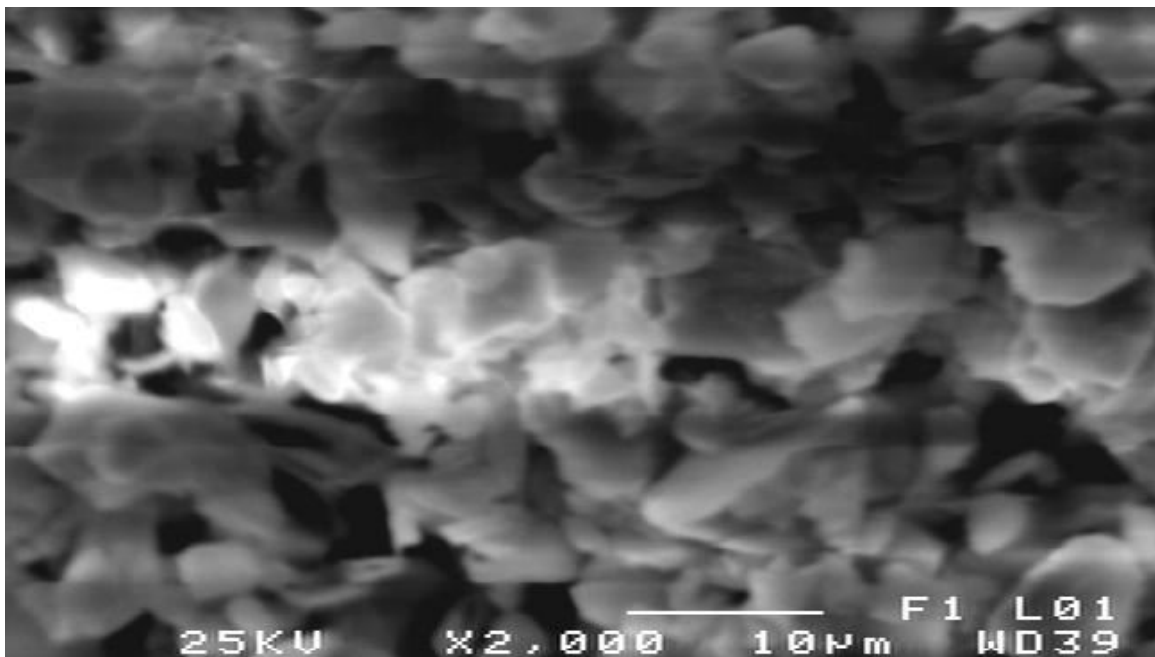
**Υποβλήθηκε στο Τμήμα
Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών
του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου**

ΑΘΗΝΑ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ

**“ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ
ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ ΣΤΕΦΑΝΗΣ ΒΟΙΩΤΙΑΣ”**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Η. ΚΟΚΚΟΡΗΣ

Διπλ. Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

Επίβλεψη: Κων/νος Παναγόπουλος, Ομοτ. Καθ. Ε.Μ.Π.

**Υποβλήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών
του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου**

ΑΘΗΝΑ 2016

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Κ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ	ομοτ. Καθ. Ε.Μ.Πολυτεχνείου (Επιβλέπων Καθηγητής)
Κ. ΤΣΑΚΑΛΑΚΗΣ	Καθ. Ε.Μ.Πολυτεχνείου
Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ	Καθ. Ε.Μ.Πολυτεχνείου

Αφιέρωμα

Σ' αυτούς που κοπιάζουν και αγωνιούν για ένα καλύτερο μέλλον...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία ξεκίνησε με προτροπή του επιβλέποντα Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Κώστα Παναγόπουλου σ' ένα αντικείμενο πρωτότυπο στον χώρο των βιομηχανικών ορυκτών.

Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας το αμείωτο ενδιαφέρον και η ελευθερία που μου εδόθη στην προσέγγιση του θέματος από τον κ. Παναγόπουλο υπήρξαν καθοριστικοί παράγοντες στην ολοκλήρωση της. Η βοήθεια του και η συμμετοχή του στην εργασία αυτή δεν μπορούν να καλυφθούν με οποιαδήποτε ευχαριστία.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Το Ίδρυμα Ωνάση για την υποτροφία που μου χορήγησε για την εκπόνηση της παρούσης εργασίας.
- Το Ι.Κ.Υ. για την δυνατότητα να πάρω υποτροφία για την εργασία αυτή αλλά υπήρξε αναγκαστική επιλογή μιας υποτροφίας εκ των δύο παραπάνω αναφερομένων όπου επέλεξα την πρώτη.
- Τον αείμνηστο Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ι. Οικονομόπουλο τόσο για την βοήθεια του στην ολοκλήρωση της παρούσης εργασίας όσο και γι' αυτά που είχα την τύχη να με διδάξει στο διάστημα των σπουδαστικών μου χρόνων.
- Την Καθηγήτρια Α. Οικονόμου για την προσπάθεια που κατέβαλε για την αρτιότερη εξέταση του παρόντος θέματος.
- Τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Κ. Τσακαλάκη για την αμέριστη βοήθεια του σε όλα τα στάδια των εργαστηριακών δοκιμών του εμπλουτισμού.
- Τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ε. Χριστοφόρου για τη βοήθειά του στην εργαστηριακή διερεύνηση ηλεκτρομαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών καθώς και στη συγγραφή της αντίστοιχης δημοσίευσης
- Τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. και Κοσμήτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Δ. Καλιαμπάκο, καθώς και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δ. Δαμίγο,

χωρίς την ηθική υποστήριξη και την παρότρυνσή τους δεν θα είχε τελειώσει η παρούσα εργασία.

- Τους Καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης Κ. Κομνίτσα και του Ε.Μ.Π. Αν. Ξενίδη, που η αγάπη τους για τη γνώση και την επιστήμη του κλάδου, αποτέλεσαν κίνητρο για την παρούσα εργασία.
- Τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ν. Φυτρολάκη για την βοήθεια του στην γεωλογική και τεκτονική εξέταση του κοιτάσματος με επίσκεψη στο χώρο του κοιτάσματος.
- Τον καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ε. Μπόσκο για την βοήθειά του στην ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων.
- Τον αείμνηστο Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Α. Φραγκίσκο για την βοήθειά του στην εξεύρεση πιθανών μεθόδων εμπλουτισμού του κοιτάσματος.
- Τον Καθηγητή Boris Lvov του Πολυτεχνικού Ινστιτούτου της Αγίας Πετρούπολης της Ρωσίας για την βοήθειά του κατά την δίμηνη εκεί παραμονή μου.
- Την Εταιρεία "TITAN A.E" για την δυνατότητα που μου παρείχε να κάνω χρήση των εργαστηρίων της για την ορυκτολογική και την χημική ανάλυση του κοιτάσματος καθώς και για την διερεύνηση διαφορικής θερμομετρίας.
- Την βιομηχανία χρωμάτων "SYNTEX" και ειδικά τον χημικό κύριο Ι. Σακελλάριο για την πολύτιμη βοήθειά του στην διερεύνηση χρήσης του υλικού στην παραγωγή χρωμάτων.
- Την κεραμοποιία "Γ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΑΚΟΣ" για την δυνατότητα που μου έδωσε να κάνω χρήση των εγκαταστάσεών της στις δοκιμές παραγωγής κεραμικών υλικών.
- Τον Δρ. Β. Πρωτονοτάριο, Χημικό Μηχανικό Ε.Μ.Π. για την επιμέλεια του κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή ξεκίνησε με την καταγραφή των τύπων γραφίτη και την εμφάνισή του διεθνώς. Ακολούθησε η καταγραφή μεθόδων παραγωγής και χρήσης των προϊόντων. Διερευνήθηκε η ελληνική αγορά τόσο στον τομέα των χρήσεων όσο και της παραγωγής προϊόντων. Έγινε γεωλογική, στρωματογραφική και τεκτονική εξέταση του κοιτάσματος που βρίσκεται στην περιοχή της Στεφάνης Βοιωτίας.

Εξετάσθηκε η ορυκτολογική και χημική σύστασή του ,η δυνατότητα εμπλουτισμού προς ανάκτηση του γραφίτη και, γίνεται διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης του υλικού σε διάφορες εφαρμογές.

Στο κεφάλαιο 12 αναφέρονται οι μετρήσεις πορώδους που έγιναν για να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης του υλικού ως πορώδους φορέα για την παρασκευή καταλυτών. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι δεν έχει τις ιδιότητες που απαιτούνται για μια τέτοια χρήση.

Στο κεφάλαιο 13 εμφανίζεται η εφαρμογή του υλικού στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου όπου από τα αποτελέσματα των δοκιμών προκύπτει ότι είναι κατάλληλο για μια τέτοια χρήση.

Στο κεφάλαιο 14 εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης του υλικού ως πληρωτικό.

Στο κεφάλαιο 15 εξετάζεται η δυνατότητα εφαρμογής του υλικού για παρασκευή αισθητήρων πίεσης όπου με χρήση μικροκυμάτων αποδεσμεύεται το υλικό και μπορεί να βρει εφαρμογή στον τομέα αυτό.

Γνωμικό

«Ετσι δε δήπου τοιούτον η ορθή δόξα, μεταξύ φρονήσεως και αμαθείας»

ΠΛΑΤΩΝ Συμπόσιο 202

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΜΕΡΟΣ Ι	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ	1
1.1. Γενικά περί γραφίτη	1
1.2. Τύποι γραφίτη	3
1.3. Δομή - Σύστημα κρυστάλλωσης γραφίτη	3
1.4. Φυσικές ιδιότητες	6
1.5. Θερμικές ιδιότητες (Cp.)	7
1.6. Οπτικές Ιδιότητες	8
1.7. Ηλεκτρικές και Μαγνητικές Ιδιότητες	8
1.8. Χημικές ιδιότητες	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	13
2.1. Μοντέλα προσδιορισμού ιδιοτήτων του γραφίτη και ενώσεων του	13
2.2. Μοντέλα προσδιορισμού ιδιοτήτων γραφιτικών ενώσεων	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΓΡΑΦΙΤΗ	24
3.1. Χώρες με δραστηριότητες σε έναρξη κατά την τελευταία 30ετία	24
3.2. Χώρες με ορυχεία στα οποία έλαβαν χώρα βελτιώσεις και αλλαγές την τελευταία 30ετία	26
3.3. Χώρες με εν ενεργεία ορυχεία σε πλήρη ανάπτυξη την τελευταία 30ετία	28
3.4. Χώρες ασταθούς παραγωγής	37
3.5. Σημερινή Κατάσταση Παραγωγής γραφίτη	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ	42
4.1. Προέλευση του γραφίτη	42
4.2. Ορυκτολογία των γραφιτικών κοιτασμάτων	43
4.3. Κατ' αρχήν εκτίμηση γραφιτικού κοιτάσματος	44
4.4. Μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής και αξιοποίησης του γραφίτη	45
4.5. Συνθετικός γραφίτης	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ	51
5.1. Χρήσεις Κρυσταλλικού γραφίτη (άμορφου)	51
5.2. Χρήσεις Κρυσταλλικού φυλλώδη γραφίτη	52
5.3. Χρήσεις Κρυσταλλικού νιφώδη γραφίτη	52
5.4. Χρήσεις Συνθετικού γραφίτη	53

5.5. Προϊόντα που παρασκευάζονται με την συμμετοχή γραφίτη	57
5.5.1. Κάμινοι χωνευτηρίου (CRUCIBLES)	57
5.5.2. Μήτρες χυτηρίων	58
5.5.3. Λιπαντικά	58
5.5.4. Στοιχεία ξηρού κελίου	59
5.5.5. Ψήκτρες	59
5.5.6. Άλλες εφαρμογές	59
5.6 Τιμές του γραφίτη	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ	63
6.1 Γενικά	63
6.2. Προϊόντα γραφίτη που παρασκευάζονται στην Ελλάδα	63
6.2.1 Ηλεκτρικές εφαρμογές	64
6.2.2 Μηχανολογικές εφαρμογές	65
6.2.3 Πυρίμαχες εφαρμογές	67
6.3. Εταιρείες παρασκευής γραφιτικών προϊόντων στην Ελλάδα	67
ΜΕΡΟΣ ΙΙ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΤΕΦΑΝΗΣ ΒΟΙΩΤΙΑΣ	68
7.1. Γεωγραφική θέση	68
7.2. Γεωλογία -Στρωματογραφία στην περιοχή του κοιτάσματος	69
7.3. Στρωματογραφικές διαπλάσεις	70
7.4 Τεκτονική της περιοχής	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ	93
8.1. Εφαρμογή μεθόδου φασματογραφίας ακτίνων - Χ	93
8.2. Προπαρασκευή δειγμάτων	93
8.3. Αποτελέσματα	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ-ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ (D.S.C - TG)	96
9.1. Βασικές αρχές της μεθόδου	96
9.2. Εφαρμοσιμότητα της μεθόδου	97
9.2.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα	97
9.3. Εφαρμογή της μεθόδου (D.S.C. - TG)	98
9.4. Συμπεράσματα Κεφαλαίου 9	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ	106

10.1. Γενικά (Λεπτές τομές - Στιλπνές τομές - Περιθλασιμετρία)	106
10.2. Μέθοδοι μικροσκοπικής εξέτασης	106
10.2.1. Μικροσκοπία διερχόμενου φωτός	107
10.2.2. Μικροσκοπία ανακλώμενου φωτός	108
10.3. Περίθλαση ακτίνων - Χ (Χ.Ρ.Δ)	109
10.3.1. Αρχή περιθλασιμετρίας	110
10.3.2. Ορυκτολογική ανάλυση με εφαρμογή της μεθόδου περιθλασιμετρίας	111

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο: ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ 115

11.1. Σταδιακή προετοιμασία των δειγμάτων (Θραύση – Ταξινόμηση)	115
11.1.1. Γενικά	115
11.1.2. Κατάτμηση στον θραυστήρα σιαγόνων (πρωτογενής θραύση)	115
11.1.3. Κατάτμηση στον κωνικό θραυστήρα (δευτερογενής θραύση)	129
11.2 Αποδέσμευση	143
11.2.1 Γενικά	143
11.2.2. Βαθμός αποδέσμευσης	143
11.2.3. Μελέτη βαθμού αποδέσμευσης και συμπεράσματα	144
11.3. Λειοτρίβηση	144
11.3.1. Γενικά	144
11.3.2. Λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο	145
11.3.3. Λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο	146
11.3.4. Συμπεράσματα	148
11.4. Επίπλευση	150
11.4.1. Βασικές αρχές και περιγραφή λειτουργίας	150
11.4.2. Το κύκλωμα της επίπλευσης	152
11.4.3. Προοδοποίηση - Αντιδραστήρια της επίπλευσης	153
11.4.4. Επίπλευση γραφίτη	156
11.5. Δοκιμές επίπλευσης	164
11.6. Ανακεφαλαίωση	191
11.6.1. Μικροσκοπία προϊόντων εμπλουτισμού	192
11.7. Εμπλουτισμός υλικού πολύ μικρής κοκκομετρίας	192
11.7.1 Γενικά	192
11.7.2. Ανάκτηση οργανικής ύλης	193
11.8. Συμπεράσματα	196

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12^ο: ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΟ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΟ	
ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (ΠΥ)	199
12.1. Βασικές αρχές της μεθόδου	199
12.2. Περιγραφή τυπικής μέτρησης πορώδους δομής με το Ποροσίμετρο	
Υδραργύρου	200
12.2.1. Πείραμα συμπίεσης υδραργύρου	200
12.2.2. Πείραμα εκτόνωσης υδραργύρου.	200
12.2.3. Βρόχος Υστέρησης Ποροσιμέτρου Υδραργύρου ΠΥ	201
12.3. Κατανομή όγκου πόρων	203
12.4. Κατανομή Ειδικής Επιφάνειας Πόρων	204
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13^ο: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΧΡΗΣΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	
ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	205
13.1. Γενικά περί πρώτων υλών	205
13.1.1. Υλικά πλούσια σε CaO	205
13.1.2. Υλικά πλούσια σε SiO ₂ και Al ₂ O ₃	206
13.2. Παραγωγή διαδικασία	207
13.2.1 Εξόρυξη α' υλών	207
13.2.2. Θραύση α' υλών	207
13.2.3. Προομοιογενοποίηση	208
13.2.4. Άλεση	210
13.2.5 Έψηση	211
13.4. Συμπεράσματα	215
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14^ο: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΟ	216
14.1. Γενικά	216
14.2. Λειτουργία και επίδραση των πληρωτικών στις διάφορες εφαρμογές	217
14.3. Ιδιότητες των πληρωτικών	218
14.4. Επεξεργασία των πληρωτικών	220
14.5. Τα πληρωτικά στην παραγωγή χρωμάτων	221
14.6. Εργαστηριακός έλεγχος δυνατότητας χρήσης του γραφικού σχιστόλιθου ως πληρωτικά υλικό	222
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15^ο: ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ	
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΠΙΕΣΗΣ	226
15.1. Εισαγωγή	226
15.2. Πειραματική Διαδικασία	228
15.3. Συζήτηση Αποτελεσμάτων	230

15.3.1. Διαχωρισμός του άνθρακα	230
15.3.2. Ο ελεύθερος άνθρακα γραφτικός σχίστης ως προπομπός αισθητήρων πίεσης	233
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	239
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	244

ΜΕΡΟΣ I**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ
ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ****1.1 Γενικά περί γραφίτη**

Σύνθεση	: Άνθρακας (αλλοτροπική μορφή) όταν είναι καθαρός
Ατομικό Βάρος	: 12,01 (12=98,9% 13=1, 1%): 1,4 ραδιενεργό
Κρυσταλλικό σύστημα	: Εξαγωνικό
Κρυσταλλική τάξη	: Εξαγωνική Ρομβοεδρική
Λάμψη	: Μεταλλική
Γραμμή κόνεως	: Μαύρη
Ειδικό βάρος	: 2,09 -2,23 g/cm ³
Σκληρότητα	: 1-2
Σχισμός	: Τέλειος κατά (0001)
Χαρακτηριστικά	: Ιδιαίτερα δύστηκτος και χημικά αδρανής, ιδιαίτερα μαλακός, λιπαντικής υφής, αγωγός του ηλεκτρισμού [1]

Ο φυσικός γραφίτης είναι ορυκτό γραφιτικού άνθρακα κρυσταλλούμενο κύρια στο εξαγωνικό σύστημα και μερικές φορές στο ρομβικό. Το ορυκτό συνήθως περιέχει πυριτικά υλικά που διαφέρουν στο είδος και την περιεκτικότητα ανάλογα με την προέλευσή του. Οι τύποι του γραφίτη όπως προσδιορίζονται μακροσκοπικά εξαρτώνται από την γένεσή τους. Τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται τόσο από τον τρόπο γένεσης όσο και από τα περιβάλλοντα ορυκτά. Η εμπορική του αξία εξαρτάται από τα ειδικά του χαρακτηριστικά.

Ο Γραφίτης απαντάται σε ένα ευρύ φάσμα τύπων από τον κρυσταλλικό νυφώδη τύπο "Flake", τον στρωματώδη, τον βελονοειδή, τον φλεβώδη, μέχρι τον κρυπτοκρυσταλλικό, εμπορικά γνωστό ως άμορφο γραφίτη. Παλαιότερα ήταν γνωστός ως μαύρος μόλυβδος, αργυρός μόλυβδος, κεκαυμένος χάλυβας, μαύρη γραφίδα, μεταλλικός άνθρακας και νέος μόλυβδος. Επίσης υπήρχαν και τοπικές ονομασίες.

Η πρώτη αναγνώριση του γραφίτη θα πρέπει να αναζητηθεί στην αρχαιότητα. Οι άνθρωποι επί μακρόν τον συνέχεαν με άλλα ορυκτά παρόμοιας εμφάνισης και υφής κύρια

με τον μολυβδενίτη (MoS_2) . Αυτό δικαιολογεί ότι ένα από τα ονόματα του γραφίτη είναι plumbago δηλαδή μόλυβδος. Άλλωστε, μέχρι και την σύγχρονη εποχή, εθεωρείτο ότι περιέχει μόλυβδο. Ο Gessner φαίνεται ότι πρώτος κατέγραψε το 1565 στο πόνημά του "De Rerum Fessilium Figuris" τον γραφίτη ως ξεχωριστό υλικό αναφέροντας το ως "Stimmi anglicurn" [2]. Ο Scheele απέδειξε το 1779 ότι ο γραφίτης οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα αποδεικνύοντας έτσι την ανθρακική του υφή ενώ ο Werner το 1789 ονόμασε το υλικό γραφίτη από την ελληνική λέξη "γράφειν" [2].

Τα μεταλλεία γραφίτη Borrowdale στην Cumberland της Αγγλίας άνοιξαν περίπου το 1564 και παρήγαγαν γραφίτη για γραφίδες. Μεταξύ των πρώτων γραφίδων, οι "caracines" ήταν κομμένες πλάκες γραφίτη μέσα σε ξύλινο περίβλημα [2]. Το επόμενο μεταλλείο γραφίτη παρουσιάζεται στην Μασαχουσέτη των Η.Π.Α. το 1650 αλλά λόγω οικονομικής αποτυχίας έκλεισε για να επαναλειτουργήσει το 1738 με μικρότερη παραγωγή.

Ο μεγάλος αριθμός χρήσιμων ιδιοτήτων που έχει ο γραφίτης του παρέχει τη δυνατότητα ευρείας εφαρμογής. Λόγω της λιπαρώδους υφής του χρησιμοποιείται ως ξηρό λιπαντικό. Η ικανότητά του να αφήνει γραμμή αποτύπωσης τον καθιστά χρήσιμο στην παραγωγή γραφίδων κοινής χρήσης και ζωγραφικής. Ο συνδυασμός της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της λιπαντικότητας του, τον καθιστούν μοναδικό για την παραγωγή ψηκτρών κινητήρων και γεννητριών.

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφίτη ως αδρανές υλικό, αλλά και ως υλικό αντοχής στην διάβρωση, τον καθιστούν χρήσιμο ως συστατικό των βιομηχανικών χρωμάτων. Η ταχύτατη διαλυτότητα του στον τετηγμένο χάλυβα του δίνει την δυνατότητα χρήσης στην παραγωγή ανοξειδωτων χαλύβων. Διαβρέχεται ελάχιστα από τα περισσότερα μέταλλα και κράματα και γι' αυτό χρησιμοποιείται στην χύτευση. Ο Γραφίτης καίγεται βραδέως, απάγει τη θερμότητα και παραμένει ανέπαφος σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας. Αυτός ο συνδυασμός τον καθιστά μοναδικό για χρήσεις, όπου απαιτούνται δύστηκτα υλικά όπως τα μεταλλουργικά χωνευτήρια.

Άλλα χαρακτηριστικά του γραφίτη που μπορεί να διευρύνουν το πεδίο εφαρμογής του είναι ο υδροφοβικός χαρακτήρας του, η απαγωγή του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου, η χαμηλή φωτοηλεκτρική ευαισθησία και ο ισχυρός διαμαγνητισμός του. Η ποικιλία του είδους, από τον νυφώδη (flake) τύπο και τον στρωματώδη που προέρχεται από φλεβώδη κοιτάσματα μέχρι τον "άμορφο" μικροκρυσταλλικό, σε συνδυασμό με το πλήθος των

ιδιοτήτων, του παρέχει τη δυνατότητα χρήσης του σε πάμπολλες εφαρμογές.

1.2 Τύποι γραφίτη

Υπάρχουν δύο είδη γραφίτη, ο φυσικός και ο συνθετικός. Ο φυσικός παρουσιάζεται κύρια σε τρεις μορφές. Ο περισσότερο συχνός και κατώτερης ποιότητας είναι κρυπτοκρυσταλλικός που εμπορικά αποκαλείται άμορφος. Είναι μαλακός, μαύρος, γαιώδης και συχνά συναντάται με προσμίξεις. Δημιουργήθηκε από μεταμόρφωση κοιτασμάτων άνθρακα. Κοιτάσματα άμορφου γραφίτη απαντώνται στο Μεξικό, την Κορέα και στη Μαδαγασκάρη καθώς και σε χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης.

Άλλη μορφή του ορυκτού είναι η εμπορικά γνωστή φυλλώδης που συναντάται διάσπαρτη σε μεταμορφωμένα ιζηματογενή στρώματα. Ο γραφίτης πιθανώς δημιουργήθηκε από τον περιεχόμενο άνθρακα κατά τη διάρκεια της μεταμόρφωσης. Αυτός ο τύπος γραφίτη συναντάται εκτεταμένα στη Μαδαγασκάρη, στις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, στην Αλαμπάμα των ΗΠΑ, που έχει κατά καιρούς και αξιοσημείωτη παραγωγή, στη Νέα Υόρκη και στη Πενσυλβάνια. Ο γραφίτης του Τέξας μπορεί να είναι άμορφος ή φυλλώδης. Αυτός ο τύπος πρέπει να εμπλουτισθεί για εμπορική χρήση.

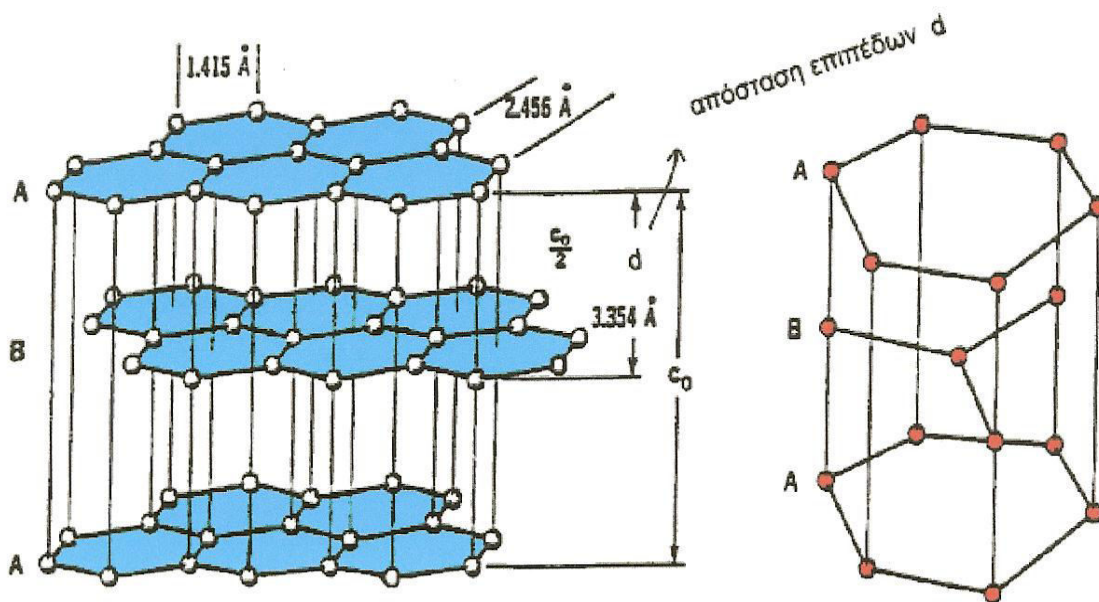
Η τρίτη μορφή του Γραφίτη είναι στρωματώδης "lump" κρυσταλλικός, συμπαγής σε σχήμα και απαντάται σε φλεβώδη κοιτάσματα. Τα περισσότερο σημαντικά από αυτά βρίσκονται στην Σρι Λάνκα. Εκεί ο γραφίτης παρουσιάζεται σε πηγματιτογενείς φλέβες σε ινώδεις ή στηλοειδείς μάζες. Ο πλέον κρυσταλλικός τύπος της κατηγορίας αυτής είναι βελονοειδής. Στην περίπτωση φλεβών τα φύλλα γραφίτη κάθονται παράλληλα στην πλευρά της φλέβας. Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχουν υποθέσεις ότι η γένεση του γραφίτη είναι πνευματολυτική και μάλιστα από μεταλλοκαρβίδια, ενώ στην Γροιλανδία έχουν βρεθεί γραφίτες σε βασάλτες από πιθανό εγκλωβισμό ανθράκων.

Η πλέον κρυσταλλική μορφή του ορυκτού είναι η νυφώδης (flake) που παρουσιάζει την μεγαλύτερη και τελειότερη κρυστάλλωση, καθώς και το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκου. Είναι ο πλέον διαδεδομένος εμπορικά τύπος και έχει την υψηλότερη ζήτηση και τιμή.

1.3 Δομή - Σύστημα κρυστάλλωσης γραφίτη

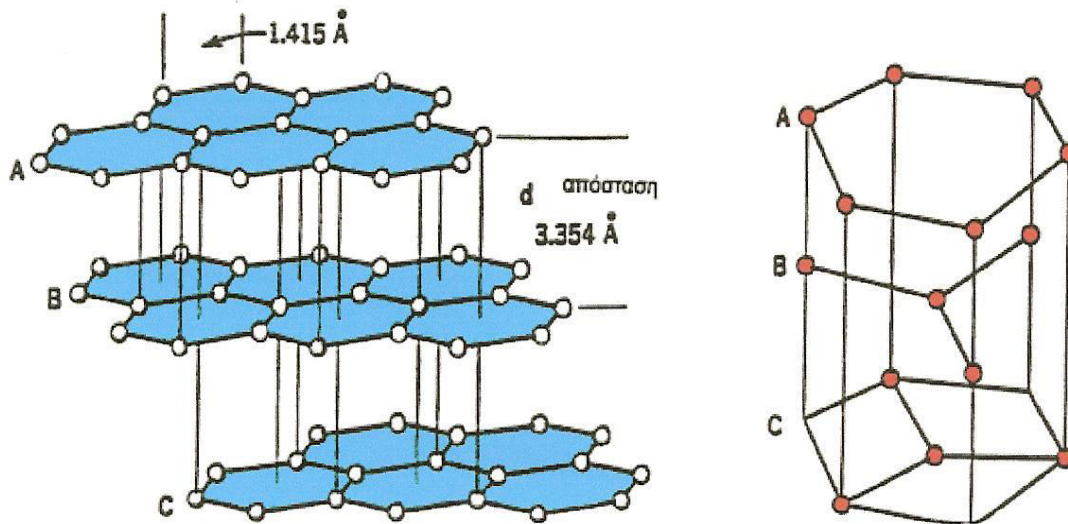
Παράλληλα επίπεδα δακτυλίων C_6 αποτελούν την κρυσταλλική δομή του γραφίτη. Προς

εποπτικότερη παρουσίαση της δομής, μπορεί να θεωρηθούν τα επίπεδα του C_6 ως ένα συρματοπλέγμα όπου σε κάθε σύνδεση του σύρματος αντιστοιχεί ένα άτομο άνθρακα. Κάθε ένα από τα τελευταία ενώνεται με τα τρία γειτονικά άτομα σε μια γωνία 120° στο επίπεδο του στρώματος. Η απόσταση C-C είναι 1.415 \AA (συγκρινόμενο με 1.397 \AA στην βενζίνη, το πλάτος κάθε δακτυλίου βενζίνης είναι 2.456 \AA). Τα ενωμένα άτομα κάθε επιπέδου συγκρατώνται με τα αντίστοιχα των γειτονικών επιπέδων με δυνάμεις Van der Waals, δικαιολογώντας έτσι την ανισοτροπική συμπεριφορά του γραφίτη. Η πλέον κοινή διάταξη είναι η ABABAB στο εξαγωνικό σύστημα (**Σχ.1.1**). Τα παράλληλα επίπεδα δομούνται σε μια απόσταση $3,3538 \text{ \AA}$ σε θερμοκρασία δωματίου (απόσταση d).



Διάγραμμα 1.1: Δομή γραφίτη στο εξαγωνικό σύστημα

Η λιγότερη διαδεδομένη διάταξη δόμησης των επιπέδων σε αρκετούς φυσικούς γραφίτες είναι η ABCABCABC στο ρομβοεδρικό σύστημα (**Σχήμα 1.2**).



Σχήμα 1.2: Δομή γραφίτη στο ρομβοεδρικό σύστημα

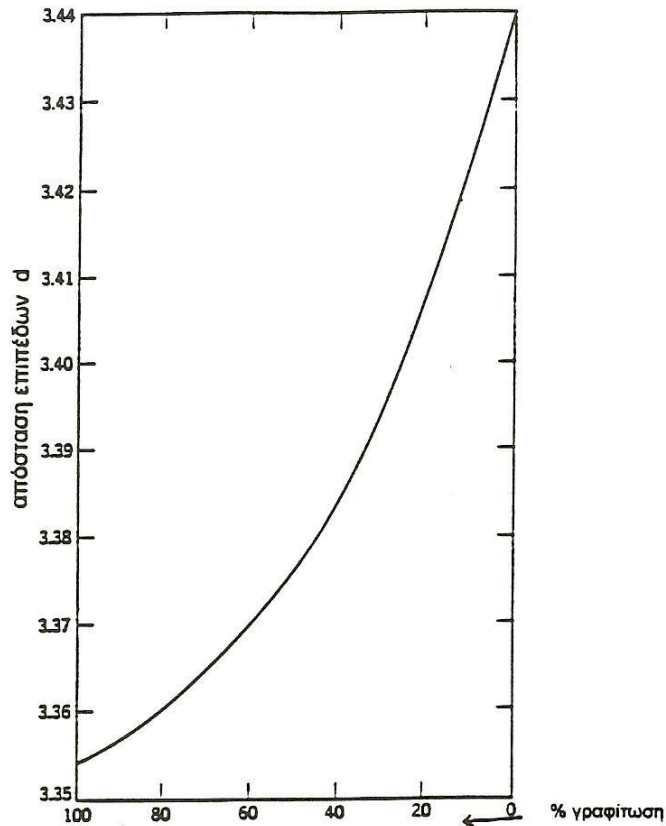
Η θραύση του κρυσταλλικού γραφίτη, βοηθούμενη από υψηλή πίεση αυξάνει την ρομβοεδρική δομή. Θέρμανση άνω των $2.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ μετατρέπει την ρομβοεδρική δομή σε εξαγωνική, που είναι και πλέον σταθερή. Η κρούση για εξαέρωση του γραφίτη με παροχή υψηλότερης ενέργειας, σύμφωνα με δημοσιεύματα αναφέρεται, ότι μετατρέπει την ρομβοεδρική δομή του σε κυβική μετατρέποντας τον σε αδάμαντα.

Θραύση του γραφίτη σε τεμάχια κάτω των $0,1\text{ }\mu\text{m}$ ($1000\text{ }\text{Å}$) μειώνει το μέγεθος του κρυστάλλου λιγότερο από $200\text{ }\text{Å}$, όπου, σ' αυτό το επίπεδο, η τρισδιάστατη δομή αντικαθίσταται από δισδιάστατη. Οι μικρές δυνάμεις συνοχής επιτρέπουν στα επίπεδα να κινούνται σχετικά ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, λαμβάνοντας αν και παράλληλα, προοδευτικά διάφορες θέσεις δημιουργώντας νέες ακανόνιστες δομές. Αυτή η "δυνοστατική" δομή είναι η χαρακτηριστική δομή του άμορφου άνθρακα. Τα παράλληλα επίπεδα είναι εντελώς τυχαία με απόσταση $3,44\text{ }\text{Å}$ (απόσταση d). Οι Franklin και Bacon συσχέτισαν την απόσταση d με την αναλογία των μη δομημένων επιπέδων (**Σχήμα 1.3**).

Αν και ο λόγος του γραφιτικού άνθρακα προς τον μη γραφιτικό είναι ενδεικτικός εν τούτοις φαίνεται καθαρά ότι σε τιμή της απόστασης $d\text{ }3,3538\text{ }\text{Å}$ υπάρχει πλήρης γραφιτική υφή, στην τιμή $3,44\text{ }\text{Å}$ πλήρης μη γραφιτική.

Οι φυσικές ιδιότητες του καθαρού ορυκτού, πλήρως δομημένου γραφίτη π.χ. της Σρι Λάνκα $5\text{ }\mu\text{.}$, είναι ελαφρώς διάφορες από αυτές του δυνοστατικού άνθρακα όπως οι

“μέλανες άνθρακες” ή αυτοί που προήλθαν από την λειοτριβήση γραφίτη.



Διάγραμμα 1.3: Μεταβολή της απόστασης d των επιπέδων με το ποσοστό γραφίτωσης (Franklin and Bacon, 1951)

1.4 Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες του φυσικού γραφίτη είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του σε διάφορες προσμίξεις. Η γένεση του, η χημική του σύσταση καθώς και η ισχυρή ανισοτροπία που παρουσιάζει ως υλικό, δυσκολεύει τη γενική καταγραφή ιδιοτήτων με αποτέλεσμα να συνάγονται συμπεράσματα από την εμπειρία της παραγωγής ενός εκάστου υλικού. Οι πλέον σημαντικές τιμές είναι αυτές που μετρήθηκαν κατά μήκος του άξονα d ή κατά μήκος του άξονα c.

Η πλαστική παραμόρφωσή του λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες πέραν από 2500 °C [1]. Μέχρι την θερμοκρασία αυτή υπάρχει αναλλοίωτη συμπεριφορά ως εν ψυχρώ με αύξηση της αντοχής του αναλογικά με την θερμοκρασία.

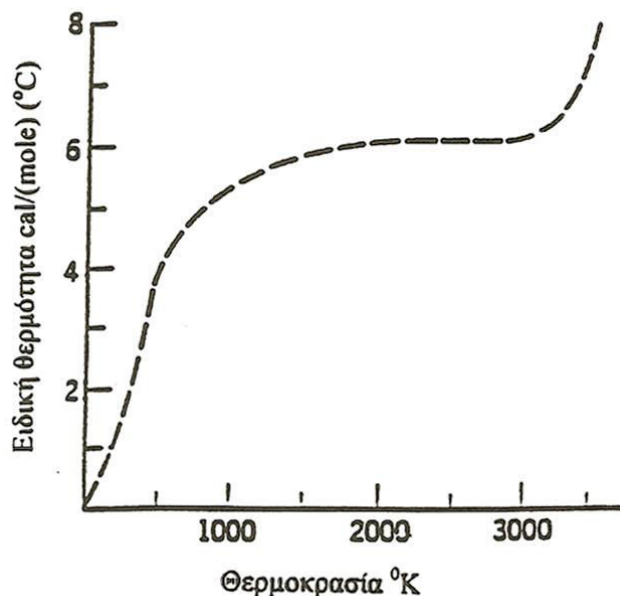
Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες φυσικού γραφίτη

Πυκνότητα (gr /ml) Υπολογισθείσα	2,265
Μετρηθείσα σε καθαρό υλικό (Σρι Λάνκα)	2,25
Συμπίεστότητα cm² /kg (Σρι Λάνκα)	
- σε χαμηλές θερμοκρασίες	$4,4 \times 10^{-6}$
- σε υψηλές θερμοκρασίες	$<2 \times 10^{-6}$
- μέσος όρος	3×10^{-6}
Συντελεστής διάτμησης, dyn/cm²	$2,3 \times 10^{10}$
Συντελεστής Young , dyn/cm²	$1,13 \times 10^{15}$
Θερμότητα εξαέρωσης, kcal/mole	170
Σημείο εξαχνωσης, °K	3620 ± 10
Τριπλό σημείο	
- Γραφίτης – υγρό – αέριο	3900 ± 50 °K σε 100 atm
- Γραφίτης – αδάμας - υγρό	$4100 - 4200$ °K σε 120-130 kbar
- Σκληρότητα στην κλίμακα Mohs	0,5-1,5

1.5. Θερμικές ιδιότητες (C_p)

Ο συντελεστής γραμμικής διαστολής κατά μήκος του άξονα **d** για ένα απλό κρύσταλλο, είναι ελαφρώς αρνητικός κάτω από τους 383 ° C. Ο κύριος συντελεστής γραμμικής διαστολής κατά μήκος του άξονα C μεταξύ 15 και 800 °C είναι 238×10^{-7} . Η θερμική αγωγιμότητα, Cal/(sec)(cm)(°C) κατά μήκος του άξονα **d** μπορεί να φθάσει μέγιστα μέχρι 0,68 σε -100 °C και μειώνεται ραγδαία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες , είναι δε 0,6 στους 20 °C και παραμένει γύρω στο 0,2 κατά μήκος του άξονα **c** σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Η ειδική θερμότητά του ποικίλει με την θερμοκρασία. Οι Ubbelohde και Lewis παρουσίασαν μια αντιπροσωπευτική καμπύλη για την c_p του γραφίτη από 0 έως 3600 ° K **(Διάγραμμα 1.4)**.



Διάγραμμα 1.4: Ειδική θερμότητα στερεού γραφίτη (Ubbelohde and Lewis, 1960)

Μόνο μεταξύ της θερμοκρασίας 1500 έως 3000 ° K πλησιάζει την τιμή των Dulong και Petit, ήτοι 6 cal/mole. Ο Hove υποστηρίζει ότι η απότομη μεταβολή της τιμής c_p πάνω από 3500 °K οφείλεται κύρια στην μεταβολή της δομής που επέρχεται στο υλικό.

1.6 Οπτικές Ιδιότητες

Ο φυσικός γραφίτης παρουσιάζεται σε λεπτά στρώματα ημιδιαφανής και είναι έντονα πλεοχρωϊκός και μονοαξονικός. Έχει σιδηρόμαυρο μέχρι χαλυβδότεφρο χρώμα, και λάμψη μεταλλική. Το χρώμα κόνεως που αφήνει κατά την τριβή είναι τεφρομέλανο. Κάτω από διασταυρωμένα Nicols κατά την περιστροφή παρουσιάζει δύο εξαφανίσεις. Λόγω του χαμηλού ατομικού του αριθμού παρουσιάζει χαμηλό συντελεστή απορρόφησης για τις ακτίνες X και τα ηλεκτρόνια.

1.7 Ηλεκτρικές και Μαγνητικές Ιδιότητες

Οι μονοκρυστάλλοι του γραφίτη είναι ισχυρά ανισότροποι και οι ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητές του εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Δεδομένα για τις παραπάνω ιδιότητες υπάρχουν από ερευνητικές εργασίες σε μονοκρυστάλλους και δεν μπορούν να κατανεμηθούν με βάση την κοιτασματολογική τους προέλευση. Στα πλέον κρυσταλλοποιημένα κοιτάσματα, όπου υπάρχει μεγάλο ποσοστό νυφωδών κρυστάλλων,

η ανισοτροπία είναι ισχυρότερη.

Η ειδική αντίσταση των κρυστάλλων του φυσικού γραφίτη φαίνεται να είναι της τάξης των $10^{-4} \Omega \times \text{cm}$, σε θερμοκρασία δωματίου, κατά μήκος του άξονα **a** που είναι παράλληλος στο βασικό επίπεδο του εξαγώνου του άνθρακα. Η αντίσταση στο πλέγμα το κάθετο στο προαναφερθέν, που είναι κατά μήκος του άξονα **c** είναι της τάξης του $1 \Omega \times \text{cm}$.

Οι περισσότεροι ερευνητές αποδέχονται ότι ο λόγος ανισοτροπίας μεταξύ του άξονα **c** και του άξονα **a** είναι της τάξης του 10^4 . Μικρότεροι λόγοι ανισοτροπίας μπορεί να παρατηρηθούν και οφείλονται σε εγκλείσματα που δίνουν την δυνατότητα στο ρεύμα να διέλθει δια μέσου αυτών, σε κατευθύνσεις παράλληλα με τον άξονα **c**.

Ο γραφίτης είναι ισχυρά διαμαγνητικός λόγω της παρουσίας των π ηλεκτρονίων. Θραύοντας τους κρυστάλλους σε διαστάσεις μικρότερες των 200\AA δημιουργείται έλλειψη ηλεκτρονίων π και καταστρέφεται ο διαμαγνητισμός. Η τιμή της μαγνητικής ευαισθησίας, **X**, για τον φυσικό γραφίτη της Σρι Λάνκα είναι κατά $\text{ca-}6,5 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ στους 20°C , $-0,5 \times 10^{-6}$ κατά μήκος του άξονα **c** και -22×10^{-6} κατά μήκος του **a** άξονα και ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

1.8 Χημικές ιδιότητες

Ο γραφίτης συγκριτικά είναι ιδιαίτερα αδρανής σε οξειδωτικές συνθήκες. Καίγεται βραδέως σε αέρα και θερμοκρασία άνω των 450°C , ο δείκτης αυξάνει με την θερμοκρασία και με το περιβάλλον έκθεσης. Το μέγεθος και το σχήμα των τεμαχιδίων του προσδιορίζουν το σημείο ανάφλεξης του. Για παράδειγμα ο νυφώδης γραφίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση από τον κοκκώδη. Σε θερμοκρασίες άνω των 800°C αντιδρά με εξερωμένο νερό δίνοντας μονοξείδιο ή διοξείδιο του άνθρακα. Το χλώριο παρουσιάζει ασημαντη προσβολή στον γραφίτη και το άζωτο καμία.

Πολλά μέταλλα και οξείδια μετάλλων σε θερμοκρασίες άνω των 1500°C σχηματίζουν καρβίδια. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με τα άτομα άνθρακα καταστρέφοντας την βασική γραφιτική δομή, έχοντας σαν αποτέλεσμα την δημιουργία των λεγόμενων συνθετικών ανθράκων. Πολλά από αυτά τα παραγόμενα "υλικά" διατηρούν την γραφιτική δομή και είναι γνωστά με την ονομασία συνθετικοί γραφίτες. Οι δύο κύριες κατηγορίες

των συνθετικών γραφίτων είναι οι συνθετικοί κρύσταλλοι και οι ομοιοπολικοί συνθετικοί.

Από τον τύπο των συνθετικών κρυστάλλων που δεν έχουν ισχυρά μεταβληθεί από την αρχική δομή μπορεί να ανακτηθεί η γραφίτική δομή. Οι συνθετικοί κρύσταλλοι είναι σκοτεινού χρώματος. Ορισμένοι ερευνητές τους αναφέρουν ως παρεμβαλλόμενα συνθετικά ή φυλλώδη συνθετικά ή ενδιάμεσα συνθετικά επειδή τα στοιχεία παίρνουν θέσεις σε χώρους μεταξύ των επιπέδων του άνθρακα της κύριας δομής. Ενδέχεται να παρεμβληθεί ένα νέο στρώμα ανά ένα παλαιό, ή ανά δύο παλαιά ή ανά τρία παλαιά κ.λ.π. δημιουργώντας έτσι μία ολόκληρη σειρά υλικών. Τα αλκάλια παρουσιάζουν έτσι μία πολύ μεγάλη ποικιλία ανάλογα με τα στοιχεία που προστίθενται στην δομή. Η συμπεριφορά του καλίου αναδεικνύει την συμπεριφορά και των ρουβιδίων και κεσίου. Συνθετικά με νάτριο και λίθιο είναι λιγότερο γνωστά.

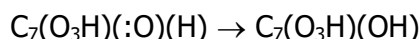
Το κάλιο σε αέρια μορφή υπεισέρχεται στην δομή του γραφίτη δημιουργώντας σειρές υπό μορφή φυλλώδους εξάπλωσης δίνοντας συνθετικά σύστασης όπως C_8K , $C_{24}K$, $C_{36}K$, κ.ά., εξαρτώμενα από την συχνότητα των ενδιάμεσων παρεμβαλλόμενων στρωμάτων. Η προσθήκη του καλίου υποκαθιστά σύνθετο καλιούχο γραφίτη σε αέριο κάλιο, σε υψηλότερη πίεση αερίου από αυτή του αερίου του υπάρχοντος σύνθετου υλικού. Το χρώμα αρχίζει προοδευτικά να γίνεται ανοιχτότερο και ανάλογα την υποκατάσταση από μεταλλικά στοιχεία, μπορεί να κυμανθεί από μαύρο ή γαλάζιο ή ορειχάλκινο. Τα παραπάνω προκύπτοντα υλικά από τον γραφίτη με τα αλκάλια ή με αμμώνιο μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με την δωρεά ηλεκτρονίων. Η ηλεκτρική αντίσταση είναι χαμηλότερη (από την πραγματική τιμή για τον γραφίτη) και ο συντελεστής Hall παραμένει αρνητικός.

Συνθετικά με αλογόνα, εκτός φθορίου, μέταλλα αλογόνων, και θειικού οξέως (δισουλφίδιο γραφίτη), είναι δέκτες ηλεκτρονίων. Η ηλεκτρική αντίσταση είναι χαμηλότερη αλλά ο συντελεστής Hall μεταβάλλεται από αρνητικός σε θετικό [3]. Τα δισουλφίδια γραφίτη ήταν γνωστά και είχαν ερευνηθεί πριν από ένα και πλέον αιώνα. Αυτά δημιουργούνται όταν σε υψηλή θερμοκρασία στον γραφίτη επενεργεί συμπύκνωμα θειικού οξέως προσθέτοντας λίγο συμπύκνωμα νιτρικού οξέος. Ο γραφίτης τηκόμενος μεταβάλλει χρώμα και γίνεται γαλάζιος. Δινοστατικοί άνθρακες δεν λαμβάνουν χώρα σε τέτοιες αντιδράσεις. Οι συνθετικοί, κύρια $C_{24} + (HSO_4) - 2H_2SO_4$ υδρολύονται πρώτα και με την πρόσθεση νερού ανακτάται ο γραφίτης. Ο ανακτηθείς γραφίτης (εάν ο αρχικός είναι νυφώδης), όταν πλυθεί, ξηραθεί και κατόπιν θερμανθεί, αποφλοιώνεται.

Θειούχος γραφίτης σχηματίζεται επίσης στις ανόδους γραφίτη όταν ηλεκτρολύεται ισχυρό θειικό οξύ. Βρωμιούχες ενώσεις σε αέρια κατάσταση, $C_8 Br$, δημιουργούνται με πρόσθεση σε πλήρως προσανατολισμένους δομικά γραφίτες. Επίσης άλλα συνθετικά παράγονται με πρόσθεση αλογόνων ή μιγμάτων αλογόνων. Τα κοκκώδη συνθετικά είναι λευκά ή ελαφρού χρωματισμού και είναι ηλεκτρικοί μονωτές. Αν και οι δομές τους δεν έχουν πλήρως διερευνηθεί, δεν παρουσιάζονται σε σειρές, όπως τα κρυσταλλικά, αλλά απαντώνται σε μία μορφή. Στους κοκκώδεις γραφίτες το πλέγμα του άνθρακα διασπάται και τα άτομα του άνθρακα επαναδιατάσσονται τετραεδρικά, γι' αυτό πολλές φορές αποκαλούνται και συνθετικοί αδάμαντες, αν και δεν προκύπτουν από αυτούς. Μερικές φορές αυτοί σχηματίζονται βίαια με έκρηξη.

Το πλέον γνωστό συνθετικό είναι το οξειδίο του γραφίτη (ή οξύ γραφίτη). Το τελευταίο παρασκευάστηκε και αναλύθηκε από τον Sir Benjamin Brodie το 1859. Αυτός θέρμανε γραφίτη με μίγμα χλωριούχου καλίου και συμπύκνωμα νιτρικού οξέος (αντιδραστήριο Brodie) σε λουτρό ύδατος για τέσσερις ημέρες και μετά επανέλαβε την διαδικασία αρκετές φορές πλένοντας και ξηραίνοντας. Το προϊόν ήταν ένα σταθερό κίτρινο υλικό έχοντας την γενική φυσική υφή του αυθεντικού γραφίτη. Αυτό φάνηκε να αποτελείται από C, H και O και αποχρώνετο από ερυθρό έως ερυθρογαλάζιο. Η μέθοδος του Brodie ήταν ιδιαίτερα επικίνδυνη και αντικατεστάθη από την μέθοδο του Staudenmajer's που ήταν η προσβολή του γραφίτη σε χωνευτήριο με μίγμα νιτρικού οξέος, θειικού οξέος και χλωριούχου καλίου. Οξειδία του γραφίτη επίσης δημιουργούνται σε ανόδους γραφίτη κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος νιτρικού οξέος με οξειδωτικό συνθετικό.

Δεν υφίσταται ένας και μόνο τύπος οξειδίου του γραφίτη [4]. Ένας κατώτατος τύπος είναι ο $C_8O_2(OH)_2$ και ένας γενικός τύπος της "σειράς" $C_x+(OH)_y-(H_2O)_2$. Η ένωση $C_7H_2O_4$ φαίνεται να υφίσταται ως κάτωθι:



Τα οξειδία του γραφίτη μπορεί να εκραγούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C. Κάτω απ' αυτές τις θερμοκρασίες μετατρέπονται σε ένα είδος μαύρης σκόνης γνωστής ως πυρογραφιτικό οξύ. Η σύνθεση ποικίλει ανάλογα με την θερμοκρασία και το τελικό σημείο. Σύμφωνα με μελέτη με διάθλαση ακτινών **X** ο άνθρακας "ανακτάται" σε πλήρως δομημένο γραφίτη σε θερμοκρασία 1800⁰ C.

Η αντίδραση Brodie χρησιμοποιήθηκε, πριν την χρήση των ακτινών **X**, για τον διαχωρισμό του γραφίτη από τους δινοστατικούς άνθρακες. Ο άνθρακας παράγει ένα φαιό διάλυμα χουμικών οξέων, όταν η περαιτέρω οξειδωση των οξειδίων του δίνει μελλιτικό οξύ $C_6(COOH)_6$.

Το φθόριο με τον κοκκώδη γραφίτη δίνει διάφορες ενώσεις. Εάν αναμειχθεί γραφίτης με μίγμα φθορίου και υδροφθορίου σε θερμοκρασία δωματίου παράγεται C_4F . Μίγμα γραφίτη και φθορίου σε θερμοκρασίες πάνω από $400^\circ C$ δίνει το CF , που είναι ένα τεφρόχρουν διάλυμα που δεν διαβρέχεται ούτε από το νερό, την αλκοόλη, την βενζίνη αλλά ούτε και από την ακετόνη. Τα εν λόγω παράγωγα εκρήγνυνται με την θέρμανση.

Η ανισοτροπία των ιδιοτήτων τόσο μεταξύ των αξόνων **a** και **c** όσο και κατά μήκος των αξόνων σε σχέση με τα εγκλείσματα που μπορεί να υπάρξουν στη δομή του γραφίτη έχουν γίνει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητών. Από τις μελέτες αυτές προκύπτει ότι τα εγκλείσματα αυξάνουν την ανισότροπη συμπεριφορά του υλικού στο εύρος θερμοκρασίας αλλά και στην ποσότητα και ποιότητα των εγκλεισμάτων [5].

Η σχέση σθένους και φορτικής πυκνότητας έχει μελετηθεί και φαίνεται ότι η ηλεκτρική χωρητικότητα του γραφίτη εξαρτάται από τον λόγο ατόμων που βρίσκονται σε αταξία προς τα άτομα που βρίσκονται κανονικά στο πλέγμα της δομής [6 - 8]. Ο Stewart μελετώντας γραφίτες και αδάμαντες έδωσε τιμές της φορτικής πυκνότητας a για τους πρώτους $3,16 \pm 0,05 \text{ bohr}^{-1}$ και για τους δεύτερους $3,12 \pm 0,06 \text{ bohr}^{-1}$ [9].

Ο συσχετισμός της χημικής σύστασης των γραφιτικών υλικών με τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες είναι ιδιαίτερα δυσχερής λόγω της ανισοτροπίας που παρουσιάζουν αφ' εαυτής ως υλικά αλλά και αυτής που δημιουργείται με την επίδραση άλλων [10].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

2.1 Μοντέλα προσδιορισμού ιδιοτήτων του γραφίτη και ενώσεων του

Εργασίες προσδιορισμού ιδιοτήτων γραφίτη με μαθηματικά μοντέλα ξεκίνησαν από την αρχή του αιώνα και αφορούσαν κύρια τον προσδιορισμό δομής [9]. Βασιζόμενοι στο μοντέλο δομής που έδωσε ο Bernal (1924) όπως αυτό βελτιώθηκε από τον Goodman (1976) και τους Lukesh (1950), Pauling (1966), Ergun (1973), οι Stewart, Trucano και Chen (1977) προσπάθησαν να υπολογίσουν το φορτίο σθένους του γραφίτη. Η εργασία έγινε στο Κρυσταλλογραφικό Εργαστήριο του Πανεπιστημίου του Pittsburgh της Πεννσυλβάνια των ΗΠΑ το 1977. Η μέθοδος ήταν της διάθλασης με ακτίνες X σε κρυστάλλους διαστάσεων $0,2 \times 0,4 \text{ mm}$, πάχους $0,04 \text{ mm}$ και όγκου $0,35 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$. Ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης για ακτινοβολία M_o ήταν $1,2 \text{ cm}^{-1}$. Λαμβάνοντας υποθέσεις συμμετρίας στα όρια της φυσικής κατάστασης κατέληξαν στον προσδιορισμό του φορτίου $\rho_{p(r)}$ του ατόμου p ως κάτωθι:

$$\rho_{p(r)} = \sum_{l=0}^L \left[\sum_{m=0}^l P_p^e \cdot \text{Im}(4\pi)^{-1} R_p \cdot A_l^m(\cos\theta_p) \cos m\varphi_p \right] + \left[\sum_{m=1}^l P_p^o \cdot \text{Im}(4\pi)^{-1} R_p \cdot A_l^m(\cos\theta_p) \sin m\varphi_p \right] \quad (1)$$

όπου P_p^l, J_m^0 είναι οι συντελεστές πληθυσμού της ειδικής παραμόρφωσης που περιγράφονται από τις παραμέτρους l και m , l και 0 και δείχνουν πότε η παραμόρφωση είναι ομαλή και πότε ασυνήθης με την εκτίμηση του φ . Η $A_l^m(\cos\theta)$ είναι ανάλογη των συναρτήσεων Legendre και θ και φ είναι οι συντονιστές πολικότητας στο τοπικό σύστημα του ατόμου p .

Η $R_{p,c}$ είναι μια μη ακτινική γραμμική συνάρτηση και προσδιορίζεται από τον τύπο.

$$R_{p,0} = (2/P_{p,o}) \chi_{1s}^2(r_p) + (\alpha_p^5/4!) r_p^2 \exp(-\alpha_p r_p),$$

$$R_{p,l} = [\alpha_p^{l+3}/(l+2)!] r_p^l \exp(-\alpha_p r_p) \quad l \geq 1 \quad (2)$$

όπου r_p^l και a_p συντελεστές βελτίωσης.

Οι όροι παραμόρφωσης στην παραπάνω εξίσωση πρέπει να προσαρμόζονται στο σύστημα συμμετρίας του ατόμου p . Τα δύο ανεξάρτητα άτομα στην δομή του γραφίτη βρίσκονται στο σύστημα συμμετρίας $\bar{6}m2$ όποτε πολλοί από τους όρους των εξισώσεων μπορούν να μηδενισθούν. Σε πάνω από επτά συστήματα ο συντελεστής $l=7$ ενώ υπάρχουν και οκτώ μη μηδενικοί συντελεστές πληθυσμού. Στον **Πίνακα 2.1** φαίνονται οι τιμές των συντελεστών αυτών.

Η Εξίσωση 2 είναι μετασχηματισμένη εξίσωση Fourier και δίνει συντελεστή δομής για κάθε άτομο. Οι συντελεστές πληθυσμού και οι ακτινικές παράμετροι a_p έχουν στρογγυλοποιηθεί με την μέθοδο των ελαχίστων τελειών τετραγώνων. Για δύο ανεξάρτητα άτομα γραφίτη παρουσιάζονται οκτώ παράμετροι πληθυσμού για κάθε άτομο, δύο θερμοικοί παράμετροι για κάθε άτομο και η ακτινική συνάρτηση με παράμετρο a_p για κάθε άτομο και ο συντελεστής κλίμακας ήτοι συνολικά 23 παράμετροι.

Ο συντελεστής κλίμακας πολλαπλασιάζει μόνο όρους σε πλήρεις πληθυσμούς, όπως στους πυρήνες $1s^2$. Οι τιμές του **Πίνακα 2.2**, που δείχνουν στρογγυλοποιημένα αποτελέσματα είναι οι P_p^0, l_m^e της αρχικής εξίσωσης διαιρεμένοι από τον τελικό συντελεστή κλίμακας. Συνεπώς η $P_{p,00}$ είναι το μέτρο του τελικού φορτίου σθένους που συνδέεται με το άτομο P , σε μονάδες ηλεκτρονίων e . Η ολοκλήρωση των παραμορφώσεων ανώτερης τάξης πάνω από όλο τον χώρο της ατομικής δομής, τείνει στο μηδέν οπότε οι όροι αυτοί παρουσιάζουν μια επαναδιανομή του σφαιρικού φορτίου στους όρους των $P_{p,00}$.

Πίνακας 2.1: Πολύπλοκες ακτινικές και τριγωνομετρικές εξισώσεις βάσεις για την εξάπλωση της ατομικής πυκνότητας φορτίου*

l,m	$R_l(r)$	$A_l^m(\cos \theta) \left\{ \begin{matrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{matrix} \right\}$
0,0	$(\alpha^5/4!)r^2 \exp(-ar)$	1
2,0	$(\alpha^5/4!)r^2 \exp(-ar)$	$3 \cos^2 \theta - 1$
3,3	$(\alpha^6/5!)r^3 \exp(-ar)$	$(1 - \cos^2 \theta)^{3/2} \sin 3\varphi$
4,0	$(\alpha^7/6!)r^4 \exp(-ar)$	$7 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 3/5$
5,3	$(\alpha^8/7!)r^5 \exp(-ar)$	$(9 \cos^2 \theta - 1)(1 - \cos^2 \theta)^{3/2} \sin 3\varphi$
6,0	$(\alpha^9/8!)r^6 \exp(-ar)$	$11 \cos^6 \theta - 15 \cos^4 \theta + 5 \cos^2 \theta - 5/21$
6,6	$(\alpha^9/8!)r^6 \exp(-ar)$	$(1 - \cos^2 \theta)^3 \cos 6\varphi$
7,3	$(\alpha^{10}/9!)r^7 \exp(-ar)$	$(13 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 3/11)(1 - \cos^2 \theta)^{3/2} \sin 3\varphi$

*Πολυπολικές ακτινικές και τριγωνομετρικές εξισώσεις βάσεις για την εξάπλωση της ατομικής πυκνότητας φορτίου, l και m προσδιορίζουν την τάξη παραμόρφωσης, α είναι ένας συντελεστής διόρθωσης (στρογγυλοποίηση) στον ακτινικό όρο $R_l(r)$ όπου r είναι η απόσταση από το κέντρο του ατόμου. $A_l^m(\cos \theta) \left\{ \begin{matrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{matrix} \right\}$ είναι τριγωνομετρικές όπου $A_l^m(\cos \theta)$ είναι ανάλογοι των συναρτήσεων Legendre. θ είναι η γνωστή από τον άξονα c στο εξαγωνο κελλίο και φ είναι η γωνία από τον άξονα a . Μόνο οι παραδεκτές παραμορφώσεις στην συμμετρία $\bar{6}m2$ καταγράφονται.

Πίνακας 2.2: Διορθωτικά αποτελέσματα για διάφορες τιμές των παραμέτρων παραμόρφωσης πληθυσμού $P_p lm^{}$**

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
					$P_{p,00}$	
				$P_{p,00}$	$+ P_{p,20}$	
	Ελεύθερο Άτομο		$+ P_{p,20}$	$+ P_{p,20}$	$+ P_{p,33}$	Με εξάλειψη
		$P_{p,00}$	$+ P_{p,00}$	$+ P_{p,33}$	$+ P_{p,40}$	
a		4·3(1)	3·4(1)	3·28(8)	3·28(8)	3·16(5)
$P_{1,00}$		4·3(5)	4·3(4)	3·5(4)	3·4(4)	4·3(2)
$P_{1,20}$			- 0·3(2)	- 0·13(8)	- 0·1(1)	- 0·3(1)
$P_{1,33}$				- 1·6(3)	- 1·6(3)	- 0·9(1)
$P_{1,40}$					0·3(3)	
$U_{1,11}$	0·0038(5)	0·0027(5)	0·0025(5)	0·0030(2)	0·0030(3)	0·0030(2)
$U_{1,33}$	0·0140(9)	0·0126(8)	0·0120(8)	0·0137(7)	0·0138(7)	0·0140(3)
$P_{2,00}$		4·2(5)	4·2(4)	3·4(4)	3·4(4)	4·3(2)
$P_{2,20}$			- 0·3(2)	- 0·1(1)	- 0·1(1)	- 0·2(1)
$P_{2,33}$				1·7(4)	1·7(4)	0·8(1)
$P_{2,40}$					0·5(3)	
$U_{2,11}$	0·0041(4)	0·0027(5)	0·0026(5)	0·0033(2)	0·0033(3)	0·0033(1)
$U_{2,33}$	0·0148 (9)	0·0129(8)	0·0132(9)	0·0137(7)	0·0137(6)	0·0140(3)
R	6·0	6·2	6·0	4·4	4·1	3·8
R_W	61	5·2	5·1	3·0	2·9	3·5
GOF	68	7·4	7·3	4·5	4·5	1·6

**Διορθωτικά αποτελέσματα για διάφορες τιμές των παραμέτρων παραμόρφωσης πληθυσμού P_p, lm . Ο συντελεστής p υποδηλώνει το άτομο που αναφέρεται C (1) ή C(2). Οι στήλες (1)-(5) έγιναν χωρίς την εξάλειψη διορθώσεων. Τα αποτελέσματα στη στήλη (6) περιέχουν διορθώσεις στους κύριους συντελεστές παραμόρφωσης. Οι δείκτες a της ακτινικής συνάρτησης και οι θερμικές παράμετροι $U_{p,ii}$ είναι σε μονάδες $bohr^{-1}$ και A^{02} , αντίστοιχα και $P_{p,00}$ σε μονάδες ηλεκτρονίων.

2.2 Μοντέλα προσδιορισμού ιδιοτήτων γραφιτικών ενώσεων

Οι γραφιτικές ενώσεις λόγω της ποικιλομορφίας τους τόσο ως προς την σύσταση όσο και ως προς τις ιδιότητες τους παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον διότι μπορεί να προκύψουν ενώσεις με ειδικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στην εισχώρηση στην δομή του γραφίτη στοιχείων τόσο στο ίδιο στρώμα όσο και μεταξύ των στρωμάτων των κρυστάλλων. Η δυνατότητα εισχώρησης στοιχείων στην δομή του γραφίτη μπορεί να δώσει υλικά μεγάλης αγωγιμότητας και μικρού βάρους κλπ [11]. Ωστόσο, χαρακτηριστικό όλων των ενώσεων αυτών είναι η δομή 2-D, η οποία διατηρείται καθώς και ο μεταλλικός τους χαρακτήρας. Έτσι μπορεί να προκύψουν υλικά τριπλάσιας αγωγιμότητας του αρχικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δηλαδή το ήμισυ της αγωγιμότητας του χαλκού.

Οι Kamimura et al [12] σε εργασία προσδιορισμού των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων στην δομή αλκαλικών ενώσεων γραφίτη και μάλιστα στην ένωση C_8K , υπολογίζουν την μεταφορά φορτίου από το K στα στρώματα C. Το συνολικό δυναμικό του κρυστάλλου $V(r; f)$ δίνεται από τα ατομικά ψευτοδυναμικά $Ua(r)$ και τον τύπο δυναμικού του Madelung $V_m(r; f)$ όπου το a σημαίνει C ή K και το f δείχνει την συνολική μεταφορά φορτίου ($0 \leq f \leq 1$).

Η συνάρτηση υπολογισμού του δεσμού στο σημείο (K, K_z) είναι

$$\varphi, k_z, L, G(\rho, z) = f k_z L(z) \frac{1}{\sqrt{S}} \exp[i(k + G) \cdot \rho]. \quad (3)$$

Τα σημεία $\rho = (x, \psi)$ και $K = (Kx, K\psi)$ χρησιμοποιούνται για συσχέτισμό σε δύο διαστάσεις και το άνυσμα κυματισμού κατά μήκος των στρωμάτων. Στην εξίσωση (3), S είναι η περιοχή του στρώματος, G το άνυσμα του δικτυώματος σε δύο διαστάσεις, z η μεταβλητή και $f k_z L(z)$ είναι η ιδιοσυνάρτηση του ανύσματος κυματισμού K_z για την μονοδιάστατη εξίσωση Schrödinger (4)

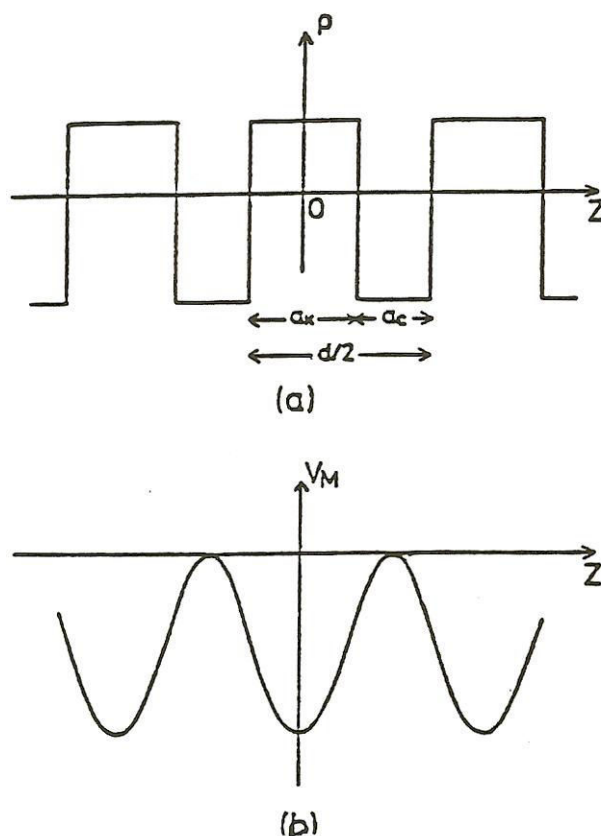
$$-\frac{\hbar^2}{2m} f_{k_z L}''(z) + \bar{V}(z; f) f_{k_z L}(z) = \varepsilon_{k_z L} f_{k_z L}(z) \quad (4)$$

όπου το μέσο δυναμικό $\bar{V}(z; f)$ προσδιορίζεται από την εξίσωση (5)

$$\bar{V}(z; f) = \frac{1}{S} \iint V(\rho, z; f) d\rho. \quad (5)$$

με την υπόθεση ότι η μεταφορά φορτίου από το K στα στρώματα του C και το παραμένον φορτίο στα στρώματα του K είναι ομογενώς κατανομημένα παράλληλα στα στρώματα, οπότε το $V_M(r; f)$ εξαρτάται μόνο από το Z και το f . Κατόπιν, υπολογίζεται η διασπορά φορτίου $\rho(z; f)$ που οφείλεται σε μεταφορά φορτίου για διάφορες τιμές του f .

Από υπολογισμούς προέκυψε ότι η $\rho(z; f)$ και $V_M(z; f)$ που έχουν παραστάσεις αυτές που φαίνονται στο **Διάγραμμα 2.1** είναι πολύ κοντά στην πραγματικότητα.



Διάγραμμα 2.1

(α) Η κατανομή φορτίου που οφείλεται στην μεταφορά φορτίου ως συνάρτηση του Z

(β) Ο τύπος δυναμικού Madelung στη συνάρτηση του Z

Για τον προσδιορισμό της ηλεκτρο-φωτονιακής δομής με στοιχείο

$$g_{k,q,a}^{k'} = \sqrt{\hbar n_c / 2\omega_{q,a}} M \cdot d \times \sum_b \langle K' / (r-b) / \mathcal{R} / k \rangle \cdot e_{qba} \delta G, k'-k-q \quad (6)$$

όπου d είναι ο μέσος διαχωρισμός μεταξύ των στρωμάτων άνθρακα n_c ο αριθμός των διαστάσεων μονάδων κελίων ανά μονάδα επιφάνειας και το b προσδιορίζει την θέση των δύο ατόμων άνθρακα μέσα στο κελίο. Επιπλέον, M είναι η μάζα του ατόμου του άνθρακα και e_{qba} και W_{qa} είναι η συνάρτηση πολικότητας του φωτονίου και η συχνότητα του αντίστοιχα.

Τα στοιχεία $g_{k,q,a}^{k'}$, $\rho(\tau)$ και λ δίνονται από τους τύπους

$$\begin{aligned} \rho(\tau) &= \frac{A\pi}{2e^2\kappa T} \sum_a \iint \omega_{qa} |g_{k,q,a}^{k'}|^2 \times \\ &\times [\cosh(\hbar\omega_{qa}/kT) - 1]^{-1} \quad (7) \\ &\times [v_k - v_{k'} = \cdot u]^2 \cdot dS_k / u_k dS_{k'} / u_{k'} \end{aligned}$$

με

$$A \left\{ \iint (u_k \cdot u)(u_{k'} \cdot u)(u_k \cdot u_{k'}) \frac{dS_k}{u_k} \cdot \frac{dS_{k'}}{u_{k'}} \right\}^{-1} \quad (8)$$

και

$$\lambda = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^2 d} \sum_a \iint \frac{|g_{k,q,a}^{k'}|^2}{\omega_{qa}} \frac{dS_{k'}}{u_k} \frac{dS_{k'}}{u_{k'}} / \int \frac{dS_k}{u_k} \quad (9)$$

όπου το dS_k είναι η ολοκλήρωση σε δύο διαστάσεις στην επιφάνεια Fermi και $q = k' - k - G$. Ο όγκος δείγματος και η επιφάνεια φάσης C μπορεί να θεωρηθούν ότι ισούνται με την μονάδα. Σαν τελικό στάδιο ρ είναι ο μέσος όρος όλων των διευθύνσεων του u .

Οι Suematsa, Tanama και Higuchi σε εργασία τους [13] έχουν προσδιορίσει ηλεκτρονικές ιδιότητες γραφιτικών ενώσεων με θεωρητικές και πειραματικές μεθόδους. Με τις ίδιες τεχνικές οι Ritsko και Mele προσδιόρισαν την ηλεκτρονική δομή των σιδηροχλωριούχων

ενώσεων γραφίτη [14]. Οι Horie, Maeda και Kuramoto χρησιμοποιώντας το σταθερό μοντέλο δυνάμεων Born-Von-Karman υπολόγισαν την δυναμική των δικτύων δομής των αλκαλιούχων ενώσεων γραφίτη με εισχώρηση σε πρώτο επίπεδο [15]. Οι Hwang, Utlaut, Isaacson και Solin με την βοήθεια της ηλεκτρονικής φασματογραφίας προσδιόρισαν την διηλεκτρική συμπεριφορά μονοκρυστάλλων καλιούχων γραφιτικών ενώσεων [16]. Ο Solin προχώρησε παραπέρα προσδιορίζοντας ιδιότητες σχετιζόμενες με την δομή του αρχικού γραφίτη [17]. Σε άλλη του εργασία μαζί με τους Clarke, Caswel και Horn εξέτασε την επιρροή της δομής και της θέσης των ενώσεων εισχώρησης στη δομή του γραφίτη στο σημείο τήξης της ένωσης [18].

Στη μάζα μιας γραφιτικής ένωσης δεν διατηρείται το ιδεατό μοντέλο της δομής του υλικού αλλά παρατηρούνται πτυχοειδείς παραμορφώσεις που οφείλονται στην δράση ελαστικών δίπολων που προκύπτουν από τις αντικαταστάσεις ατόμων [19]. Για την κατανόηση τόσο του σχηματισμού, όσο και των ιδιοτήτων των γραφιτικών ενώσεων θα πρέπει να εξετασθεί το θεωρητικό μοντέλο της ένωσης υπό το πρίσμα της κινητικής θεωρίας σε ισοδύναμη πίεση αερίου [20]. Με τον τρόπο αυτό μπορεί θεωρητικά να προσεγγιστεί η διαδικασία μεταβολής της δομής και των ιδιοτήτων του υλικού σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα. Αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία, όταν αφορά ενώσεις που καλούνται να παρουσιάσουν συγκεκριμένες ιδιότητες σε συγκεκριμένο περιβάλλον.

Διάφορα μέταλλα σε διάφορες φάσεις μπορούν να δημιουργήσουν ενώσεις με τον γραφίτη δίνοντας υλικά με ιδιότητες που μπορούν να τα καταστούν χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές. Ο γραφίτης εμβαπτιζόμενος σε υδράργυρο μπορεί να δημιουργήσει ενώσεις με βαρέα αλκάλια (K, Rb και Cs), με το λίθιο (Li), με αλκαλικές σπάνιες γαίες (Sr, Ba), και με κάποιες λανθανίδες (Sm, Eu, Tm, Yb). Οι ενώσεις γραφίτη σε διάλυμα υδραργύρου καλούνται υδραργυρογραφιτίδες [21]. Η σύνθεση ενώσεων, κύρια με σπάνιες γαίες, επιτυγχάνεται είτε με εμφύσηση υπό μορφή αερίου της σπάνιας γαίας σε συνθήκες κενού δημιουργώντας ενώσεις απλών κρυστάλλων, είτε με συμπίεση μίγματος κόνεως γραφίτη και μετάλλου σε θερμοκρασίες 400-500°C. Αυτό εξηγείται βάσει του ότι τα καρβίδια σχηματίζονται σε θερμοκρασίες κάτω των 600°C, οπότε αέριο υπό πίεση μπορεί να εισχωρήσει στην δομή του γραφίτη και να δημιουργήσει νέες ενώσεις. Από τις σπάνιες γαίες τέτοια υλικά που μπορούν να δημιουργήσουν ενώσεις είναι το Σαμάριο (Sm), το Ευρώπιο (Eu), το Θούλιο (Tm) και το Υτέρβιο (Yb). Η δράση με τις ενώσεις αυτές είναι επιφανειακή. Ο πυρήνας του δείγματος καθαρού γραφίτη παραμένει σταθερός μέχρι την θερμοκρασία των 500°C.

Σε επαφή με το Ευρώπιο (Eu) μετά από είκοσι ημέρες σε θερμοκρασία 500 °C γίνεται αντικατάσταση από το Ευρώπιο σε ποσοστό 25%. Για το ίδιο χρονικό διάστημα στους 450⁰ C με το Υτέρβιο (Yb) παρατηρείται αντικατάσταση 18%, για το Σαμάριο (Sm) και το Θούλιο (Tm) τα ποσοστά είναι μικρότερα [22]. Η προσβολή των ενώσεων αυτών αλλά και γενικά των φυλλωδών γραφιδών από διάφορα υλικά είναι διάφορη των κρυσταλλικών γραφιδών[23]. Επιπλέον, η αντίσταση μεταβολής δομής των μεταλλικών αλκαλιούχων ενώσεων του γραφίτη εξαρτάται τόσο από το βαθμό μεταβολής της δομής όσο και την φάση στην οποία έγινε, και μπορεί να μετρηθεί [24].

Η μαγνητική ευαισθησία (X^c) των αλκαλιούχων γραφιδικών ενώσεων σε διεύθυνση παράλληλη στον άξονα (c) είναι παραμαγνητική. Η μοριακή τιμή της μαγνητικής ευαισθησίας εξαρτάται από το επίπεδο (n) της δημιουργηθείσης ένωσης. Έτσι παρατηρείται ραγδαία αύξηση από την ένωση $C_8K(n=1)$ στην ένωση $C_{48}K(n=4)$. Τούτο εξηγείται από την μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου και την συνεισφορά του από στρώμα σε στρώμα όπου μετά το επίπεδο 3 ($n=3$) όπου n συνεισφορά του spin του Pauli και η ειδική θερμότητα παίζουν μικρότερο ρόλο [25].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ενώσεων γραφίτη έχει προσδιορισθεί αρκετά ικανοποιητικά με θεωρητικούς τρόπους παίρνοντας ως δεδομένο την δομή των ενώσεων και την ενέργεια μεταβολής της θέσης των ατόμων στη δομή. Μετρώντας την αγωγιμότητα ενός επιπέδου γραφίτη σε μια κυψέλη και γνωρίζοντας το πάχος του δείγματος γίνεται μοντελοποίηση της ένωσης και με μαθηματικά μοντέλα προσδιορίζεται η αγωγιμότητα με σχετικά καλά αποτελέσματα [26]. Το μοντέλο δράσης των μαζών εξηγεί γιατί σε ορισμένες ενώσεις παρουσιάζεται υπεραγωγιμότητα σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές ή υπέρμετρη μαγνητική ευαισθησία. Η γωνία που σχηματίζουν τα στρώματα μεταξύ τους παίζει καθοριστικό ρόλο στην παρουσία τέτοιων φαινομένων. Μακροχρόνιες μετρήσεις τιμών αγωγιμότητας και μαγνητικής ευαισθησίας έδωσαν την δυνατότητα μαθηματικής μοντελοποίησης για θεωρητικό προσδιορισμό των τιμών αυτών [27]. Η ανάλυση των φαινομένων μεταφοράς και η εργαστηριακή τους εξέταση στις γραφιδικές ενώσεις δίνουν την δυνατότητα κατανόησης της δράσης των φαινομένων αυτών σε πολλά ημιμεταλλικά στοιχεία [28].

Ο υπολογισμός των συντελεστών μεταφοράς και ηλεκτρονικής διάχυσης σε ομάδες γραφιτικών ενώσεων δίνει την δυνατότητα του προσδιορισμού της ενεργειακής κατάστασης των ενώσεων [29]. Για διάφορες ενώσεις έχουν υπολογισθεί οι ιδιότητές τους πλήρως γιατί έχουν άμεση επίδραση στην εμπορικότητά τους. Συνεπώς, σε διάφορα παράγωγα φυλλωδών γραφιτών έχουν προσδιορισθεί χημικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες γιατί χρησιμοποιούνται για αντιδιαβρωτική συμπεριφορά [30]. Το ίδιο έχει συμβεί και με τα καλιούχα παράγωγα γραφιτικών ενώσεων [31]. Οι γραφιτικές ενώσεις του *Li* που χρησιμοποιούνται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες προσδιορίζονται από τον χρόνο πυρηνικής μείωσης και γι' αυτό κατατάσσονται βάσει αυτού [32].

Οι νέες απαιτήσεις μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας εισήγαγαν το γραφίτη στην κατασκευή καλωδίων όπου εδώ κύριο λόγο παίζει η αγωγιμότητα η οποία έχει μετρηθεί για διάφορους τύπους υλικών [33]. Επίσης, στα διαλύματα γραφίτη - θειικού οξέος και γραφίτη - θειικού ελαίου, ρόλο προσδιορισμού ιδιότητας παίζει η ηλεκτρική αντίσταση [34].

Για τις ενώσεις λιθίου (*Li*) επειδή χρησιμοποιούνται σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών, χαρακτηριστικό στοιχείο τους είναι η ειδική θερμότητά τους [35]. Επίσης, έχουν προσδιορισθεί μαθηματικά μοντέλα συσχέτισης της θερμοκρασίας με τον βαθμό εγκλεισμάτων στον γραφίτη και της ανισοτροπίας του.

Από μελέτη δολομιτών (*Do*), ασβεστίτη (*Cc*) και μαρμάρων στην περιοχή Κασάγκα της επαρχίας Γκιφού της Ιαπωνίας παρατηρήθηκε ότι η ποσοστιαία αναλογία, μεταξύ ασβεστίτη *C* και γραφίτη (εγκλείσματα) και μεταξύ δολομίτη (*Do*) και γραφίτη, διακρίβώνεται από την επίλυση της γεωθερμομετρίας του ασβεστίτη-δολομίτη.

Η ποσόστωση ισοτοπικού άνθρακα ($\Delta^{13}C_{Cc}$ και $\Delta^{13}C_{Do-Gr}$) συστηματικά ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μεταμόρφωσης. Είναι δε η σχέση αυτή γραμμική ως προς το T^{-2} για θερμοκρασίες από 400⁰ μέχρι 600⁰ C.

$$\Delta^{13}C_{Cc-Gr} (\% \circ) = 5,6 \times 10^6 \times T^{-2} (K) - 2,4$$

$$\Delta^{13}C_{Do-Gr} (\% \circ) = 5,9 \times 10^6 \times T^{-2} (K) - 1,9 \quad (10)$$

Η συστηματική σχέση μεταξύ της ποσότητας και της θερμοκρασίας δηλώνει ότι η ισοδυναμία ισοτοπικού άνθρακα μεταξύ ανθρακούχων ριζών και γραφίτη επιτυγχάνεται σε πολλές περιπτώσεις [36].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΓΡΑΦΙΤΗ

Εμφανίσεις γραφίτη παρατηρούνται σε πολλά σημεία του πλανήτη. Οι πλουσιότερες περιοχές κοιτασμάτων γραφίτη, καθώς και με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Κίνα, οι χώρες της πρώην Ε.Σ.Σ.Δ. και η Νότια Κορέα. Η Κίνα έχει παρουσιάσει την μεγαλύτερη αύξηση παραγωγής τα τελευταία χρόνια. Άλλες σημαντικές παραγωγές χώρες είναι η Σρι Λάνκα, το Μεξικό, η Βραζιλία, η Αυστρία, η Ινδία, η Βόρεια Κορέα, η Μαδαγασκάρη, η Ζιμπάμπουε και η Γερμανία.

Τελευταία έναρξη δοκιμαστικής, σε βιομηχανική κλίμακα ή πειραματικής εξόρυξης παρατηρείται στον Καναδά, στην Αυστραλία, στην Ναμίμπια, στην Μοζαμβίκη, στην Τανζανία, στην Ινδία και στην Σουηδία. Κατωτέρω, αναφέρονται οι περιοχές εμφάνισης γραφίτη και κατατάσσονται σε χώρες που παράγουν, παρήγαγαν ή σχεδιάζουν να αρχίσουν παραγωγή γραφίτη.

Στο παράγραφο 3.1 γίνεται παρουσίαση του διεθνούς περιβάλλοντος των γραφιτικών κοιτασμάτων την τελευταία τριακονταετία καθώς και ο βαθμός αξιοποίησης τους [37-74] κατά την περίοδο αυτή (παρ. 3.2 και 3.3). Στην παράγραφο 3.4 γίνεται αναφορά σε χώρες με ασταθή παραγωγή γραφίτη και τέλος, στην παρ. 3.5 παρουσιάζεται η εικόνα της διεθνούς παραγωγής τα τελευταία 2 οικονομικά έτη (2014, 2015), με παρουσίαση των δέκα χωρών με τη μεγαλύτερη παραγωγή.

3.1. Χώρες με δραστηριότητες σε έναρξη κατά την τελευταία 30ετία

Τανζανία

Το κοιτάσμα βρίσκεται 14 km νότια του αεροδρομίου Κιλιμάντζαρο και έχει εκτιμηθεί σε 20.000.000 τόνους με περιεκτικότητα σε γραφιτικό άνθρακα πάνω από 7%. Εκτείνεται μέχρι βάθους 50 μέτρων και γίνεται διαχωρισμός του σε τρεις οριζόντες όπου παρουσιάζεται γραφίτης νυφώδης υψηλής καθαρότητας. Πρόσθετα με τον γραφίτη στον ίδιο χώρο εμφανίζονται πολύτιμοι λίθοι όπως το γαλάζιο ζαφείρι (τανζανίτης) και το πράσινο σμαράγδι (τσαβορίτης). Η επιχείρηση η οποία υλοποιεί την εξόρυξη είναι κοινοπραξία της Βρετανικής Samax, της African Gems ltd και της Τανζανικής Κυβέρνησης και σχεδιάζει τους πολύτιμους λίθους να τους εξάγει ως παραπροϊόν και γίνεται σχεδιασμός μιας παράλληλης εξόρυξης. Η παραγωγή

ανέρχεται σε 15.000 τόνους/έτος με το 50% μέχρι +300Μ, ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό μέχρι +600 και περιεκτικότητας σε C 96%.

Μοζαμβίκη

Το κοιτάσμα βρίσκεται στην Βόρεια περιοχή της Χώρας στο Ανκουάμπε. Ο σχεδιασμός της εξόρυξης είναι για 7.500 τόνους/έτος με το 50% της συνολικής παραγωγής να είναι +50 mesh και περιεκτικότητα σε C 98%. Η εκμετάλλευση υλοποιείται από την Kenmare Resources P.L.C.

Ινδία

Από παλαιότερα υπήρχαν παραγωγικές μονάδες στις περιοχές Αντχρά Πραντές, Μπιχάρ, Γκουγιαράτ, Ορίσσα και Ραγιασιάν οι οποίες διατηρούνται μέχρι σήμερα. Η νεώτερη παραγωγική μονάδα (1994), έγινε στην περιοχή Ταμίλ Ναντού. Η κρατική εταιρία Ταμίλ Ναντού Minerals ltd που έχει και άλλο μεταλλείο στο Σιβαγκάνγκα, 450 Km νοτιοδυτικά του Μαντράς, παράγει 28τόνους/ημέρα συμπύκνωμα γραφίτη περιεκτικότητας 96% σε C. Η παραγωγή συνίσταται σε τρεις τύπους προϊόντος με διαβάθμιση -18/+72 mesh (10 τόνους/ημέρα), -72/+100 (10 τόνους/ημέρα) και -40μm (8 τόνους/ημέρα). Επίσης παράγει συμπυκνώματα για χρήσεις σε χωνευτήρια, αντιδραστήρια, υλικά τριβής κ.λ.π.

Αυστραλία

Στην περιοχή Εσπεράνε στην νότια ακτή της Δυτικής Αυστραλίας υπάρχουν κοιτάσματα προς εκμετάλλευση καθώς και στην περιοχή Χάλμπερζ όπου έχουν εντοπισθεί αποθέματα 1.400.000 τόνων με μέση περιεκτικότητα σε C 18,2% και σε βάθος 55 μέτρων. Ο γραφίτης στο τελευταίο κοιτάσμα αποδεσμεύεται χωρίς θραύση γιατί βρίσκεται σε νιφώδη μορφή διαχωρισμένος. Για τις περιπτώσεις που απαιτείται αποδέσμευση από την καολίνη γίνεται επίπλευση. Η εταιρία Gwalia Consolidated ltd που ασχολείται με την ανάπτυξη του έργου προγραμματίζει παραγωγή 10.000 τόνους/έτος. Το τελικό προϊόν θα είναι περιεκτικότητας 98% σε C υπό μορφή νιφάδων +300, -300+180,-180+100 μm.

Σουηδία

Το μεταλλείο στο Κρινγκελγκρούβαν στην κεντρική Σουηδία ανήκει στην εταιρία Anglo Graphite Ab και προγραμματίζει παραγωγή 10.000 τόνους/έτος. Η διάρκεια ζωής του μεταλλείου προσδιορίζεται σε 20 χρόνια.

Ναμίμπια

Ένα κοιτάσμα γραφίτη εντοπίστηκε στο Οκαντζάντε 280 χιλ. βόρεια του Βίντχοκ. Η εξερεύνηση του κοιτάσματος έγινε με γεωτρήσεις μέχρι βάθους 70 μέτρων. Τα αποθέματα ανέρχονται σε 36.000.000 τόνους. Το κοιτάσμα περιέχει 0,9% ρουτίλιο, το οποίο προβλέπεται να παράγεται ως παραπροϊόν. Η εταιρία Rossing Uranium Ltd θυγατρική της RTZ σχεδιάζει παραγωγή 20.000 τόνους/έτος με μέγιστο χρονικό ορίζοντα 25 χρόνια. Το κοιτάσμα υψηλής περιεκτικότητας (6,37% C), εκτιμάται σε 8.850.000 τόνους, το χαμηλής περιεκτικότητας (3,4% C), σε 1.170.000 τόνους, ενώ στο υπόλοιπο η περιεκτικότητα σε C είναι 1%.

3.2. Χώρες με ορυχεία στα οποία έλαβαν χώρα βελτιώσεις και αλλαγές την τελευταία 30ετία

Καναδάς

Η αύξηση της ζήτησης και η αύξηση τιμών τα τελευταία χρόνια δημιούργησαν τις προϋποθέσεις ανάπτυξης και βελτίωσης δραστηριοτήτων μεταλλευτικών εταιριών στον χώρο του γραφίτη. Δύο εταιρίες κύρια ενεργοποιήθηκαν στον τομέα αυτό τα τελευταία χρόνια. Η Stratmin Graphite σε κοιτάσμα στο Σαίντ-Εμέ-Λάκ-ντε Ιλές του Κεμπέκ με επιφανειακή εκμετάλλευση και ετήσιο στόχο παραγωγής 20.000 τόνους. Η μέση περιεκτικότητα σε C ανέρχεται στο 6%. Η άλλη εταιρία είναι η Cal Graphite που εκμεταλλεύεται κοιτάσματα βόρεια του Χαντσβίλλ του Οντάριο. Τα κοιτάσματα αυτά βρίσκονται σε μαφικούς γνεύσιους και παραγνεύσιους περιεκτικότητας 2,45% σε C. Αν και η περιεκτικότητα είναι χαμηλή εν τούτοις μετά από επίπλευση στήλης και ξήρανση το προϊόν περιέχει 94-96% C. Η μέση παραγωγή εκτιμάται σε 25 τόνους/ημέρα. Πολλές άλλες επιχειρήσεις στον Καναδά δεν έχουν ενεργοποιηθεί στον τομέα γραφίτη παρ' όλο που έχουν κοιτάσματα στην κατοχή τους. Κάποιες αντιμετωπίζουν προβλήματα λόγω περιβαλλοντικών επιπτώσεων όπως η Graphica στο κοιτάσμα του Ντιόπτ όπου το Δημοτικό τμήμα περιβάλλοντος του Κεμπέκ αρνείται να εκδώσει άδεια.

Αυστραλία

Ένα μεγάλο κοίτασμα βρίσκεται στο Ούλεϋ στην περιοχή του λιμένα Λίνκολν της Νότιας Αυστραλίας. Τα βέβαια αποθέματα του ανέρχονται σε 400.000 τόνους, περιεκτικότητας σε C 11%, ενώ θεωρείται πολύ πιθανόν να υπάρχουν και άλλα. Σήμερα παράγει 5-10.000 τόνους/έτος μετά από πολλές περιπέτειες λειτουργίας-παύσης, αλλαγής επιχειρήσεων κ.λ.π. Σήμερα λειτουργεί από κοινοπραξία με την επωνυμία Uley Graphite Venture. Παράγονται υλικά κοκκομετρίας +50 mesh, με περιεκτικότητα σε C από 85% έως 96%.

Νορβηγία

Στο βόρειο τμήμα της χώρας και συγκεκριμένα στο νησί Σέντζα, υπάρχει κοίτασμα γραφίτη που εκμεταλλεύεται από την Elkem Skaland, με ετήσια παραγωγή 10.000 τόνους προϊόντος, περιεκτικότητας 88-90% σε άνθρακα.

Μαδαγασκάρη

Η Μαδαγασκάρη είναι γνωστή για τους υψηλής ποιότητας γραφίτες. Πέντε εταιρίες ενεργοποιούνται στη χώρα στον τομέα του γραφίτη. Οι νέες δραστηριότητες λαμβάνουν χώρα στην κύρια γραφιτική περιοχή, που εκτείνεται μεταξύ Ταματάβης και Μορονβίτσι. Η παραγωγή των νέων μονάδων ανέρχεται σε 10.000 τόνους/έτος με προϊόν περιεκτικότητας 90% σε C, ενώ γίνεται προσπάθεια με βελτίωση των συνθηκών επίπλευσης να επιτευχθεί υψηλότερη περιεκτικότητα.

Μεξικό

Μία νέα δραστηριότητα λαμβάνει χώρα 100 χιλιόμετρα βορειοανατολικά του Αγίου Ιγνάτιου κοντά στο Αλαμος σ' ένα κοίτασμα 200.000 τόνων για μεταλλουργικές χρήσεις με παραγωγή 18.000 τόνους/έτος από την εταιρία Minera Montenayor S.A. de C.V.

Χώρες πρώην Ε.Σ.Σ.Δ

Το συγκρότημα Ζαβάλγεφσκυ είναι το μεγαλύτερο στις χώρες της πρώην Ε.Σ.Σ.Δ. με παραγωγή 60.000 τόνους/έτος. Το κοίτασμα του Ζαβάλγεφσκυ που βρίσκεται στην νοτιοδυτική Ουκρανία και σε βάθος 30-350 μέτρα, απαντάται σε στρώματα πάχους 3-40 μέτρων και κλίσεων 80° έως 90°. Τα αποθέματα ανέρχονται σε 110.000.000

τόνους με την περιεκτικότητα σε γραφίτη να κυμαίνεται από 5-8% όπου κατόπιν επεξεργασίας παράγεται καθαρό προϊόν. Υπάρχουν και άλλα ενδιαφέροντα ορυχεία που ήταν υπό τον έλεγχο της Ζαβαλγέφσκυ, αλλά μετά τη διάλυση της Ε.Σ.Σ.Δ. η κατάσταση που έχει διαμορφωθεί είναι ρευστή. Το ορυχείο Ταβγκινσκοϊ στο Κισχτούμ στα Ουράλια παράγει κρυσταλλικό νυφώδη γραφίτη και στην δεκαετία του 1960 ίσως ήταν το σπουδαιότερο. Σήμερα η παραγωγή του έχει μειωθεί σημαντικά.

Ένα άλλο υπόγειο ορυχείο στο Νογκίνσκ, παράγει άμορφο γραφίτη. Άλλο μικρό ορυχείο υπάρχει στο Τασκαζγκάν του Ουζμπεκιστάν. Πολλά ορυχεία έχουν κλείσει στις χώρες της πρώην Ε.Σ.Σ.Δ. λόγω κόστους κύρια, όπως τα ορυχεία των Μπογκοτόλ και Βογέφκα.

3.3. Χώρες με εν ενεργεία ορυχεία σε πλήρη ανάπτυξη την τελευταία 30ετία

Κίνα

Η παραγωγή γραφίτη λαμβάνει χώρα κύρια σε τέσσερις επαρχίες. Στην εσωτερική Μογγολία με δυνατότητα παραγωγής 12.000τόνους/έτος νιφώδους γραφίτη, στο Χέϊλογκ Γιανγκ με 60.000 τόνους/έτος, στο Σαντόνγκ με περίπου 60.000 τόνους/έτος, και στο Σανξί με 5-6.000 τόνους/έτος. Η περιοχή του Χιουνάν είναι η μόνη μεταλλευτική περιοχή άμορφου γραφίτη.

Επαρχία Σαντόνγκ: Αυτή είναι η παλαιότερη και μεγαλύτερη παραγωγός νυφώδους γραφίτη της Κίνας με παραγωγή 60.000 τόνους/έτος. Υπάρχουν τρία κύρια ορυχεία στη περιοχή, το Ναν Σου, το Μπάϊ Σου και το Ντογκ Γκουάν. Το Ναν Σου είναι το μεγαλύτερο με παραγωγή περί τους 20.000 τόνους/έτος νυφώδους γραφίτη και περιεκτικότητα 85-99,5% C. Η εκμετάλλευση γίνεται επιφανειακά και τα αποθέματα έχουν εκτιμηθεί σε 1.500.000 τόνους. Νότια του Ναν Σου βρίσκεται το ορυχείο Μπάϊ Σου που έχει ετήσια παραγωγή 13.600 τόνους.

Εκτός από την κύρια εκμετάλλευση υπάρχει ένας αρκετός αριθμός μικρότερων ορυχείων στην περιοχή, που εργάζονται σε συνεργασία με τις μεγάλες επιχειρήσεις και τις κοινότητες. Το Ορυχείο Μπάϊ Σου παίρνει γραφίτη από τέτοιες μικρές μονάδες και το επεξεργάζεται. Μετά από θραύση - λειοτρίβιση και επίπλευση επί τόπου το μεταφέρει και του κάνει πλήρη επεξεργασία στις κυρίες της εγκαταστάσεις του. Το Μπάϊ Σου είναι η κύρια πηγή παραγωγής λεπιώδους νυφοειδούς γραφίτη της Κίνας.

Επαρχία Χέιλονγκ Γιάνγκ: Η περιοχή αυτή εκτείνεται στα Σινο-Ρωσικά σύνορα, ανατολικά της πρωτεύουσας της επαρχίας Χαρμπίν και πολύ κοντά στην πόλη Τζίζι. Υπάρχουν τρία κύρια ορυχεία παραγωγής, το Λίου Μάο, το Λιν και το Μοσχουάν. Το Λίου Μάο παράγει 23-29.000 τόνους/έτος και είναι το μεγαλύτερο της Κίνας με εκτιμηθέντα αποθέματα 12.000.000 τόνους.

Επαρχία Σαντί: Τα δύο ορυχεία της περιοχής ονομάζονται Γκουοντιάν και Νταϊσένγκ, βρίσκονται στα βόρεια της επαρχίας κοντά στην πόλη του Ντατόνγκ και παράγουν 5-6.000 τόνους/έτος. Η περιεκτικότητα σε C ανέρχεται σε 80%, 85% και 90%. Το ορυχείο Λισχάν που βρίσκεται σε προάστιο του Ξιάν είναι το μεγαλύτερο κοιτάσμα κρυσταλλικού γραφίτη της Κίνας. Μελέτη σκοπιμότητας του 1992 έδειξε ότι η περιεκτικότητα του κοιτάσματος σε γραφίτη κυμαίνεται από 3-7% και μπορεί να προκύψει συμπύκνωμα μικρότερο των 325 mesh με περιεκτικότητες C από 88% έως 98%.

Επαρχία Εσωτερικής Μογγολίας: Η κύρια παραγωγή προέρχεται από το ορυχείο Ξίνγκ Χο που έχει ετήσια παραγωγή 9.320 τόνους. Το προϊόν περιέχει 85-95% C και τα αποθέματα ανέρχονται σε 1.400.000 τόνους.

Σρι Λάνκα

Η Σρι Λάνκα είναι μία από τις παλαιότερες και σημαντικότερες παραγωγούς χώρες, υψηλής ποιότητας μικροκρυσταλλικού φλεβώδους γραφίτη με μία ιστορία παραγωγής πάνω από 160 χρόνια. Η εκμετάλλευση γίνεται από τις εταιρίες Bogola Lanka Ltd και τη Kahatagaha Graphite Lanka Ltd. Και οι δύο εταιρίες είναι δημόσιες και λειτουργούν κάτω από τον Δημόσιο Οργανισμό Ανάπτυξης Εκμετάλλευσης και Ορυκτών από το 1992. Ο Οργανισμός αυτός ιδρύθηκε το 1971 από την Κυβέρνηση με στόχο την κρατικοποίηση βασικών βιομηχανιών. Το μεγαλύτερο ορυχείο λειτουργεί υπό την πρώτη εταιρεία και βρίσκεται στην περιοχή Αρουγκαμάννα στην περιοχή του Κιγκάλλι, περίπου 85 Km από το Κολόμπο. Η εταιρία έχει μια δυναμικότητα 5.000 τόνους/έτος γραφίτη περιεκτικότητας σε C 80-99% και τα διαθέτει σε συσσωματώματα, φυλλίδια και σκόνη. Η εταιρία σχεδιάζει να κατασκευάσει εγκαταστάσεις αφρώδους επίπλευσης και μηχανημάτων ανύψωσης ώστε να προβεί σε βαθύτερη εκμετάλλευση πτωχότερων κοιτασμάτων.

Η δεύτερη εταιρία δραστηριοποιείται στην περιοχή Κουρουνεγκάλα στην Ντοντανγκασλάντα. Το 90% της εταιρίας ανήκει στην Ceylon Graphite Mining Co και

το 10% στους εργαζόμενους. Τα βέβαια αποθέματα είναι 28.600 τόνοι, τα πιθανά 67.000 τόνοι και μια εκτίμηση τα ανεβάζει σε 400.000 τόνους. Η παραγωγή ανέρχεται σε 3.600-4.000 τόνους/έτος υψηλής ποιότητας γραφίτη σε τέσσερις διαβαθμίσεις όλες περιεκτικότητας σε C 90-99%. Προβλέπεται αύξηση παραγωγής σε 6000 τόνους/έτος και μέγεθος μέχρι 3μ.

N. Κορέα

Η Ν. Κορέα πάντα υπήρξε ένας σημαντικός παραγωγός γραφίτη. Τα κύρια αποθέματα της χώρας είναι άμορφος γραφίτης αν και υπάρχουν μικρές εκμεταλλεύσεις κρυσταλλικού νυφώδους γραφίτη. Τα κύρια αποθέματα βρίσκονται στις περιοχές Σανγκ Τσουγκ Πουκ Ντο, Κιονγκ Σανγκ Πουκ Ντο και Κανγκ Βον Ντο. Τα αποθέματα του νυφώδους γραφίτη εκτιμώνται σε 1-1,5 εκατομμύριο τόνους μέσης περιεκτικότητας σε C 80%, και αυτά του άμορφου σε 2,5-3 εκατομμύρια τόνους με μέση περιεκτικότητα C 75%.

Μεξικό

Το Μεξικό είναι από τις πλέον σημαντικές πηγές άμορφου γραφίτη του δυτικού ημισφαιρίου και έχει σημαντικά αποθέματα κρυσταλλικού γραφίτη στην περιοχή Οαζάκα στα νότια της χώρας. Οι εξαγωγές ανέρχονται στο 50-55% της παραγωγής της χώρας. Οι επιχειρήσεις του Μεξικού έχουν μεγάλη σχέση κεφαλαιουχικά με εταιρίες των ΗΠΑ που ασχολούνται στον τομέα γραφίτη είτε στην εξόρυξη είτε στην επεξεργασία και εμπορία. Ένα ορυχείο στην περιοχή Τελιξτλαχουάντα στην Οαζάκα παράγει επιφανειακά 4.400 τόνους/έτος κρυσταλλικό και άμορφο γραφίτη.

Τα αποθέματα του άμορφου γραφίτη στο Μεξικό είναι γνωστά πάνω από 100 χρόνια. Στην περιοχή της Σονόρα υπάρχουν αποθέματα της τάξης των 760.000 τόνων. Στην περιοχή αυτή γίνεται και υπόγεια εκμετάλλευση από την Superior Graphite Co (εταιρία αμερικανικών συμφερόντων, κατά 49%) με ετήσια παραγωγή 15.000 τόνους με κατεύθυνση εμπορίας την χαλυβουργία. Άλλη εταιρία με υπόγεια ορυχεία στις περιοχές Τονίτσι και Λας Τριντσέρας είναι η Explotadora Sonorensense de Graphito Srl με παραγωγή 8.000 τόνους τον χρόνο.

Ινδία

Τα συνολικά αποθέματα της χώρας (άμορφου και κρυσταλλικού) με περιεκτικότητα σε C 10-70% ανέρχονται σε 32.770.000 τόνους. Από αυτά τα 246.000 τόνοι είναι

βέβαια και τα 3.420.000 τόνοι πιθανά. Εκμετάλλευση γίνεται στις περιοχές της Αντχρά Πραντές, Μπιχάρ, Γκουϊγαράτ, Ορίσσα, Ραγιαστάν και Ταμίλ Ναντού. Η Ορίσσα είναι η κύρια παραγωγός περιοχή με 19 ορυχεία, από τα οποία τα 12 στην περιοχή Μπολανγκίρ. Η περιεκτικότητά του C στους γραφίτες αυτούς κυμαίνεται από 40-80%. Άλλες περιοχές παραγωγής της Ορίσσα είναι η Φουλμπανίκα Σαμπαλπούρ με συνολική παραγωγή 13.500 τόνους. Επίσης ενδιαφέροντα κοιτάσματα βρέθηκαν στην περιοχή Αντχρά Πραντές στο Βισκχαπατνάμ κοντά στο Κοτταβούρου όπου η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι 48%.Περιοδικά έχει εξορυχτεί γραφίτης περιεκτικότητας 60-90% από την περιοχή Παλονχα-Σαμαστχανάμ. Άλλες περιοχές με κοιτάσματα γραφίτη είναι η Τζαμού και το Κασμίρ καθώς και η Αρουνατσέλ Πραντές.

Αυστρία

Όλη σχεδόν η παραγωγή της Αυστρίας είναι άμορφος γραφίτης και είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα της Ε.Ε. με μικρή διαφορά από την Γερμανία.

Σε δύο μεταλλευτικές περιοχές υπάρχουν κοιτάσματα γραφίτη, αυτά της Στυρίας και της κάτω Αυστρίας. Ένα ορυχείο είναι στον Αγ. Στέφανο του Λεόμπεν και το άλλο στο Τρίεμπεν κοντά στο Λεόμπεν με παραγωγή 30.000 τόνους/έτος. Η επεξεργασία γίνεται στο Κάϊσερμπεργκ. Από την παραγωγή αυτή 20.000 τόνοι χρησιμοποιούνται σε παραδοσιακές χρήσεις και γίνεται προσπάθεια επέκτασης στην αγορά σύγχρονων χρήσεων. Ένα άλλο ορυχείο επιφανειακό βρίσκεται στο Μύλντορφ Κρεμς με παραγωγή 25-30.000 τόνους/έτος και βαθμό περιεκτικότητας σε C 40-65% που διατίθεται για την χαλυβουργία.

Γερμανία

Στην Γερμανία η μόνη εταιρία που παράγει είναι αυτή που κατέχει και το 92% της παραγωγής γραφίτη στην Ζιμπάμπουε, η Graphitwerk Kropfmuhl AG. Παράγει στην χώρα γραφίτη από το παλαιότερο ορυχείο γραφίτη του κόσμου. Παράγει όλους τους τύπους γραφίτη από φθινές πούδρες περιεκτικότητας 60% C μέχρι υψηλής καθαρότητας και μικρής κοκκομετρίας υλικά με περιεκτικότητα σε C 99,99%. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 25.000 τόνους μαζί με την επεξεργασία ακατέργαστου υλικού από την Ζιμπάμπουε και άλλους 8.000 τόνους/έτος στην περιοχή του Χολστάϊν. Τα κοιτάσματα βρίσκονται στη Βαυαρία ανατολικά του Passau, λίγα χιλιόμετρα από τα Αυστριακά σύνορα στο τμήμα που διέρχεται ο Δούναβης ποταμός. Παρουσιάζεται κρυσταλλικός γραφίτης σε στρωματώδη και φακοειδή μορφή. Οι

φακοί παρουσιάζουν μια πρόσμιξη ασβεστόλιθων και γνεύσιων και περιέχουν 25-30% γραφίτη.

Πρώην Τσεχοσλοβακία

Υπάρχουν ορυχεία στην Νότια Βοημία και εγκαταστάσεις επεξεργασίας στην Νετολίζ, Τυν νάντ Βιλταβού κοντά στην Τσέσκε Μπουντεγιόβιτσε. Η δυναμικότητα ανέρχεται σε 10.000 τόνους/έτος κρυσταλλικού νυφώδους γραφίτη και μικροκρυσταλλικής πούδρας. Σήμερα τα προϊόντα περιεκτικότητας 99,5-99,9 % C προσπαθούν να εισχωρήσουν σε νέες αγορές πέραν των φυλλωδών και λειαντικών.

Ζιμπάμπουε

Το ορυχείο Λυνξ βρίσκεται στο Καρόϊ μεταξύ της πρωτεύουσας Χαράρε και της λίμνης Καρίμπα και εκμεταλλεύεται από την Zimbabwe German Graphite Mines L.t.d. με κεφαλαιουχική σύνθεση όπως αναφέρθηκε προηγούμενα (βλ. Γερμανία). Ο γραφίτης βρίσκεται σε μεσαίας σκληρότητας πετρώματα με περιεκτικότητα σε άνθρακα 35%. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 18.000 τόνους από τους οποίους 50% είναι νιφώδης γραφίτης και το υπόλοιπο πωλείται ως σκόνη γραφίτη.

Βραζιλία

Η κύρια εταιρία παραγωγής είναι η Minas Gerais με μητρική τη National de Grafite που παράγει το 95% της ετήσιας παραγωγής της χώρας σε σύνολο αποθεμάτων 17.800.000 τόνους. Άλλες δύο μικρότερες παραγωγές εταιρίες είναι η Empresa de Mineraco J. Mendes με 10.500 τόνους/έτος και η Minebra που παράγει 5.000 τόνους/έτος στην Μπαχία. Η Nacional de Grafite λειτουργεί δύο ορυχεία στην περιοχή Ιταπεσερία και Πέντρα Αεζούλ. Η παραγωγή των δύο ορυχείων ανέρχεται σε 70-75.000 τόνους/έτος ακατέργαστου υλικού με περιεκτικότητα σε C 14%. Η Πέντρα Αζούλ που απέχει 15 Km από τα σύνορα με την Μπαχία παράγει 70.000 τόνους/έτος.

Στο παλαιότερο ορυχείο της Ιταπεσερία το ορυκτό βρίσκεται σε θαλάμους διάσπαρτο σε μια περιοχή 100 Km². Η μέση περιεκτικότητα σε C ανέρχεται σε 20% και μπορεί να εξορυχτεί χωρίς χρήση εκρηκτικών υλών. Η παραγωγή είναι 30-50.000 τόνους/έτος. Εκεί παράγεται υψηλής καθαρότητας κρυσταλλικός γραφίτης σε ετήσιες παραγωγές περί τους 10.000 τόνους. Στην χώρα συνεχίζονται έρευνες ανεύρεσης νέων κοιτασμάτων με μεγάλες πιθανότητες να αποβούν θετικές.

Πίνακας 3.1: Παγκόσμια παραγωγή γραφίτη σε τόνους

Χώρα	1987	1988	1989	1990	1991
Γερμανία	9.900	9.700	10.600	10.400	10.000
Αυστρία	39.391	7.577	15.307	22.705	18.750
Τσεχοσλοβακία	12.763	14.304	14.676	15.000	15.000
Νορβηγία	-	-	1.800	6.930	7.000
Ρουμανία	12.000	12.000	10.000	20.000	-
Π. Σοβ. Ένωση	84.000	84.000	84.000	80.000	70.000
Τουρκία	11.760	12.911	11.873	18.712	25.867
Μαδαγασκάρη	13.569	14.464	15.865	18.036	14.079
Ζιμπάμπουε	13.530	11.441	16.888	16.383	12.903
Μεξικό	38.461	43.831	40.246	24.916	28.000
Βραζιλία	41.919	52.789	45.900	43.000	44.000
Κίνα	185.000	200.000	200.000	-	-
Ινδία	26.864	26.864	47.731	50.000	50.000
Ν. Κορέα	25.000	25.000	35.000	35.000	40.000
Κορέα	107.345	108.445	101.468	99.600	75.239
Σρι Λάνκα	6.718	6.394	3.993	5.558	6.831
Σύνολο	628.000	660.000	950.000	1.145.000	933.000

Πίνακας 3.2: Εν δυνάμει παραγωγοί γραφίτη

Εταιρεία	Τόπος	Παραγωγή τόνους/έτος	Ημερομηνία έναρξης
Gwalia Consolidated	Εσπεράνσε Αυστραλία	10.000	Ιούνιος 94
Tamil Nadu Minerals LTD	Σιβαγκάνγκα Ινδία	28	Ιαν/ριος 94
Kenmare Resources PLC	Ανκουάμπε Μοζαμβίκη	3.000 - 7.500	Τέλος 1993
Rossing Uranium LTD	Οτζιβάρονκο Ναμίμπια	20.000	1994
Anro Grafite AB	Κρινγκελγκρούβαν Σουηδία	10.000	1994
Samax	Κιλιμάντζαρο Τανζανία	15.000	1993

Πίνακας 3.3: Επιλογή εισαγωγών γραφίτη (τόνοι)

Χώρα	1986	1987	1988	1989	1990
Μεγάλη Βρετανία	23.101	19.729	23.437	28.447	24.767
Γαλλία	5.572	5.864	5.707	6.424	5.203
Γερμανία	37.793	30.504	30.264	43.061	35.828
Ιταλία	6.867	7.465	6.792	10.840	12.271
Νορβηγία	1.204	1.726	2.306	3.392	4.467
Ισπανία	3.993	4.692	4.108	5.161	4.13
Αυστρία	4.966	2.83	3.291	8.362	2.933
Ανατ. Γερμανία	5.289	4.947	5.338	5.643	-
Πολωνία	3.929	4.066	4.957	4.108	-
Γιουγκοσλαβία	2.234	2.415	2.560	2.458	1.802
Βόρεια Αφρική	2.751	3.182	3.894	4.287	5.094
Ηνωμένες Πολιτείες	38.817	43.335	53.830	69.597	50.213
Βενεζουέλα	681	1.014	1.560	-	-
Χονγκ Κονγκ	3.685	4.104	2.995	4.593	1.394
Ινδία	389	423	457	-	315
Ινδονησία	968	704	448	766	1.687
Ιαπωνία	58.645	94.268	96.911	119.251	129.527
Κορέα	3.180	3.784	5.942	6.341	23.692
Μαλαισία	510	734	697	784	-
Πακιστάν	845	2.630	2.433	-	2.627
Ταϊβάν	8.513	8.390	17.890	10.106	7.393
Αυστραλία	1.293	1.551	2.176	2.773	2.086

Πίνακας 3.4: Επιλογή εξαγωγών γραφίτη (τόνοι)

Χώρα	1986	1987	1988	1989	1990
Μεγάλη Βρετανία	3.739	3.184	3.250	3.416	2.888
Γερμανία	9.844	10.287	9.981	13.175	9.101
Αυστρία	10.284	8.330	8.926	8.723	8.376
Τσεχοσλοβακία	2.800	3.100	2.900	3.200	3.000
Νορβηγία	954	56	24	818	6.686
Μαδαγασκάρη	13.595	11.141	-	15.049	6.875
Ζιμπάμπουε	14.700	12.503	9.934	-	13.930
Μεξικό	18.918	19.598	22.843	18.645	-
Ηνωμένες Πολιτείες	13.089	15.000	28.201	21.583	11.863
Βραζιλία	9.890	9.986	12.706	13.006	8.491
Κίνα	80.900	88.200	105.200	142.200	131.500
Χόνγκ Κόνγκ	3.036	3.781	3.930	3.840	1.576

Ινδία	1.027	312.247	-	2.790	-
Ιαπωνία	2.666	2.019	1.767	2.059	1.314
Κορέα	4.600	6.600	9.200	12.400	9.900
Κορέα	30.969	56.827	51.537	52.629	48.697
Σρί Λάνκα	9.824	10.388	8.958	4.338	4.654
Ταϊβάν	204	178	70	144	16

Πίνακας 3.5: Παραγωγοί Γραφίτη

Εταιρεία	Δυναμικότητα Τόνους/έτος	Παραγωγή (Τόνους/έτος)
Αυστραλία		
Mining Project Investore Pty Ltd	14 - 20.000	5 -10.000
Αυστρία		
Graphibergbau Kaiseberg	30.000	20.000 πούδρα
Industrie Bergauesellschaft & Co.KG	30.000	25 - 30.000
Βραζιλία		
Empresa de Mineracao J. Mendes	-	10.500
Minerba Mineiros Brasileiros e Industrializacao	-	5.000
National de Grafite	32.000	-
Καναδάς		
Cal Graphite Corp	-	25 τόνους/ημέρα (στόχος) 60-70 τόν./έτος
Stratmin Graphite Inc.	18 - 20.000	20.000
Πρώην Ε.Σ.Σ.Δ		
Zaval' yenskiy complex	-	60.000
Τσεχοσλοβακία (πρώην)		
Runde Doly, State Enterprise	10.000	-
Γερμανία		
Graphitwerke Kropfmuhl AG	25.000	25.000

Εταιρεία	Δυναμικότητα Τόνους/έτος	Παραγωγή (Τόνους/έτος)
Ινδία		
Agrawa Graphite Industries	4.200	4.200
JM Graphite Mining And Manufacturing	-	-
Lakshminarayan akhanial Co	4.800	4.500
M/S Overseas Trade Links	4.500	10.000 πούδρα
Bihar State Mineral Development Corp	10.000	5.000
TP Minerals Pvt Ltd	-	12.500 υψώδης 3.000 πούδρα

Μαδαγασκάρη		
St. Miniere de la Grande Ile	10.000	6.000
Μεξικό		
Explotaroda Sonorense de Grafito Srl	-	8.000
Grafite Superior SA de CV	5.000	-
	μέγιστο 10.000	
Grafito de Mexico SA de CV	4.000	2.000
Grafitos Mexicanos SA	-	-
Grafitera de Sorona SA de CV	-	-
Gravimex	-	-
Minera Montemayor SA de CV	-	1.500
Νορβηγία		
Elkem Skaland A/S	10.000	7.000
Σρι Λάνκα		
Bagola Graphite Lanka Ltd	5.000	-
Ceylon Graphite Mining Co PvtLd	900	500
Kahatagaha Graphite Lanka Ltd	2.000	-
Ζιμπάμπουε		
Zimbabwe German Graphite Mines (PVT) Ltd	-	18.000

-μη διαθέσιμα στοιχεία

3.4. Χώρες ασταθούς παραγωγής

Ρουμανία

Κοιτάσματα γραφίτη έχουν εντοπισθεί στα νότια Καρπάθια κοντά στο Μπαγιά Φιέρ και Πολοβγκάρι. Ο γραφίτης εμφανίζεται σε φακοειδείς σχηματισμούς μέσα σε σχιστόλιθους γνεύσιους, μαρμαρυγίες και ανθρακούχα πετρώματα. Ο γραφίτης που απαντάται στους σχιστόλιθους είναι από κρυσταλλικός νυφώδης μέχρι μέτρια κρυσταλλικός. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα κυμαίνεται από 26% μέχρι 42%. Κατά καιρούς οι εκμεταλλεύσεις του ήταν τόσο υπόγειες όσο και επιφανειακές, όπου το υλικό μετά από επίπλευση έδινε προϊόν περιεκτικότητας από 70% σε C μέχρι 80%. Τελευταία έγινε προσπάθεια παραγωγής καλύτερου βαθμού προϊόντων. Η σημερινή κατάσταση είναι ασαφής για πλήρη στοιχεία της μεταλλευτικής δραστηριότητας.

Δημοκρατία Νότιας Αφρικής

Η εταιρία Kobar Mining Ltd ανακάλυψε κοιτάσμα άμορφου γραφίτη στην περιοχή Μτουμπατούμπα, 50 χιλιόμετρα από την ακτή Ρίτσαρντ. Τα αποθέματα είναι 22.000.000 τόνοι. Έχουν γίνει δοκιμές και παραγωγές ημιβιομηχανικής κλίμακας με στόχο παραγωγή υλικού περιεκτικότητας σε C κατ' αρχή 63,5% με στόχο το 80% έως 95%.

Σουδάν

Στο Σουδάν υπάρχει ορυχείο ιδιοκτησίας της Sudanese Mining Corpor με έδρα το Χαρτούμ που είχε ένα ορυχείο δυναμικότητας 1100 τόνων τον χρόνο, στην περιοχή του Σερέϊκ. Στην ίδια περιοχή παράγεται και μαρμαρυγίας.

Κένυα

Υπάρχουν κάποια μικρά γνωστά κοιτάσματα που παρήγαγαν κατά καιρούς γραφίτη σε μικρή κλίμακα.

Ιταλία

Το μόνο ορυχείο παραγωγής άμορφου γραφίτη στην Ιταλία ήταν ένα κοντά στο Πινερόλο που έχει παύσει περί τα 15 χρόνια. Ένα άλλο κοιτάσμα βρίσκεται κοντά στο Τορίνο στην Γερμανική Κοιλάδα και στην κοιλάδα της Σισόνε. Το κοιτάσμα πάχους μέχρι 5 μέτρα παρουσιάζει περιεκτικότητα σε C 40-70%.

Νορβηγία

Υπάρχουν κοιτάσματα μικρά, περιεκτικότητας 25-30% σε γραφίτη κύρια κρυσταλλικού τύπου και παραγωγή προϊόντος μέχρι 90% σε C.

Η.Π.Α

Στις Η.Π.Α., που είναι η πρώτη καταναλώτρια χώρα γραφίτη, υπάρχουν κοιτάσματα που κατά καιρούς εκμεταλλεύθηκαν, αλλά σήμερα δεν υπάρχει κάποια αξιόλογη δραστηριότητα. Υπάρχουν τα φλεβώδη κοιτάσματα της Μοντάνα, τα κρυσταλλικά κοιτάσματα της Αλάσκα, τα κοιτάσματα της Αλαμπάμα 12 χιλιόμετρα νότια του Μπίρμπιχαμ. Άλλο κοιτάσμα είναι αυτό του Πόρτσμουθ.

Τουρκία

Δεν υπάρχουν στοιχεία ορυχείων και κοιτασμάτων παρά μόνο κάποια στοιχεία παραγωγής.

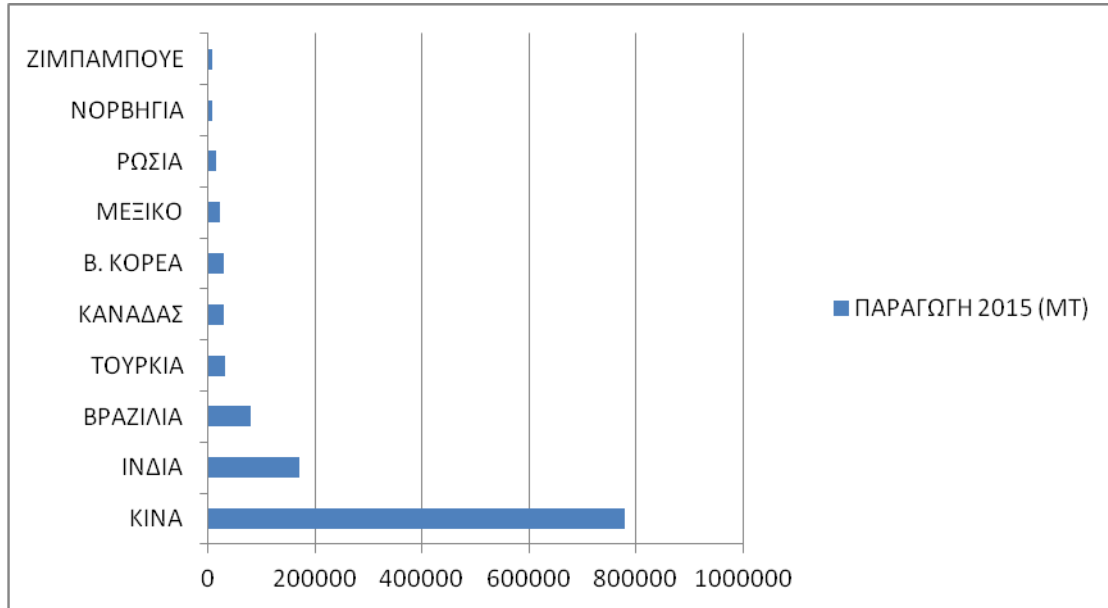
Ελλάδα

Δεν έχουν εντοπισθεί εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα γραφίτη. Εμφανίσεις γραφίτη, έχουν καταγραφεί μέσα σε μάρμαρα, γνεύσιους και σχιστόλιθους της μάζας της Ροδόπης. Ειδικότερα, οι γρανatoύχοι σχιστόλιθοι του Πολυνερίου Δράμας περιέχουν κατά μέσο όρο 3% γραφίτη, ενώ υποδεέστερες είναι οι εμφανίσεις στην Υψηλή Ράχη και Άγιο Παντελεήμονα (Πλουμής & Χατζηπαναγής 1993). Επίσης, μικροκρυσταλλικός (άμορφος) γραφίτης με μορφή φακών έχει εντοπιστεί στην ενότητα της Μάκρης μέσα σε ανθρακικούς σχηματισμούς (Μάραντος & Κοσιάρης 2003). Στην περιοχή Διάσπαρτου και Θερμών Ξάνθης οι γρανatoύχοι – κυανιτικοί γνεύσιοι περιέχουν ένα γραφιτικό οριζοντα με φυλλάρια γραφίτη σε αναλογίες από 3% έως 12% και αποθέματα που υπερβαίνουν τους 600.000 τόνους (Μάραντος κ.ά. 2005). Από αυτόν τον οριζοντα έγινε παραγωγή συμπυκνώματος γραφίτη με περιεχόμενο σε άνθρακα

80-85%. Όμως απαιτείται συμπύκνωμα γραφίτη με >95% άνθρακα, για να είναι δυνατή η εκμετάλλευση αυτών των αποθέσεων. Τα ενδεικτικά αποθέματα γραφίτη είναι 650.000 τόνοι και η αξία τους 20 εκατ. €.

3.5 Σημερινή Κατάσταση Παραγωγής γραφίτη

Στο Διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή γραφίτη για το έτος 2015 (10 μεγαλύτερες παραγωγί χώρες).



Διάγραμμα 3.1: Παγκόσμια Παραγωγή Γραφίτη 2015 (USGS) σε χιλιάδες τόνους

1. Κίνα

Παραγωγή: 780.000 MT

Η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός γραφίτη στον κόσμο. Το 2015, παρήγαγε 780.000 MT γραφίτη, και την ίδια περίπου ποσότητα το 2014. Σύμφωνα με το αμερικανικό Γεωλογικό Ινστιτούτο (USGS), η παραγωγή της Κίνας αντιπροσώπευε το 66 % της παγκόσμιας παραγωγής γραφίτη το 2015, ενώ η ίδια χώρα κατανάλωσε το 35% της παγκόσμιας παραγωγής.

Παρά τον ασφυκτικό κλοιό της Κίνας στην αγορά γραφίτη, δεν αναμένεται η κυριαρχία της να συνεχιστεί για πάντα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα τελευταία χρόνια η χώρα έχει κάνει μια προσπάθεια εξορθολογισμού της παραγωγής γραφίτη, θέτοντας εκτός παραγωγής τις περισσότερο ρυπογόνες βιομηχανίες και ορυχεία.

2. Ινδία

Παραγωγή: 170.000 MT

Από τα συνολικά κοιτάσματα γραφίτη που είναι διαθέσιμα στην Ινδία, εκείνα της περιοχής Αρουνάτσαλ Πραντές αντιπροσωπεύουν το 43%. Ακολουθούνται από τις περιοχές Τζαμού και Κασμίρ (37%), Τζαρκάντ (6%), Ταμίλ Ναντού (5%) και Odisha (3%). Ωστόσο, από την άποψη των αποθεμάτων, η περιοχή Ταμίλ Ναντού κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο, περίπου 37%, ακολουθούμενη από τις Τζαρκάντ (30%) και Odisha (29%).

Στην Ινδία παρήχθησαν πολύ μικρότερες ποσότητες γραφίτη σε σχέση με την Κίνα το 2015, αλλά εξακολουθεί να είναι η δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγός γραφίτη στον κόσμο. Η συνολική παραγωγή του 2015 ανήλθε σε 170.000 MT (ίδια ποσότητα με το 2014).

3. Βραζιλία

Παραγωγή: 80.000 MT

Η Βραζιλία είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός γραφίτη στον κόσμο με 80.000 MT παραγωγής το 2015, ωστόσο παραμένει σημαντικά πίσω από την Ινδία, καθώς και την Κίνα. Όπως και για τις δύο αυτές χώρες, το 2015 η παραγωγή γραφίτη της Βραζιλίας παρέμεινε σταθερή σε σχέση με το 2014.

Λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για τη βιομηχανία γραφίτη της Βραζιλίας, ωστόσο οι κορυφαίες εταιρείες είναι ιδιωτικές (Extrativa Metalquimica και Nacional de Grafite).

4. Τουρκία

Παραγωγή: 32.000 MT

Η Τουρκία είδε μια μικρή αύξηση της παραγωγής γραφίτη μεταξύ των ετών 2014-2015, με την ποσότητα να αυξάνεται από 29.000 MT σε 32.000 MT. Γενικά η εν λόγω χώρα παράγει χαμηλής ποιότητας άμορφο γραφίτη.

5. Καναδάς

Παραγωγή: 30.000 MT

Η παραγωγή γραφίτη του Καναδά ήταν σταθερή κατά τα έτη 2014-2015 ανερχόμενη σε 30.000 ΜΤ/έτος.

6. Βόρεια Κορέα

Παραγωγή: 30.000 ΜΤ

Η παραγωγή γραφίτη της Β. Κορέας ήταν σταθερή κατά τα έτη 2014-2015 ανερχόμενη σε 30.000 ΜΤ/έτος (ίση ακριβώς με εκείνη του Καναδά)

7. Μεξικό

Παραγωγή: 22.000 ΜΤ

Η παραγωγή γραφίτη του Μεξικού ήταν σταθερή κατά τα έτη 2014-2015 ανερχόμενη σε 22.000 ΜΤ/έτος.

8. Ρωσία

Παραγωγή: 15.000 ΜΤ

Το 2015, η παραγωγή γραφίτη Ρωσίας ανήλθε σε 15.000 ΜΤ, ίδια ακριβώς με το 2014, αλλά αυξημένη σε σχέση με προηγούμενα έτη, καθώς το 2012, η χώρα είχε αντιμετωπίσει έλλειψη γραφίτη.

9. Νορβηγία

Παραγωγή: 8.000 ΜΤ

Η παραγωγή γραφίτη της Νορβηγίας ήταν σταθερή κατά τα έτη 2014-2015, ανερχόμενη σε 8.000 ΜΤ/έτος. Όλα κοιτάσματα γραφίτη στη χώρα αφορούν σε νυφώδη γραφίτη, και είναι γενικά μικρής περιεκτικότητας.

10. Ζιμπάμπουε

Παραγωγή: 7.000 ΜΤ

Τέλος, στην Ζιμπάμπουε παρήχθησαν 7.000 ΜΤ γραφίτη το 2015, ίδια ποσότητα με το 2014.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

4.1 Προέλευση του γραφίτη

Ο γραφίτης είναι ένα από τα κύρια αντιπροσωπευτικά ορυκτά που σχηματίστηκαν από την αντικατάσταση στοιχείων διαφόρων πετρωμάτων. Είναι γεωγραφικά ευρέως διαδεδομένο ορυκτό. Γεωλογικά περιορίζεται σε περιοχές όπου απαντώνται παλαιά πετρώματα, όπως Προκάμβριας και Κάτω Παλαιοζωϊκής ηλικίας. Παρατηρείται σε ανεξάρτητους νυφώδεις κρυστάλλους, σε φλεβώδη μορφή και σε νεώτερα πετρώματα σε άμορφη. Παρά την μεγάλη του εξάπλωση σε λίγες σχετικά περιπτώσεις εμφανίζεται σε τέτοια μεγέθη που να καθίστανται εκμεταλλεύσιμα.

Η συνεχής μεταμόρφωση ανθρακούχων στρωμάτων θεωρείται τρόπος σχηματισμού μερικών κοιτασμάτων άμορφου γραφίτη. Κλασικό παράδειγμα τέτοιας προέλευσης είναι οι γραφίτες στη Σονόρα του Μεξικού. Μερικά ακανόνιστα στρώματα συμπαγούς γραφίτη εξαπλώνονται ενδιάμεσα Τριαδικών ψαμμιτών με πιθανή παρουσία στην ευρύτερη περιοχή ανθρακίτη. Είναι ευρέως διαδεδομένη η αντίληψη ότι ο γραφίτης σχηματίστηκε από την εν θερμώ δράση εκρηξιγενών παρεισφύσεων σε στρώματα άνθρακα κατά το διάστημα του Τριαδικού. Ο γραφίτης αυτής της προέλευσης είναι πάντα κρυσταλλοκρυσταλλικός και γαιώδους μορφής με συνήθεις περιεκτικότητες σε C περί το 85%. Μερικά κοιτάσματα άμορφου γραφίτη παρουσιάζουν μερική κρυσταλλοποίηση.

Η γένεση των φλεβοειδών κοιτασμάτων είναι λιγότερο γνωστή και πολλές θεωρίες για τον σχηματισμό τους έχουν διατυπωθεί. Η περισσότερη προσοχή έχει στραφεί στα κοιτάσματα της Σρι Λάνκα. Οι θεωρίες επικεντρώνονται σε δύο γενικές διεργασίες, αυτή της πυρόλυσης των αερίων ανθρακικών συστατικών και αυτή της κατακρήμνισης από το υγρό διάλυμα άνθρακα όπως στο σιδηρούχο ή στο γρανιτικό μάγμα. Η πρώτη θεωρία φαίνεται ως επικρατέστερη για την δημιουργία πολλών κοιτασμάτων. Από έρευνες και παρατηρήσεις της μακροδομής των γραφιτών της Σρι Λάνκα, φαίνεται η συγγένεια τους με τις δομές του πυρολυτικού γραφίτη. Η παρουσία ξεχωριστού κρυστάλλου νυφώδους γραφίτη εξηγείται με αντικατάσταση παλαιών πετρωμάτων σε μεγάλο βαθμό τοπικής μεταμόρφωσης. Περιορίζεται όμως η δυνατότητα εξήγησης σε περιοχές που υπάρχουν πετρώματα όπως γνεύσιοι, σχιστόλιθοι, χαλαζίτες και μάρμαρα.

Η θεωρία γένεσης των κρυστάλλων νυφώδους γραφίτη περιορίζεται γιατί η δομή του μητρικού πετρώματος είναι υποθετική. Η αρχική σύνθεση και δομή καταστρέφονται από διατμητικές τάσεις και την υψηλή θερμοκρασία που επικρατεί κατά το στάδιο της μεταμόρφωσης. Οι κρύσταλλοι γραφίτη προσανατολίζονται χαρακτηριστικά παράλληλα με την διεύθυνση των διατμητικών τάσεων. Η παράλληλη ορυκτολογική δομή είναι χαρακτηριστική για τους σχιστόλιθους και τους γενέσιους.

Ο γραφίτης σχηματοποιείται σε ζώνες με την παρούσα δομή του υλικού μόλις ταξινομηθεί, διαφορετικά δε, μέσω του μητρικού πετρώματος. Δεν μπορεί πάντως ένα απλό μοντέλο γένεσης να επεκταθεί σε πάρα πολλούς τύπους. Σε πολλούς γραφιτούχους σχιστόλιθους παρατηρείται μια πηγματική "τάφος" με αυξημένη συγκέντρωση γραφιτικών κρυστάλλων νυφώδους μορφής. Η δημιουργία φλεβοειδών γραφιτών μπορεί να επεξηγηθεί με μία μετακίνηση υλικού υπό μορφή πούδρας ή τεμαχιδίων προς μία κατεύθυνση. Οι Μετεωρίτες συχνά περιέχουν γραφίτη και οι υποστηρικτές της ανόργανης προέλευσης του γραφίτη χρησιμοποιούν αυτό ως παράδειγμα για να υποστηρίξουν την θεωρία τους.

4.2 Ορυκτολογία των γραφιτικών κοιτασμάτων

Τα κοιτάσματα γραφίτη απαντώνται στους παρακάτω γενικούς ορυκτολογικούς τύπους: Πρώτος ορυκτολογικός τύπος είναι αυτός που σχηματίζεται σε παλαιά πετρώματα του Προκάμβριου και Κάτω Παλαιοζωϊκού που κάτω από συνεχείς κύκλους άσκησης δυνάμεων δημιουργείται μια επανακρυστάλλωση των μητρικών πετρωμάτων που είναι γενέσιοι, χαλαζίτες, σχιστόλιθοι και μάρμαρα. Σ' αυτές τις περιπτώσεις παρατηρούνται και εμφανίσεις βιοτίτη και μοσχοβίτη. Κοιτάσματα αυτού του τύπου απαντώνται σε μεγάλη κλίμακα στην Μαδαγασκάρη. Ο δεύτερος τύπος είναι αυτός που προήλθε από πνευματολυτική δράση και σχηματίσθηκε σε μια πηγματητική "τάφος".

Το περιβάλλον τέτοιων κοιτασμάτων χαρακτηρίζεται από οξειδωτική φύση και είναι γρανιτικής σύστασης και ανώμαλης δομής. Το ορυκτό συνήθως χαρακτηρίζεται από αφθονία χαλαζία και μπορεί επίσης να παρουσιάζει μια ποικιλία στοιχείων και ορυκτών όπως αργιλοपुरιτικά, μαρμαρυγίες, γρανίτες, τουρμαλίνη, απατίτη, ανθρακίτη, γραφίτη και φθορίτη. Οι "τάφοι" δημιουργίας του ορυκτού, που κατ' ουσία είναι μια ορυκτολογική φλέβα, πολλές φορές παρουσιάζουν την διαδικασία σχηματισμού της,

με τις έγκλειστες φάσεις, της διαδικασίας κρυστάλλωσής τους από το μάγμα. Πολλές φάσεις δεν έχουν ολοκληρωθεί και το πάγωμά τους βοηθάει στην εξήγηση της ορυκτογένεσής τους. Χαρακτηριστικά κοιτάσματα της κατηγορίας αυτής απαντώνται στη Σρι Λάνκα.

Η τρίτη κατηγορία είναι αυτή που προήλθε από την μεταμόρφωση με θερμική επαφή των στρωμάτων άνθρακα παράγοντας ανθρακίτες και γραφίτες. Κατά την διαδικασία αυτή σχηματίζονται υλικά άριστου κόκκου όπως μαρμαρυγίας, τουρμαλίνης, μαγνητίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο και γραφίτης. Επίσης παρατηρούνται και άλλα υλικά που μπορεί να περιέχονται στο μητρικό ανθρακικό πέτρωμα. Χαρακτηριστικά κοιτάσματα αυτού του τύπου απαντώνται στη Σονόρα του Μεξικού.

Σε όλους τους τύπους τα ορυκτά σχηματίζονται λόγω δευτερογενών διεργασιών κάτω από ειδικές συνθήκες περιβάλλοντος, πίεσης και θερμοκρασίας, υπό την επίδραση του κυκλοφορούντος ύδατος. Χαρακτηριστικά τέτοιων δράσεων είναι οι σχηματισμοί οξειδίων του σιδήρου, θειούχων ενώσεων και γύψου. Τα χαρακτηριστικά τους διαφέρουν λόγω διαφορετικών συνθηκών σχηματισμού τους. Αυτό παρατηρείται ειδικά σε υλικά που έχουν προέλθει από δυναμική ή τοπική μεταμόρφωση. Ως αποτέλεσμα των ισχυρών πιέσεων που έχουν ασκηθεί κατά την διάρκεια σχηματισμού των ορυκτών, αυτά παρουσιάζουν ανώμαλες οπτικές ιδιότητες κάτω από δισταυρωμένα Nicols. Για παράδειγμα οι κόκκοι του χαλαζία που περιέχεται σε υλικά που δημιουργήθηκαν όπως παραπάνω δεν απαλείφονται ομοιόμορφα. Αντ' αυτού, αν περιστραφεί το μικροσκόπιο μια μαύρη σκιά σαρώνει κάθετα τον κρύσταλλο γιατί η απαλοιφή διαφέρει σε διάφορα σημεία. Ο χαλαζίας που σχηματίζεται στον δεύτερο τύπο των ορυκτών, όπως περιγράφεται παραπάνω, παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό τύπο που είναι γνωστός ως γραφιτική σύμφυση. [41 - 45]

4.3 Κατ' αρχήν αξιολόγηση γραφιτικού κοιτάσματος

Για την πρώτη εκτίμηση ενός γραφιτικού κοιτάσματος μετά την γεωλογική μελέτη, αυτό που ενδείκνυται είναι να ληφθεί δείγμα, να λειοτριβηθεί και να γίνει ένας κατ' αρχήν διαχωρισμός με βάρεια ενδιάμεσα υγρά. Κατόπιν μπορεί να γίνει μία καύση στους 800⁰ C για να καεί ο γραφιτικός άνθρακας και να ληφθεί η τέφρα. Από την ανάλυση αυτής είναι δυνατό να ληφθεί κάποια ένδειξη σχετικά με το γραφιτικό κοίτασμα, η οποία ωστόσο, μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένες εκτιμήσεις. Επίσης,

πρέπει να καθαρισθεί το επιπλέον υλικό των βαρέων υγρών και να εξετασθεί στο μικροσκόπιο. Θεωρείται απαραίτητη η ύπαρξη δεδομένων άλλων γραφитών ώστε να γίνει αντιπαραβολή των παρατηρήσεων ούτως ώστε να υπάρξει η πρώτη προσέγγιση.

Παρατίθεται παρακάτω ο **Πίνακας 4.1**, που παρουσιάζει μια ενδεικτική χημική ανάλυση χαρακτηριστικών γραφитών με παρόμοιο βαθμό καθαρότητας για να υπάρξει μία ένδειξη κατάταξης νέων κοιτασμάτων που μπορεί να εξετασθούν και να αναλυθούν βοηθούμενοι από μια πετρογραφική εξέταση που είναι πολύ σημαντική για προσδιορισμό του τύπου του γραφίτη.

Πίνακας 4.1: Ανάλυση χαρακτηριστικών τύπων γραφитών από σημαντικές χώρες παραγωγής* (Πηγή USGS)

Σύνθεση	Σρι Λάνκα "90%" (max)	Μαδαγασκάρη "86%" (max)	Κορέα "83%" (max)	Μεξικό "82%" (max)
SiO ₂	57,50	46,26	52,05	50,85
Al ₂ O ₃	6,54	33,16	32,11	29,42
Fe ₂ O ₃	25,07	16,73	4,92	11,74
MgO	1,09	1,46	1,96	0,48
CaO (SrO)	4,63	0,22	1,64	0,73
Na ₂ O	0,41	0,08	0,68	0,60
K ₂ O	0,68	0,95	5,05	4,78
CO ₂	παρουσία	απουσία	απουσία	απουσία
TiO ₂	0,41	0,80	1,58	1,27
P ₂ O ₅	0,09	0,17	0,06	0,06
SO ₂	0,41	ίχνη		ίχνη
F	0,05		απουσία	
S (FeS ₂)	4,22			
MnO	0,16	0,38	0,04	0,05
BaO	0,06		0,10	0,06

*Οι αναλύσεις αφορούν υλικά παρόμοιου βαθμού καθαρότητας.

Ο γραφίτης της Σρι Λάνκα "90%" περιέχει επίσης 0,13 % Cu, ίχνη Pb, 0,014 % Zu, 0,016 Ni, 0,011 % Co, ίχνη Zr και As 0,07 Cr και καθώς Se και Te.

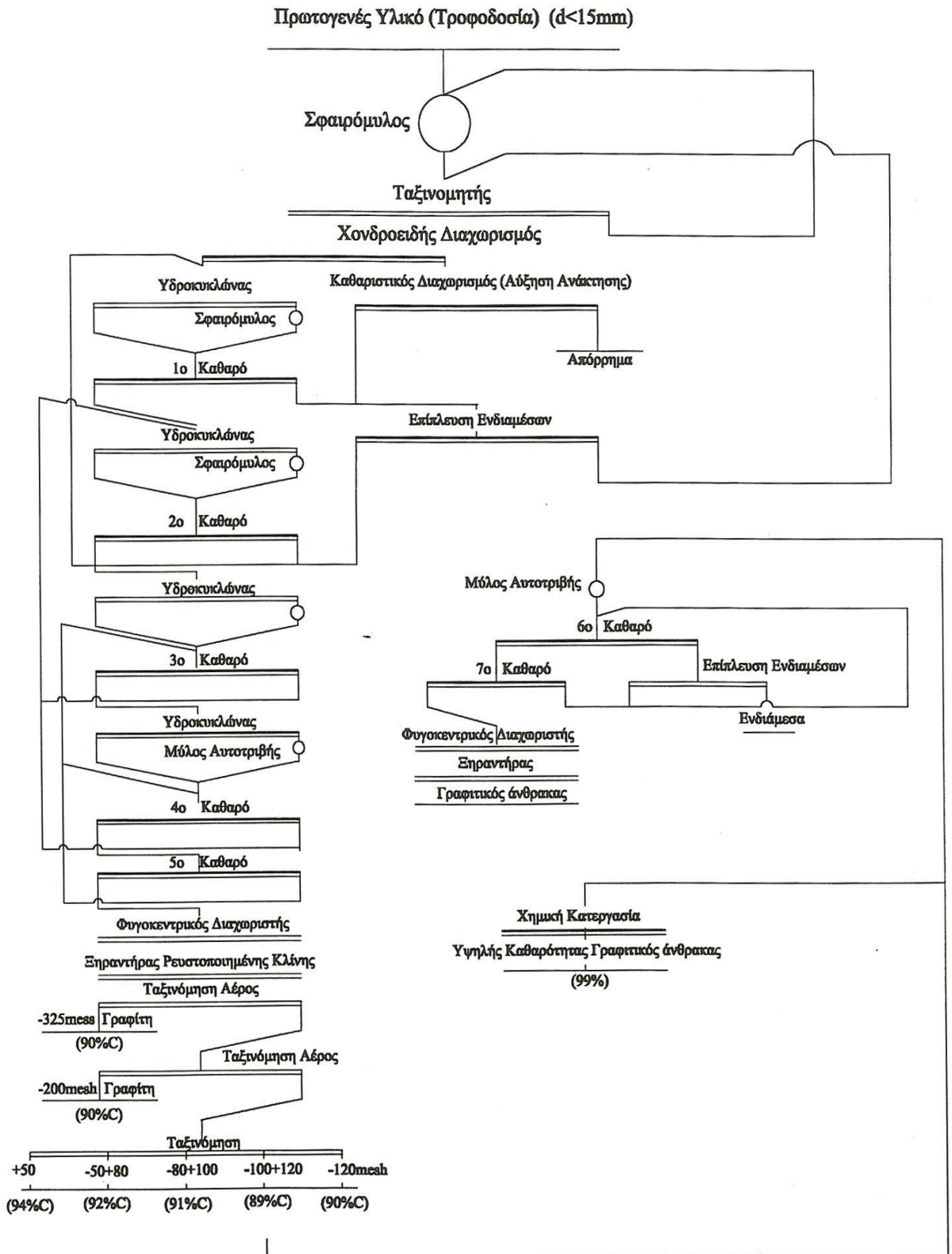
4.4 Μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής και αξιοποίησης του γραφίτη

Όλα τα κοιτάσματα γραφίτη που έχουν εντοπισθεί περιέχουν διάφορες προσμίξεις που δημιουργούν προβλήματα στη χρήση του γραφίτη. Προς τούτο απαιτείται καθαρισμός του υλικού που επιτυγχάνεται με θραύση και εμπλουτισμό. Η θραύση πρέπει να γίνει μέχρι τέτοιο βαθμό ώστε να αποδεσμεύσει το υλικό αλλά να μην του

καταστρέψει τον κόκκο.

Ο γραφίτης ως υδρόφοβο υλικό από τη φύση του, ήταν το πρώτο ιστορικά υλικό που διαχωρίστηκε με επίπλευση από τους αδελφούς Ressel το 1880 [98]. Παρά την φυσική του επιπλευσιμότητα ο διαχωρισμός από αργιλούχες ενώσεις, χαλαζία, μαρμαρυγία και μάρμαρο είναι αρκετά δύσχερης γι' αυτό βοηθάται με πρόθεση μικρής ποσότητας κηροζίνης και με πευκέλαιο σαν αφριστικό. Ο διαχωρισμός ευνοείται για τιμές του pH μεταξύ 7,5-8,5 κάτι που επιτυγχάνεται με πρόσθεση καυστικής σόδας. Επειδή προσκολλάται και δημιουργεί ένα εξωτερικό στρώμα στα άλλα υλικά είναι πολλές φορές δύσκολος ο διαχωρισμός του, διότι τα καθιστά και αυτά επιπλεύσιμα. Η παρεμβολή του μαρμαρυγία στους κόκκους του γραφίτη είναι ισχυρή και δύσκολα επιτυγχάνεται καθαρότητα προϊόντος πάνω από 95% με την επίπλευση [99]. Για να παραχθούν προϊόντα υψηλότερης καθαρότητας απαιτείται χημική κατεργασία για απομάκρυνση ανεπιθύμητων υλικών στο συμπύκνωμα C. Η επίπλευση στήλης έχει στην πράξη αποδειχθεί ως η πλέον αποδοτική σε βιομηχανική κλίμακα [100]. Ο κρυπτοκρυσταλλικός γραφίτης, για τις χρήσεις που προορίζεται συνήθως, δεν χρειάζεται διαχωρισμό πέραν μιας θραύσης στα -200 μέχρι +325 mesh και προωθείται στην αγορά.

Μία τυπική διάταξη εμπλουτισμού γραφίτη που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα στην Κίνα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.1. Το συμπύκνωμα γραφίτη αφυδατώνεται σε μια οριζόντια φυγοκέντρηση και μετά ξηραίνεται σε ξηραντήρα [101]. Η ταξινόμηση γίνεται είτε με κόσκινα είτε σε κυκλώνα [102]. Τα αντιδραστήρια επίπλευσης είναι, η κηροζίνη ως συλλέκτης, το πευκέλαιο και το πετρέλαιο ως αφριστικά και η υδράσβεστος ως ενδιάμεσος ρυθμιστής του pH. Στον Καναδά που υπάρχει μία έξαρση στην ανάπτυξη ορυχείων γραφίτη, χρησιμοποιείται ως επιπλευστικό το μεθύλιο-ισοβουτύλιο [103].



Διάγραμμα 4.1: Εποπτικό διάγραμμα της επεξεργασίας στο ορυχείο γραφίτη Νασού της Κίνας

4.5 Συνθετικός γραφίτης

Η ανάπτυξη της Χημικής τεχνολογίας καθώς και της ζήτησης συνθετικών υλικών τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους, ανέπτυξαν ραγδαία την παραγωγή νέων προϊόντων χαμηλού κόστους, βάρους, όγκου και υψηλών μηχανικών χαρακτηριστικών. Στον τομέα αυτό περιλαμβάνεται και η παραγωγή τεχνητού γραφίτη που έχει σχεδόν τις ίδιες χρήσεις με τον φυσικό. Στον Πίνακα 4.2 φαίνεται η πορεία των εισαγωγών στις Η.Π.Α του φυσικού και τεχνητού γραφίτη [104].

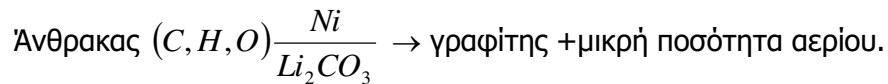
Πίνακας 4.2: Εισαγωγή γραφίτη στις Η.Π.Α. (Πηγή USGS)

Χώρα Εισαγωγής	Σύνολα	
	Ποσότητα (τόνοι)	Αξία (χιλιάδες)
2012:		
Αυστρία	15	\$25
Βραζιλία	3.380	7.690
Καναδάς	12.000	17.800
Κίνα	18.600	27.700
Γερμανία	178	912
Ινδία	(3)	3
Ιαπωνία	674	4.120
Μαδαγασκάρη	1.450	1.750
Μεξικό	19.700	6.820
Σρι Λάνκα	526	1.030
Ηνωμένο Βασίλειο	92	438
Άλλες	31	108
Σύνολα	56.700	68.400
2013:		
Αυστρία	16	44
Βραζιλία	4.490	9.900
Καναδάς	10.500	14.300
Κίνα	20.500	27.800
Γερμανία	173	959
Ινδία	(3)	17
Ιαπωνία	747	5.100
Μαδαγασκάρη	2.450	2.450
Μεξικό	21.200	7.940
Σρι Λάνκα	524	901
Ηνωμένο Βασίλειο	38	256
Άλλες	716	802
Σύνολα	61.300	70.500

Η ζήτηση της αεροπορικής βιομηχανίας έδωσε μεγάλη ώθηση σε συνθετικά υλικά που ξεκινώντας με τις ίνες βορίου, το 1960, σήμερα έχουν εκτοπίσει άλλα παραδοσιακά υλικά με ικανοποιητικό τρόπο, επιτυγχάνοντας υψηλές μηχανικές αντοχές. Η δυνατότητα παραγωγής συνθετικού γραφίτη αύξησε την ζήτηση του ανθρακίτη για

να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη. Ο συνθετικός γραφίτης παρουσιάζεται στην αγορά στα μέσα της δεκαετίας του 1960 και αυξάνει την πώληση του ανθρακίτη ως παραπροϊόν του άνθρακα για να εκτοπίσει σε μεγάλο βαθμό τις ίνες βορίου [105, 106].

Η δημιουργία συνθετικού γραφίτη από βιτουμενούχο άνθρακα με καταλύτη Li_2CO_3 1% και Ni 2% σε αυτόκλειστα μπορεί να βοηθήσει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση του φυσικού γραφίτη. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού του άνθρακα σε γραφίτη αυξάνει απότομα από πίεση 0,5 σε 1 kbar και μετά το 1 kbar μειώνεται [107]. Αυτό δηλώνει ότι ο φυσικός γραφίτης δεν μπορεί να σχηματίσθηκε σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της διαγένεσης. Μια στοιχειώδης χημική αποτύπωση της παραγωγής τεχνητού γραφίτη από C είναι η κάτωθι:



Η βελτίωση των ιδιοτήτων γραφίτη είναι συνεχής [108]. Η αντοχή σε εφελκυσμό των εμπορικών συνθετικών γραφιτών κυμαίνεται προ εικοσαετίας από 225×10^{-3} psi μέχρι 78×10^{-6} psi [109]. Σήμερα η αντοχή των ινών γραφίτη φθάνει τα 700 Ksi, με ακαμψία από 10 μέχρι 70 Msi και μέτρο ελαστικότητας 120 Msi.

Παραγωγή συνθετικού γραφίτη γίνεται σε όλες τις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες και κύρια στις Η.Π.Α. και την Ιαπωνία που δεν παράγουν φυσικό γραφίτη αλλά και στο Μεξικό και στην Ινδία [110]. Μία τυπική χημική σύσταση ενός συνθετικού γραφίτη είναι αυτή που παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.3**.

Πίνακας 4.3: Τυπική χημική σύσταση σταθερών προϊόντων συνθετικού γραφίτη

Στοιχεία	%	Στοιχεία	%
Άνθρακας	99,45	Μαγγάνιο	0,001
Σίδηρος	0,20	Στράνδιο	0,001
Ασβέστιο	0,07	Νικέλιο	0,001
Πυρίτιο	0,05	Κοβάλτιο	0,001
Θείο	0,05	Βάριο	ίχνη*
Αλουμίνιο	0,02	Βόριο	ίχνη*
Μαγνήσιο	0,004	Μόλυβδος	ίχνη*
Χρώμιο	0,004	Κασσίτερος	ίχνη*
Νάτριο	0,002	Χαλκός	ίχνη*
Κάλιο	0,002	Ζιρκόνιο	ίχνη*
Βανάδιο	0,002	Μολυβδαίνιο	ίχνη*

*ίχνη - κάτω του 0,001%

Η παραγωγή συνθετικού γραφίτη συνήθως συνοδεύεται από την παραγωγή και άλλων υλικών ως παραπροϊόντων [111, 112].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ

Ο γραφίτης είναι ένα υλικό που ελάχιστα ακούγεται σε σχέση με την ευρεία του χρήση σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς. Στο πλατύ κοινό ίσως θεωρείται υλικό που χρησιμοποιείται μόνο στις γραφίδες, εφαρμογή πολύ μικρή σε σχέση με το σύνολο των εφαρμογών του γραφίτη [113]. Πολλά βιομηχανικά προϊόντα δεν θα υπήρχαν ή θα ήταν λιγότερο αποτελεσματικά χωρίς γραφίτη. Υλικά και προϊόντα που περιέχουν γραφίτη είναι τα αεροναυπηγικά προϊόντα, τα οχήματα, οι συσσωρευτές, οι υπολογιστές, τα μη σιδηρούχα μέταλλα, ο σίδηρος, ο χάλυβας, οι τηλεοράσεις κ.ά. [114], [115]. Προϊόντα, όπου έχει χρησιμοποιηθεί γραφίτης για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση π.χ. κράνη, οροφές οχημάτων, αθλητικά είδη (ρακέτες, κ.λ.π.).

Όπως έχει αναφερθεί υπάρχουν τέσσερις τύποι γραφίτη, οι τρεις φυσικοί και ο συνθετικός. Οι πρώτοι, ως γνωστόν, είναι ο νυφώδης, ο φλεβώδης, και ο μικροκρυσταλλικός ή άμορφος. Η ζήτηση της αγοράς δημιουργεί συνεχώς νέες ποιότητες και χαρακτηριστικά προϊόντος με αποτέλεσμα παραδοσιακές χρήσεις να μειώνονται ενώ νέες να παρουσιάζονται στο προσκήνιο. Έτσι για παράδειγμα, ενώ η κατανάλωση σε χωνευτήρια καμίνων έχει μειωθεί, ταυτόχρονα παρουσιάζεται ραγδαία αύξηση για τους συσσωρευτές λιθίου (Li).

Στο παρόν Κεφάλαιο, γίνεται παρουσίαση χρήσεων κατά είδος προϊόντος π.χ. νυφώδης, άμορφος κ.λ.π. [116, 117]. Παρουσιάζεται η χρήση όλων των τύπων του φυσικού γραφίτη (άμορφος, φυλλώδης, κρυσταλλικός – νυφώδης) καθώς και του συνθετικού γραφίτη. Επιπλέον, καταγράφονται εφαρμογές σε συγκεκριμένες βιομηχανικές χρήσεις.

5.1. Χρήσεις Κρυσταλλικού γραφίτη (άμορφου)

Οι κύριοι προμηθευτές τέτοιου τύπου υλικού είναι η Κίνα, η Κορέα και το Μεξικό. Το υλικό αυτού του τύπου εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο άνθρακα στις αναπτυσσόμενες χώρες αλλά χρησιμοποιείται και σε πυρίμαχες εφαρμογές στην Ευρώπη, την Αμερική και την Άπω Ανατολή. Στην Κίνα εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο άνθρακα λόγω της χαμηλής του τιμής και της εύκολης εύρεσής του. Άλλες χρήσεις όπως εξαρτήματα άνθρακα, επενδύσεις, υλικά τριβής, λιπαντικά, γραφίδες κ.λ.π. είναι συνήθειες. Η βελτίωση των διαδικασιών στην Χαλυβουργία και την Χαλυβοποίηση

δημιούργησε την ανάγκη αντικατάστασης του άμορφου γραφίτη από υψηλότερης καθαρότητας συνθετικό ή από άνθρακες τύπου κώκ [118]. Υψηλή περιεκτικότητα τέφρας και πτητικών στον άμορφο γραφίτη δημιουργεί προβλήματα σε κύριες εφαρμογές του σιδήρου.

Σταθερές αγορές όπως τα πλαστικά πυρίμαχα επικεντρώνονται τώρα σε υψηλής καθαρότητας μικροκρυσταλλικά υλικά. Αν και χρησιμοποιούνται γραφίτες με περιεκτικότητα σε άνθρακα 65-75%, η τάση είναι να χρησιμοποιηθούν υλικά μικροκρυσταλλικά με περιεκτικότητα σε C από 80-90%. Η βιομηχανία πυρίμαχων χρησιμοποιεί όλο και μικρότερες ποσότητες άμορφου γραφίτη στα νέα της προϊόντα με αποτέλεσμα οι τιμές του γραφίτη να συμπιέζονται προς τα κάτω.

5.2. Χρήσεις Κρυσταλλικού φυλλώδη γραφίτη

Επειδή η Σρι Λάνκα είναι η παραγωγός χώρα τέτοιου γραφίτη, η αγορά εξαρτάται από αυτήν. Το μεγάλο ορυχείο Καχάταγκάχα, που ήταν και εξαγωγικό, έχει κλείσει και αναζητεί χρηματοδότη, το δε άλλο το Μπογκάλα επιμερίζει την παραγωγή χωρίς να μπορεί να εξυπηρετήσει, αυξάνοντας δυσανάλογα και τις τιμές. Πάντως αγορές όπως συσσωρευτές και λιπαντικά για τον τύπο αυτό του γραφίτη φαίνεται δύσκολο να επανακτηθούν στο μέλλον.

5.3. Χρήσεις Κρυσταλλικού νιφώδη γραφίτη

Η αγορά του κρυσταλλικού γραφίτη είναι μια από τις πλέον ευαίσθητες αγορές. Οι τιμές εξακολουθούν να συμπιέζονται λόγω του ισχυρού ανταγωνισμού [119 - 126]. Οι τιμές, λόγω της δυναμικής εισόδου στην αγορά της Κίνας, έχουν μειωθεί με αποτέλεσμα να ακλουθούν και οι άλλες παραγωγές χώρες που είναι κύρια, όπως αναφέρθηκε η Βραζιλία, ο Καναδάς, η Ινδία, η Μαδαγασκάρη, το Μεξικό, η Νορβηγία και η Ζιμπάμπουε. Ο Καναδάς κερδίζει έδαφος στις αγορές που παραδοσιακά τροφοδοτούσε η Κίνα και η Μαδαγασκάρη.

Το ορυχείο Ανκούάμπε της Μοζαμβίκης μπήκε στην αγορά παίρνοντας μεγάλο κομμάτι με προϊόντα υψηλής καθαρότητας (98-99% C), και κύρια απευθύνεται στις χρήσεις συσσωρευτών, καμίνων, χωνευτηρίων, πυριμάχων και φύλλων γραφίτη. Υπάρχουν και άλλα ορυχεία που φημολογείται ότι θα μπουν σύντομα στην παραγωγή και στην αγορά. Αυτά βρίσκονται στον Καναδά, στην Σουηδία, στην Τανζανία και στο Βιετνάμ.

Οι χώρες της πρώην ΕΣΣΔ παράγουν νυφώδη κρυσταλλικό γραφίτη αλλά υπάρχει δυστοκία στις διεθνείς αγορές. Η αγορά του τύπου αυτού του γραφίτη είναι οι συσσωρευτές, χωνευτήρια, περιβλήματα, επενδύσεις, υλικά τριβής, φύλλα γραφίτη, λιπαντικά, γραφίδες, πούδρες, πυρίμαχα τούβλα και περιτυλίγματα. Τα υλικά κυμαίνονται σε περιεκτικότητες άνθρακα 80-99% και σε μέγεθος σωματιδίων από 600-10 μ.

Ανάλογες με το μέγεθος και το ποσοστό άνθρακα στο υλικό είναι και οι χρήσεις. Η αγορά ζητάει συνεχώς υψηλότερης καθαρότητας υλικά. Η τάση αυτή διαμορφώνεται και από τα ορυχεία, προκειμένου να επιτύχουν υψηλότερη τιμή προϊόντος και δημιουργούν καθαρότερα προϊόντα. Οι βιομηχανικοί χρήστες του υλικού επιζητούν καθαρότερα υλικά αλλά και με όσο το δυνατόν λιγότερη διακύμανση στην περιεκτικότητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η βιομηχανία πυρίμαχων τούβλων όπου κάποτε χρησιμοποιούσε κρυσταλλικό γραφίτη με περιεκτικότητα σε C 85-90% και τώρα 92-98%. Αυτή η τάση είναι γενική με εξαίρεση τα μεταλλουργικά χωνευτήρια όπου απαιτείται μία περιεκτικότητα τέφρας και δεν είναι ευεργετική η χρησιμοποίηση υψηλότερης καθαρότητας υλικού. Παρά την αυξανόμενη καθαρότητα των προϊόντων οι τιμές δεν έχουν ανάλογη πορεία και αυτό κύρια γιατί αλλάζει ο χάρτης της αγοράς.

Νέες χρήσεις, μείωση της ποσότητας σε παραδοσιακές χρήσεις, δημιουργούν τόσους αστάθμητους παράγοντες που οι τιμές παραμένουν χαμηλές. Στον τομέα αυτό έχει παίξει σημαντικό ρόλο η βιομηχανία πυρίμαχων όπου παλαιότερα τα τούβλα είχαν μια αντοχή 1000-1500 κύκλων θέρμανσης ενώ σήμερα 5.000-8.000 κύκλων. Τελευταία όμως η αγορά του κρυσταλλικού γραφίτη αλλάζει και ως στοιχείο προσδιορισμού δεν είναι πλέον μόνο η καθαρότητα αλλά και το ποσοστό κρυστάλλων. Έτσι έχει παρατηρηθεί μικρή ανάκαμψη που εκτιμάται ότι θα αλλάξει απότομα αφού η Κίνα θα αναγκαστεί να αυξήσει τις τιμές λόγω εγχώριας δικής της ζήτησης, κάτι που έγινε και με τον μαγνησίτη και το τσιμέντο το 1995.

5.4. Χρήσεις Συνθετικού γραφίτη

Η αγορά αυτού του τύπου του γραφίτη είναι κύρια ως προσθετικό στην χαλυβουργία, στην χαλυβοποίηση και στους συσσωρευτές. Η ζήτηση του προϊόντος είναι σταθερή όπως και οι τιμές του. Ο γραφίτης χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτροδίων. Το δε υλικό που προκύπτει από τορνιρίσματα που παράγονται από την κατεργασία για την επίτευξη του επιθυμητού μεγέθους, πωλείται ως συνθετικός γραφίτης. Έτσι, η πορεία του

συνθετικού γραφίτη έχει άμεση συνάφεια με την βιομηχανία ηλεκτροδίων και τη βιομηχανία χάλυβα.

Η ανάκαμψη της χαλυβουργίας στις ΗΠΑ τα τελευταία χρόνια δημιούργησε μια αισιοδοξία για την αγορά του συνθετικού γραφίτη. Ωστόσο, οι κατασκευαστές ηλεκτροδίων προτιμούν τώρα πλέον να ανακυκλώνουν το υλικό για νέα χρήση στα ηλεκτρόδια πουλώντας το περί τις 3,200 \$/τόνο αντί 500-600 \$/τόνο ως σκράπ. Επίσης, μίγμα συνθετικού και φυσικού κρυσταλλικού γραφίτη χρησιμοποιείται στους απλούς συσσωρευτές, στους αλκαλικούς συσσωρευτές αλλά και στους συσσωρευτές λιθίου.

Ο πρώτος συνθετικός γραφίτης που χρησιμοποιήθηκε σε συσσωρευτές παρασκευάστηκε στην Ελβετία. Τελευταίες βελτιώσεις στην βιομηχανία συσσωρευτών, που έγιναν αρχικά στην Ιαπωνία, δημιούργησαν ζήτηση υψηλής καθαρότητας γραφιτών. Παρατηρείται ότι τα καθαρότερα γραφιτικά υλικά αυξάνουν την αγωγιμότητα και δημιουργούν υψηλής ποιότητας συσσωρευτές. Πάντως, οι νέες τάσεις της αγοράς εξακολουθούν όχι μόνο να διατηρούν την σημασία του γραφίτη αλλά και να την αυξάνουν. Φαίνεται ότι υψηλότερης καθαρότητας υλικά, μικρής διακύμανσης στην σύσταση και προσδιορισμένου μεγέθους κόκκου θα είναι αυτά που θα κερδίσουν τις νέες αγορές. [127 - 148]

Στον Πίνακα 5.1.παρουσιάζονται βασικά στατιστικά στοιχεία της αγοράς των ΗΠΑ (εισαγωγές, εξαγωγές, παραγωγή) για τα έτη 2009-2013 [149]. Στον Πίνακα 5.2. παρουσιάζονται οι τροφοδότες της αγοράς των ΗΠΑ, κατά μέσο όρο, για τα έτη 2012 και 2013. Τέλος, στον Πίνακα 5.3. παρουσιάζεται η κατανάλωση του φυσικού γραφίτη στις ΗΠΑ, ανάλογα με την τελική χρήση αυτού.

Πίνακας 5.1: Βασικά Στατιστικά Στοιχεία Αγοράς ΗΠΑ

Φυσικός		2009	2010	2011	2012	2013
Εξαγωγές:						
Ποσότητα	τόνοι	11.400	5.600	6.280	6.310	9.140
Αξία	thousands	\$21.600	\$15.200	\$14.800	\$17.400	\$16.500
Εισαγωγές - Κατανάλωση:						
Ποσότητα	τόνοι	33.100	65.400	71.800	56.700	61.300
Αξία	χιλιάδες	\$29.700	\$52.100	\$81.300	\$68.400	\$70.500
Κατανάλωση:						
Ποσότητα	τόνοι	21.700	59.800	65.500	50.400	52.200
Αξία	χιλιάδες	\$8.050	\$36.900	\$66.500	\$51.000	\$54.000
Συνθετικός:						
Παραγωγή:						
Ποσότητα	τόνοι	118.000	134.000	149.000	141.000	129.000
Αξία	χιλιάδες	\$998.000	\$1.070.000	\$1.090.000	\$946.000	\$976.000
Εξαγωγές:						
Ποσότητα	τόνοι	35.000	40.000	53.900	48.600	29.000
Αξία	χιλιάδες	\$109.000	\$136.000	\$177.000	\$170.000	\$207.000
Εισαγωγές - Κατανάλωση:						
Ποσότητα	τόνοι	33.800	44.000	79.700	122.000	59.100
Αξία	χιλιάδες	\$79.400	\$119.000	\$176.000	\$191.000	\$130.000
Κατανάλωση:						
Εισαγωγές	τόνοι	116.000	138.000	174.000	214.000	159.000
Εισαγωγές	χιλιάδες	\$969.000	\$1.050.000	\$1.080.000	\$967.000	\$899.000
World production, Natural ^e	τόνοι	746.000	1.030.000	1.180.000	1.170.000	1.110.000

Πίνακας 5.2: Εισαγωγές Γραφίτη στις ΗΠΑ ανά χώρα προέλευσης (Πηγή: USGS)

Χώρα	Ποσότητα (τόνοι)	Αξία (χιλιάδες \$)
2012:		
Αυστρία	15	\$25
Βραζιλία	3.380	7.690
Καναδάς	12.000	17.800
Κίνα	18.600	27.700
Γερμανία	178	912
Ινδία		3
Ιαπωνία	674	4.120
Μαδαγασκάρη	1.450	1.750
Μεξικό	19.700	6.820
Σρι Λάνκα	526	1.030
Ηνωμένο Βασίλειο	92	438
Άλλες	31	108
Σύνολο	56.700	68.400
2013:		
Αυστρία	16	44
Βραζιλία	4.490	9.900
Καναδάς	10.500	14.300
Κίνα	20.500	27.800
Γερμανία	173	959
Ινδία		17
Ιαπωνία	747	5.100
Μαδαγασκάρη	2.450	2.450
Μεξικό	21.200	7.940
Σρι Λάνκα	524	901
Ηνωμένο Βασίλειο	38	256
Άλλες	716	802
Σύνολο	61.300	70.500

**Πίνακας 5.3: Κατανάλωση Φυσικού Γραφίτη στις ΗΠΑ, ανάλογα με την τελική χρήση
(Πηγή: USGS)**

End use	Crystalline		Amorphous ²	
	Quantity (τόνοι)	Value (χιλιάδες)	Quantity (τόνοι)	Value (χιλιάδες)
2012:				
Brake lining	396	\$1.540	2.280	W
Carbon products	286	905	424	W
Foundries	W	W	1.130	W
Lubricants	693	2.730	W	W
Powdered metals	340	W	--	--
Refractories	22.400	25.700	W	\$9.920
Rubber	W	154	W	W
Other ⁶	9.440	16.400	W	W
Total	33.800	49.300	17.100	58.700
2013:				
Brake lining	396	1.540	W	W
Carbon products	337	1.090	583	W
Foundries	W	420	1.140	W
Lubricants	699	2.740	W	W
Powdered metals	339	(7)	--	--
Refractories	22.800	25.200	W	9.930
Rubber	W	154	W	W
Other	9.300	17.400	W	W
Total	34.100	48.600	16.800	58.500

W: Δεν δημοσιοποιούνται για λόγους βιομηχανικής ιδιοκτησίας

5.5. Προϊόντα που παρασκευάζονται με την συμμετοχή γραφίτη

5.5.1. Κάμινοι χωνευτηρίου (CRUCIBLES): Οι γραφιτούχοι αυτοί κάμινοι χρησιμοποιούνται για τήξη χαλύβων, μη σιδηρούχων μετάλλων και πολυτίμων μετάλλων. Οι γραφίτης μαζί με άλλα δύστηκτα υλικά (αργιλούχα) χρησιμοποιείται στη κατασκευή τέτοιων καμίνων για να προστατευθεί το τηκόμενο υλικό, που απαιτείται να έχει κάποιες ιδιότητες και κύρια από υπερβολική διάβρωση. Η καλή συμπεριφορά του γραφίτη σε απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας είναι η σημαντικότερη ιδιότητα που οδηγεί στην χρήση του για την κατασκευή των καμίνων αυτών καθώς και η αντοχή του.

Για την περιεκτικότητα του γραφίτη στο υλικό κατασκευής της καμίνου δεν υπάρχουν κάποιοι οδηγοί αλλά κύρια αυτή καθορίζεται από την εμπειρία των κατασκευαστών. Τα χαρακτηριστικά που λαμβάνονται υπ' όψη για τη χρήση του από τους κατασκευαστές είναι το σχήμα του, η αντοχή του, η ευκαμπτότητά του, η ενότητά του και ο βαθμός

καύσης των νυφάδων (flakes). Ο γραφίτης της Μαγαδασκάρης είναι εξαιρετός για τέτοιες χρήσεις, υπόκειται σε φυλλώδη διαχωρισμό και δίνει προϊόν μεγαλύτερης αντοχής από το φλεβώδη γραφίτη γωνιώδη κόκκου. Το αρχικό μέγεθος πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο για να διευκολυνθεί η τριβή και μίξη με άλλα υλικά και η περιεκτικότητα σε άνθρακα να είναι μεγαλύτερη από 85%.

Η σύνθεση του υλικού για την κατασκευή καμίνων μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες χρήσεις. Για παράδειγμα για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες απαιτείται περιεκτικότητα σε γραφίτη πάνω από 80%. Στη χαλυβοποίηση η αναλογία γραφίτη που χρησιμοποιείται ποικίλει ανάλογα με την απαιτούμενη ποιότητα του τελικού προϊόντος γιατί ο άνθρακας έχει την τάση να απορροφάται από το μέταλλο και δημιουργεί ελαττώματα και εγκλείσματα στη δομή του κρυστάλλου. Γενικά οι περιεκτικότητες σε γραφίτη κυμαίνονται από 6 έως 50% ανάλογα με τον τύπο του χάλυβα.

Για μη σιδηρούχα κράματα η αναλογία κυμαίνεται περί τα 10%, για χαλκούχα κράματα χαμηλού σημείου τήξης μέχρι 25 % και πάνω από 50% για ορείχαλκο. Τα τελευταία χρόνια κάμινοι με πυριτιούχα καρβίδια-γραφίτη έχουν λάβει μεγάλο μέρος στην αγορά και έχουν εκτοπίσει παραδοσιακούς τρόπους κατασκευής, κύρια στη χαλυβοποίηση. Παρ' όλα αυτά η μεγαλύτερη αντίσταση στην οξειδωση των καμίνων από γραφίτη με δύστηκτες αργιλούχες ενώσεις τους τα καθιστά μοναδικούς για παραγωγή ορειχάλκου και αλουμινίου.

5.5.2. Μήτρες χυτηρίων: Η χρήση του γραφίτη στις μήτρες χυτηρίων είναι πλατειά διαδεδομένη. Κύρια, βελτιώνει την στιλπνότητα των επιφανειών και κάνει εύκολη την αποκόλληση του χυτού από το καλούπι μετά την ψύξη. Κύρια χρησιμοποιείται γραφίτης με μίξη μαρμαρυγία, τάλκη ή άμμου για τις καλύτερες τελικές διαστάσεις προϊόντος. Ο τύπος του γραφίτη που χρησιμοποιείται είναι γενικά χαμηλού βαθμού τέφρας και προέρχεται από φλεβώδη ή άμορφο γραφίτη μετά από καθαρισμό και θραύση. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα του γραφίτη κυμαίνεται από 40-80% αν και μερικές φορές χρησιμοποιείται γραφίτης τύπου φυλλώδη υψηλού βαθμού. Επίσης, ο γραφίτης χρησιμοποιείται με οργανικά υγρά για δημιουργία ενός λείου υμένα στην επιφάνεια του καλουπιού.

5.5.3. Λιπαντικά: Η χρήση γραφίτη σε λιπαντικά είναι αρκετά διαδεδομένη. Χρησιμοποιείται με μεγάλη ποικιλία υγρών που περιέχουν γράσα, λάδια, αλκοόλες και νερό. Η αναλογία γραφίτη στο υγρό είναι περί το 10% και το μέγεθός του κάτω από 1 μ. Οι προδιαγραφές για τη χρήση του γραφίτη ποικίλουν ανάλογα με τη χρήση του

λιπαντικού. Για τις περισσότερες χρήσεις ο γραφίτης πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 95% άνθρακα και να είναι απαλλαγμένος από αποξυστικά στοιχεία, όπως χαλαζία και αστρίους. Τα λιπαντικά που περιέχουν γραφίτη χρησιμοποιούνται κύρια για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, για καταστάσεις υψηλής φόρτισης, για τριβείς, για θραυστήρες και για σιδηροδρομικούς μηχανισμούς.

5.5.4. Στοιχεία ξηρού κελίου: Για την κατασκευή τους χρησιμοποιείται γραφίτης ανάμεικτος με διοξείδιο του μαγγανίου για την αύξηση της αγωγιμότητας και έτσι την αύξηση της ηλεκτροχημικής δράσης του κελίου. Ο γραφίτης αυτός είναι υψηλής καθαρότητας με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 85÷90% και μέγεθος πάνω από 200 mesh. Σημαντικό ρόλο παίζουν τα άλλα στοιχεία που περιέχονται και κύρια τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία. Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση του στοιχείου είναι ο κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός των μορίων. Για την κατασκευή των στοιχείων κατάλληλος τύπος είναι ο άμορφος ή νυφώδης, γραφίτης χαμηλής ποιότητας.

5.5.5. Ψήκτρες: Ανθρακούχες ψήκτρες κατασκευάζονται και από φυσικό και από συνθετικό γραφίτη. Κάθε τύπος γραφίτη δεν είναι κατάλληλος για ψήκτρες. Τα στοιχεία που περιέχονται στο γραφίτη παίζουν σημαντικό ρόλο. Ο γραφίτης αναμειγνύεται με μέταλλα υψηλής αγωγιμότητας όπως χαλκός, άργυρος ή και μόλυβδος. Η διαδικασία κατασκευής περιλαμβάνει μίξη, συμπίεση για τη διαμόρφωση του τελικού προϊόντος καθώς και θερμική κατεργασία. Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες ανθρακούχων ψηκτρών και πολλές υποκατηγορίες που παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τριβής κλπ. Για κατασκευή από φυσικό γραφίτη χρησιμοποιείται άμορφος ή κατά προτίμηση φλεβώδης ή φυλλώδης με περιεκτικότητα σε άνθρακα 85% και μέγεθος περί τα 100 mesh.

5.5.6. Άλλες εφαρμογές: Χρώματα που περιέχουν γραφίτη δημιουργούν καλύτερη προστατευτική επιφάνεια σε μέταλλα που υπόκεινται σε διαβρωτικές συνθήκες. Το υλικό που προτιμάται είναι γραφίτης χαμηλού βαθμού με περιεκτικότητα περί τα 55% σε γραφίτη άνθρακα και υψηλή περιεκτικότητα χαλαζία. Το υλικό κατασκευής γραφιδών γραφής είναι μίγμα μολύβδου με γραφίτη υψηλής καθαρότητας. Ο τύπος που προτιμάται είναι ο μαλακός γραφίτης γαιώδους υφής όπως ο του Μεξικού και της Σρι Λάνκα, γραφίτης τύπου φυλλώδη δεν χρησιμοποιείται λόγω της επίπεδης διαμόρφωσης του γιατί επηρεάζει το τελικό προϊόν.

Μια άλλη αναπτυσσόμενη χρήση είναι στην κατασκευή φραγμάτων πυρηνικών αντιδραστήρων. Η δράση του γραφίτη είναι τόσο βραδεία σε σχέση με την παραγωγή νετρονίων του πυρηνικού αντιδραστήρα ώστε να μην τα δεσμεύουν με αποτελέσματα να υπάρξει αυτοσυνέχιση της αντίδρασης. Τα φράγματα γραφίτη εμποδίζουν τα νετρόνια υψηλής ταχύτητας να διαφύγουν από το χώρο αντίδρασης.

Η κύρια απαίτηση ποιότητας για τέτοιες κατασκευές είναι υψηλή καθαρότητα γι' αυτό πολλές φορές χρησιμοποιείται συνθετικός γραφίτης. Για να χρησιμοποιηθεί φυσικός γραφίτης πρέπει να υποβληθεί σε χημική και θερμική κατεργασία ώστε να φτάσει στην απαιτούμενη καθαρότητα.

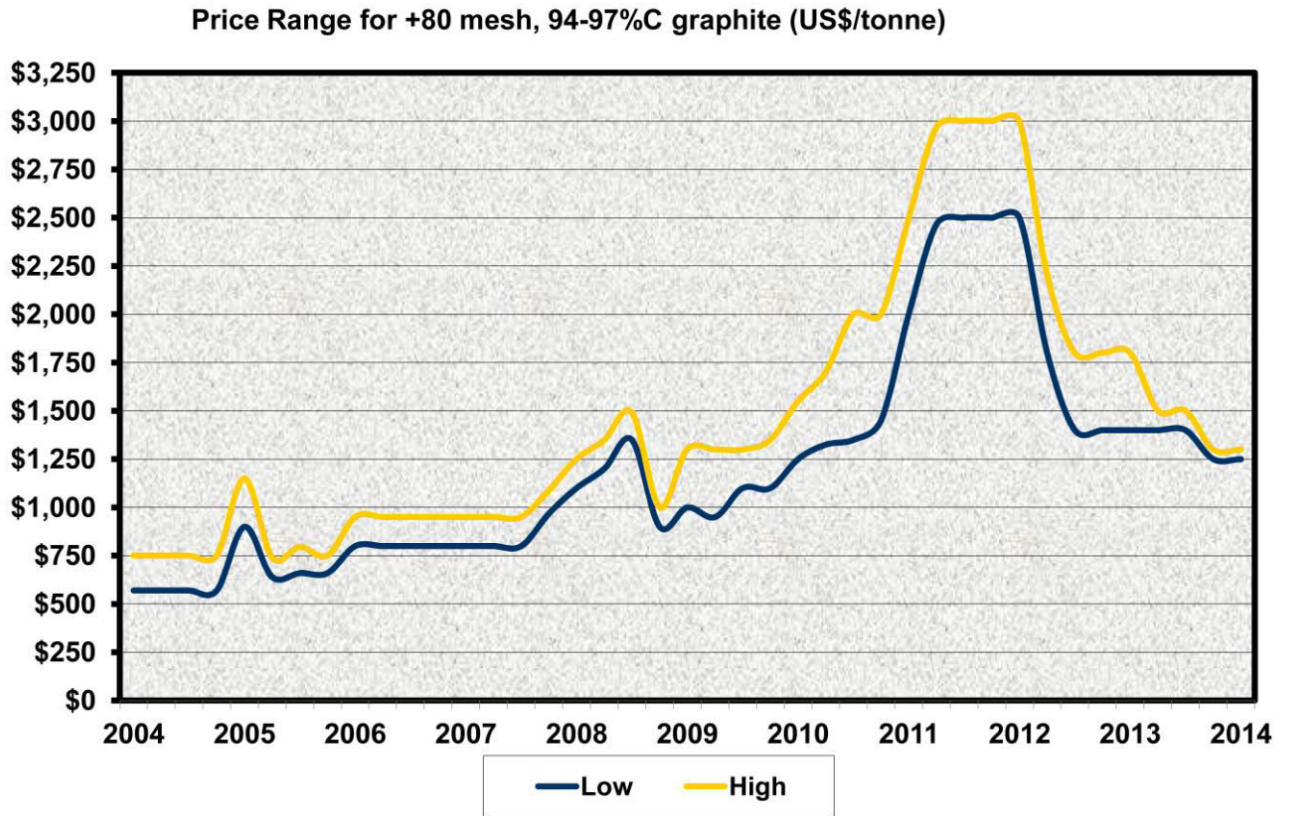
Η χρήση του φυσικού γραφίτη είναι πλατειά διαδεδομένη σε κατασκευές αυτολιπαινόμενων μηχανικών κομματιών όπως τριβείς, δακτύλιοι εμβόλων τροφοδοτικών κλπ. Άλλη χρήση του έγκειται στην κατασκευή ηλεκτροδίων κύρια σε χαλυβοποίηση με PLASMA που συμπιέζουν το κόστος σε βαθμό που να την κάνουν ανταγωνιστική, καθώς και στην κατασκευή συνδετήρων, αλλά υπάρχουν και άλλες χρήσεις του γραφίτη που οι ποσότητες που καταναλώνονται δεν μπορούν να προσδιοριστούν επακριβώς. Τέτοιες χρήσεις είναι σαν προσθήκη σε πολφό γεωτρήσεων, πυρίμαχων τούβλων, εκρηκτικά, βερνίκια παπουτσιών, επενδύσεις καθοδικών σωλήνων, μεταλλικών φίλτρων, αντικρουστικές κατασκευές και σε άλλα υλικά.

5.6 Τιμές του γραφίτη

Όπως αναφέρθηκε η τιμή του γραφίτη δέχεται πιέσεις από διάφορους παράγοντες και η τιμή του παρουσιάζει διακυμάνσεις. Παρακάτω παρατίθεται ο **Πίνακας 5.4** με την πορεία τιμών των υλικών από το 1958 μέχρι το 1980 [150-165] και ακολούθως το Διάγραμμα 5.1 στο οποίο απεικονίζεται η πορεία των τιμών του γραφίτη την τελευταία δεκαετία.

Πίνακας 5.4: Τρέχουσες τιμές ανά έτος και αναγωγή σε τιμές 1978 σε \$/t

Χρόνος	Άμορφος		Κρυσταλλικός	
	Τρέχουσα τιμή	Τιμή με βάση το 1978	Τρέχουσα τιμή	Τιμή με βάση το 1978
1958	34	78	124	285
1959	34	74	88	198
1960	30	66	91	202
1961	34	75	98	215
1962	38	82	98	211
1963	30	64	99	210
1964	34	71	100	209
1965	33	68	105	215
1966	36	71	110	218
1967	35	67	107	206
1968	29	53	124	228
1969	34	60	107	188
1970	36	60	135	225
1971	37	59	143	226
1972	47	71	161	245
1973	47	68	224	322
1974	66	87	253	332
1975	69	83	262	313
1976	67	76	271	308
1977	66	71	271	291
1978	82	82	327	327
1979	100	92	391	359
1980	139	117	568	476



Διάγραμμα 5.1: Διακύμανση τιμών γραφίτη 2004-2014 (Πηγή USGS)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

6.1 Γενικά

Στην Ελλάδα δεν έχει διαπιστωθεί, μέχρι σήμερα, εκμεταλλεύσιμο κοιτάσμα γραφίτη, που να την αναδεικνύει σε γραφίτοπαραγωγό χώρα. Ωστόσο σε αρκετές περιοχές (Βλ. Κεφάλαιο 3), υπάρχουν εμφανίσεις γραφιτούχων πετρωμάτων της ίδιας περίπου μορφής και περιεκτικότητας σε γραφίτη με το σχιστόλιθο της Στεφάνης. Από εργαστηριακές έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις, διαπιστώθηκε ότι δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί αποδέσμευση του γραφίτη από το στείρο υλικό.

Οι ανάγκες σε γραφίτη της Ελληνικής αγοράς καλύπτονται με εισαγωγή πρώτης ύλης κυρίως από την Αγγλία, την Γαλλία και την Γερμανία. Στον Ελλαδικό χώρο λειτουργούν αρκετές εταιρείες, υποστηριζόμενες κυρίως από αντίστοιχες Ευρωπαϊκές, που παράγουν προϊόντα από γραφίτη τόσο για βιομηχανική, όσο και για οικιακή και μηχανική χρήση. Υπάρχουν επίσης βιοτεχνίες που εξειδικεύονται στην παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων ευρείας εφαρμογής, όπως φρένα αυτοκινήτων.

Στο παρόν Κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση της ελληνικής πραγματικότητας. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, η Ελλάδα δεν παράγει γραφίτη καθώς μέχρι σήμερα δεν έχει διαπιστωθεί κανένα εκμεταλλεύσιμο κοιτάσμα.

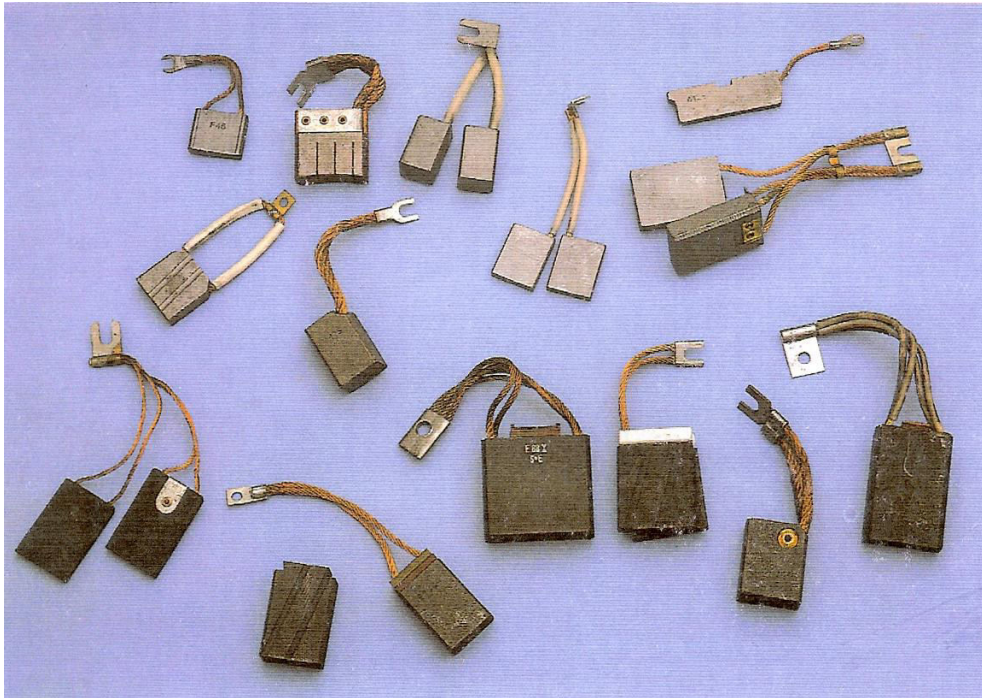
6.2. Προϊόντα γραφίτη που παρασκευάζονται στην Ελλάδα

Τα προϊόντα από γραφίτη που κατασκευάζονται στην Ελλάδα καλύπτουν το σύνολο των αναγκών της Ελληνικής αγοράς. Έτσι ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής τους κατασκευάζονται προϊόντα για τις ακόλουθες χρήσεις:

6.2.1. Ηλεκτρικές εφαρμογές: Η μετάδοση ηλεκτρικού ρεύματος στους ηλεκτροκινητήρες πραγματοποιείται με την χρησιμοποίηση ψηκτρών από γραφίτη, οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με το μέγεθος και την ισχύ των κινητήρων. Η ανθρακόψηκτρα και η σωστή εφαρμογή της στη σύγχρονη ηλεκτρομηχανή είναι ζωτικής σημασίας. Για το λόγο αυτό κατασκευάζεται πλήθος ψηκτρών, ευρείας κλίμακας ποιοτήτων, ώστε να ανταποκρίνονται στις διάφορες περιπτώσεις.

I. Ψήκτρες για βιομηχανική χρήση

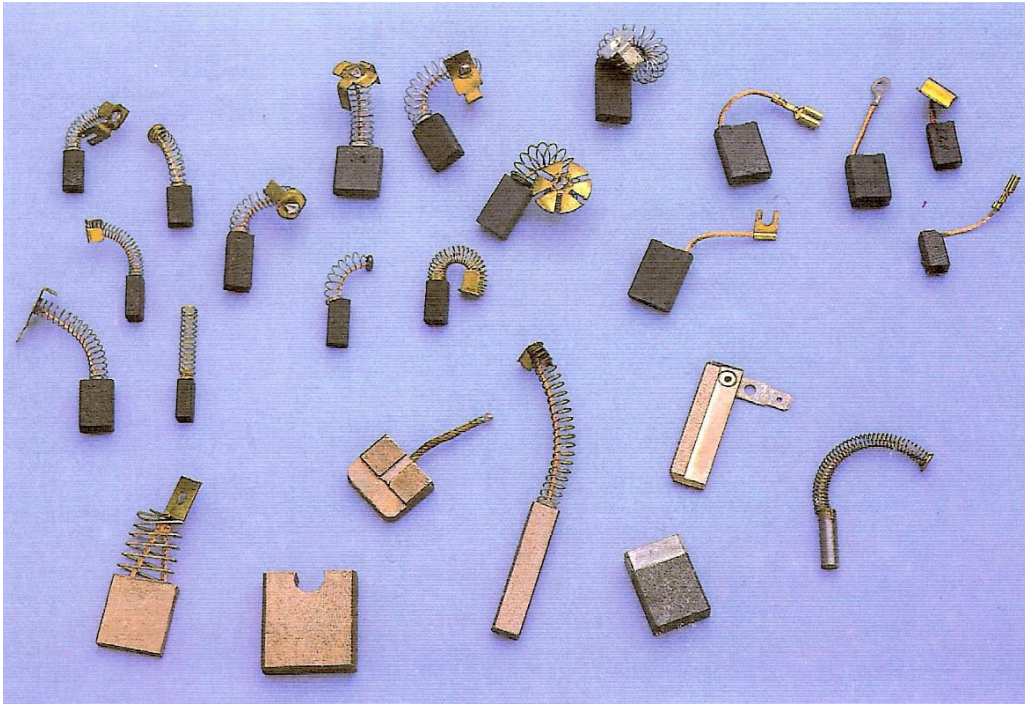
Κατασκευάζονται ψήκτρες για όλους τους τύπους αυτοκινήτων και μεταφορικών μέσων καθώς ηλεκτρικών κινητήρων και μηχανών όπως: κοπτικές μηχανές, μηχανές κερώματος, μηχανήματα λειάνσεως, τρυπάνια κρουστικά-περιστροφικά, ροόμετρα κ.ά. (Σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1: Ψήκτρες βιομηχανικής χρήσης

II. Ψήκτρες για οικιακής χρήσεως μηχανές και φορητά εργαλεία

Κατασκευάζονται ψήκτρες για: ραπτικές μηχανές, πλυντήρια, στεγνωτήρες μαλλιών, ηλεκτρικές σκούπες, ανεμιστήρες, ξυριστικές μηχανές, υπολογιστικές μηχανές κ.ά. (Σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2: Ψήκτρες φορητών ηλεκτρικών μηχανών-οικιακών συσκευών

6.2.2. Μηχανολογικές εφαρμογές. Ο γραφίτης λόγω των ειδικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει στους τομείς της τριβής, της αντιστάσεως στην διάβρωση, της αντοχής στις υψηλές θερμοκρασίες και της καλής θερμικής αγωγιμότητας, χρησιμοποιείται για την κατασκευή ποικίλων μηχανικών τεμαχίων όπως:

- ✓ έδρανα και ωστικοί τριβείς
- ✓ δακτύλιοι για μηχανικά στεγανοποιητικά συστήματα
- ✓ στεγανοποιητικές αρθρώσεις και οδηγοί για ατμοκιβώτια (Σχήμα 6.3)
- ✓ πτερύγια αντλιών-συμπιεστών και διανομείς αέρος (Σχήμα 6.4)
- ✓ τμήματα, δακτύλιοι και ελατήρια στεγανότητας για ατμό, υγρά και αέρια.



Σχήμα 6.3: Στεγανοποιητικές αρθρώσεις και οδηγοί για ατμοκιβώτια



Σχήμα 6.4: Πτερύγια αντλιών-συμπιεστών και διανομείς αέρος

6.2.3. Πυρίμαχες εφαρμογές: Ο γραφίτης είναι από τα πλέον πυρίμαχα υλικά. Δεν είναι δύστηκτος και εξατμίζεται σε θερμοκρασία 3600 °C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Ποιότητες λεπτής και πολύ λεπτής δομής, ανθεκτικές στις υψηλές πιέσεις, βρίσκουν εφαρμογή σε χρήσεις όπως μήτρες χυτηρίων, ακροφύσια χύτευσης κ.ά.

6.3. Εταιρείες παρασκευής γραφιτικών προϊόντων στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα λειτουργούν κύρια δύο εταιρείες κατασκευής προϊόντων γραφίτη.

ΚΑΡΜΟΡ ΕΛΛΑΣ. Η εταιρεία εργάζεται σε στενή συνεργασία και υπό την τεχνική επίβλεψη των εταιρειών LE CARBONE LORRAINE (PARIS) και MORGANITE CARBON (LONDON). Οι παραπάνω εταιρείες προμηθεύουν την ΚΑΡΜΟΡ με πρώτη ύλη διαφόρων ποιοτήτων και προδιαγραφών ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται και η κατασκευή των προϊόντων γίνεται εξολοκλήρου στην Ελλάδα.

CARBONEX Η εταιρεία λειτουργεί υπό την επίβλεψη της γερμανικής SCHUNK. Οι πρώτες ύλες, η τεχνολογία και ο ποιοτικός έλεγχος γίνεται από τη γερμανική εταιρεία.

Επιπλέον, λειτουργούν και εταιρείες που κατασκευάζουν συγκεκριμένα προϊόντα από γραφίτη, κυρίως θερμουίτ (φρένα). Τέτοιες εταιρείες είναι η Grandex, Σιγιάννης, ΕΛΒΙΦΡΕΝ καθώς και άλλες μικρότερες βιοτεχνίες.

ΜΕΡΟΣ ΙΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΤΕΦΑΝΗΣ ΒΟΙΩΤΙΑΣ

7.1 Γεωγραφική θέση

Το κοιτάσμα γραφιτικού σχιστόλιθου που εξετάζεται βρίσκεται στην περιοχή Στεφάνης της Βοιωτίας. Στον τοπογραφικό χάρτη κλ:1:50.000 της Γεωγραφικής Υπηρεσίας Στρατού φαίνεται η θέση του κοιτάσματος το οποίο περιβάλλεται από τα υψώματα:

- Κάστρο Νότια,
- Βελατούρι Νοτιοανατολικά,
- Βέλασμα Ανατολικά,
- Λάκα Βόρεια.

Η ευρύτερη περιοχή της οποίας εξετάσθηκε τόσο η γεωλογία όσο και η στρωματογραφία και τεκτονική της, περιλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα του όρους Πατέρα, το ανατολικό μισό του όρους Κιθαιρώνα και της οροσειράς Πάστρας μεταξύ Κιθαιρώνα και Πάρνηθας. Επίσης περιλαμβάνει το ανατολικό μισό της λεκάνης των Μεγάρων και τμήμα των νοτίων κρασπέδων της λεκάνης των Θηβών. Τα στοιχεία που προέκυψαν από την εξέταση της παραπάνω περιοχής δίδονται αναλυτικά στο Παράρτημα.

Η έκταση της όλης περιοχής ανέρχεται σε 60 km² περίπου και το μεγαλύτερο τμήμα της είναι ορεινό. Η περιοχή εξέτασης ορίζεται από τις συντεταγμένες 38^ο 00' ÷ 38^ο 15' βόρειο πλάτος 23^ο 15' ÷ 23^ο 30' ανατολικό μήκος.



Διάγραμμα 7.1: Χάρτης εντοπισμού της υπό μελέτη περιοχής - Απόσπασμα τοπογραφικού χάρτη 1:50.000 της Γ.Υ.Σ. Θέση γραφιτικού κοιτάσματος

7.2. Γεωλογία -Στρωματογραφία της ευρύτερης περιοχής

Η περιοχή γεωλογικά υπάγεται στη ζώνη ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ή ΥΠΟΠΕΛΑΓΩΝΙΚΗ. Το προαλιτικό υπόβαθρο της περιοχής αυτής κατά τη διάρκεια του μεσοζωικού λειτουργούσε σαν υποθαλάσσια ράχη. Εγκάρσια προς την διεύθυνση της ράχης υπήρξαν χαμηλές περιοχές που λειτουργούσαν σαν πορθμοί-διάδρομοι μεταξύ των γεωλογικών αυλακών. Στην περιοχή παρουσιάζονται νεοπαλαιοζωικοί σχηματισμοί και οι γνώμες των γεωλόγων ποικίλουν όσον αφορά την

στρωματογραφική διάρθρωση της περιοχής και την σχέση νεοπαλαιοζωικών και τριαδικών ιζημάτων. Εξ άλλου υπάρχει ποικιλία απόψεων ως προς την εμφάνιση και την ηλικία των βασικών εκρηξιγενών σχηματισμών οι οποίοι κατ' άλλους ανήκουν στο λιθανθρακοφόρο, κατ' άλλους στο πέρμιο και για μερικούς στο τριαδικό [166,169].

Επιπλέον, υπάρχει το θέμα της ύπαρξης ή όχι στην περιοχή κρυσταλλοσχιστώδους, το οποίο κατά τον Ι. Τρικαλινό αναπτύσσεται στο χώρο μεταξύ Οινόης και Πανάκτου. Κατόπιν γεωλογικών ερευνών, πρόσφατα προέκυψε το πρόβλημα ερμηνείας της απουσίας αρκετών στρωματογραφικών οριζόντων από τα μεσοζωϊκά ιζήματα της περιοχής, που αναπτύσσονται γειτονικά σε μεγάλο πάχος και έκταση. Η παρουσία σειράς από παχείς αργιλικούς σχιστόλιθους, εναλλασσόμενους με ψαμμίτες και η διείσδυση οριολιθικού μάγματος που διαφοροποιήθηκε κατά την κρυστάλλωση έδωσε μεγάλη ποικιλία ορυκτών. Μεταξύ των σχιστόλιθων ανοικτού χρώματος που έχουν τη συνήθη σύσταση υπάρχουν διαστρώσεις από μολυβδότεφρο σχιστόλιθο. Από την διάβρωση και την αποσάθρωση των σχιστόλιθων αυτών με την πάροδο του χρόνου, αποτέθηκαν στα χαμηλότερα και ομαλότερα σημεία της περιοχής υλικά που υπέστησαν φυσική διαλογή, βάσει του ειδικού βάρους και άλλων ιδιοτήτων τους. Ο γραφίτης λόγω της ελαφρότητας και της λιπαρότητας του, καθώς και της μεγάλης φυσικής και χημικής αντοχής του, αποχωρίστηκε και αποτέθηκε σε ορισμένους τομείς των κοιλάδων με αποτέλεσμα παρουσία γραφιτικού σχιστολιθικού στρώματος.

7.3. Στρωματογραφικές διαπλάσεις

7.3.1. Το Νεοπαλαιοζωϊκό: Πρώτος ο οποίος αναγνώρισε νεοπαλαιοζωϊκά στρώματα στην Αττική είναι ο C. Renz (1908). Αυτοί που είχαν ερευνήσει πριν από αυτόν περιοχές της Αττικής κατέτασσαν τα νεοπαλαιοζωϊκά στρώματα στο κρητιδικό (Bitter 1880, Philipson 1890, R. Lepsius 1893). Εξ' άλλου κρητιδικοί είχαν χαρακτηριστεί οι περισσότεροι από τους ιζηματογενείς σχηματισμούς της χώρας μας, από παλαιότερους ερευνητές. Η παρουσία του παλαιοζωϊκού, όπως αναπτύσσεται στην Αττική, ήταν γνωστή στην Εύβοια από την εργασία του Deprat από το 1904. Αυτός διέκρινε δύο σειρές παλαιοζωϊκών στρωμάτων, Μια κατώτερη (σειρά Σέτας) δεβονίου ηλικίας και μια άλλη επικείμενη της πρώτης (σειρά Στενής) λιθανθρακοφόρου ηλικίας. Ο Κ. Κτενάς (1923) ενοποίησε τις παραπάνω επάλληλες σειρές και έδωσε σε αυτές λιθανθρακοφόρο ηλικία.

Ο C. Renz (1955) διακρίνει το σύστημα των παλαιοζωϊκών στρωμάτων σε ανώτερο λιθανθρακοφόρο και πέρμιο. Η πιστοποίηση του παλαιοζωϊκού από τον Renz έγινε στην Αττική στα όρη Πάρνηθα και Κιθαιρώνα, καθώς επίσης και στο ΝΔ τμήμα της Σαλαμίνας. Ο Τρικαλινός (1958) υποστηρίζει ότι στην περιοχή Πανάκτου-Οσίου μελετίου στην Πάρνηθα-Κιθαιρώνα λιθανθρακοφόρα στρώματα επίκεινται ασύμφωνος επί του κρυσταλλοσχιστώδους. Ο Γ. Μαρίνος (1959-1960 και 1965) αντικρούει την παραπάνω άποψη, και δέχεται ότι στην περίπτωση αυτή δεν πρόκειται για δύο διαφορετικά συστήματα με σχέση επίκλισης, αλλά για το ίδιο σύστημα με φαινόμενη ασυμφωνία λόγω διαφορετικών κινήσεων [170]. Τέλος ο Σπηλιάδης (1961) σημειώνει μερικές εμφανίσεις στα όρη Πατέρα και Κιθαιρώνα.

Τα νεοπαλαιοζωϊκά στρώματα συνιστούν ιζήματα παράκτιας και νηρητικής φάσης όπως αποδεικνύεται από την οικολογία της πανίδας που συναντάται σε αυτά, καθώς επίσης και από την πετρολογική του σύσταση. Από πετρολογικής πλευράς εξεταζόμενα τα νεοπαλαιοζωϊκά στρώματα αποτελούνται από αργιλικούς σχιστόλιθους, ψαμμίτες, γραουβάκες, και κροκαλοπαγή, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται βασικά εκρηξιγενή πετρώματα, δηλαδή κερατοφύρες, μελανοφύρες και κερατοφυρικοί τόφφοι. Επίσης μέσα στα στρώματα αυτά και σε διάφορους στρωματογραφικούς ορίζοντες, απαντώνται φακοειδείς ενστρώσεις λεπτοπλακωδών και άλλοτε παχυπλακωδών μαργαϊκών ή κονδυλωδών ασβεστόλιθων, χρώματος λευκού, κιτρινόλευκου ή μαύρου. Η ηλικία των εκρηξιγενών πετρωμάτων, των αναφερόμενων παραπάνω, έχει καθορισθεί σαν λιθανθρακοφόρος, πέρμιος και κατωτριάδικη κατά την άποψη των διαφόρων ερευνητών που μελέτησαν ο καθένας διάφορες περιοχές.

Στην περιοχή, βασικά εκρηξιγενή πετρώματα απαντώνται σε όλους τους στρωματογραφικούς ορίζοντες, από το λιθανθρακοφόρο μέχρι και το μέσο τριάδικό και σε περισσότερες από μια παρεμβολές. Σε ορισμένες περιοχές παρατηρείται πυκνή εναλλαγή ηφαιστειακών τόφφων με στρώματα ψαμμίτη και αργιλικών σχιστόλιθων, πολλοί από τους οποίους αποτέθηκαν μέσα στο νερό θαλασσιών λεκανών ιζηματογένεσης όπως προκύπτει από την ανάμειξη άμμου με στοιχεία ηφαιστειακής σποδού (τοφφίτες).

Τα νεοπαλαιοζωικά ιζήματα σε ορισμένες περιοχές παρουσιάζουν μερική μεταμόρφωση (φυλλίτες, χαλαζίτες). Τα ημιμεταμορφωμένα αυτά στρώματα θεωρούνται από ορισμένους ερευνητές ότι αποτελούν το προλιθανθρακοφόρο μεταμορφωσιγενές υπόβαθρο των ορέων Πάρνηθας και Κιθαιρώνα.

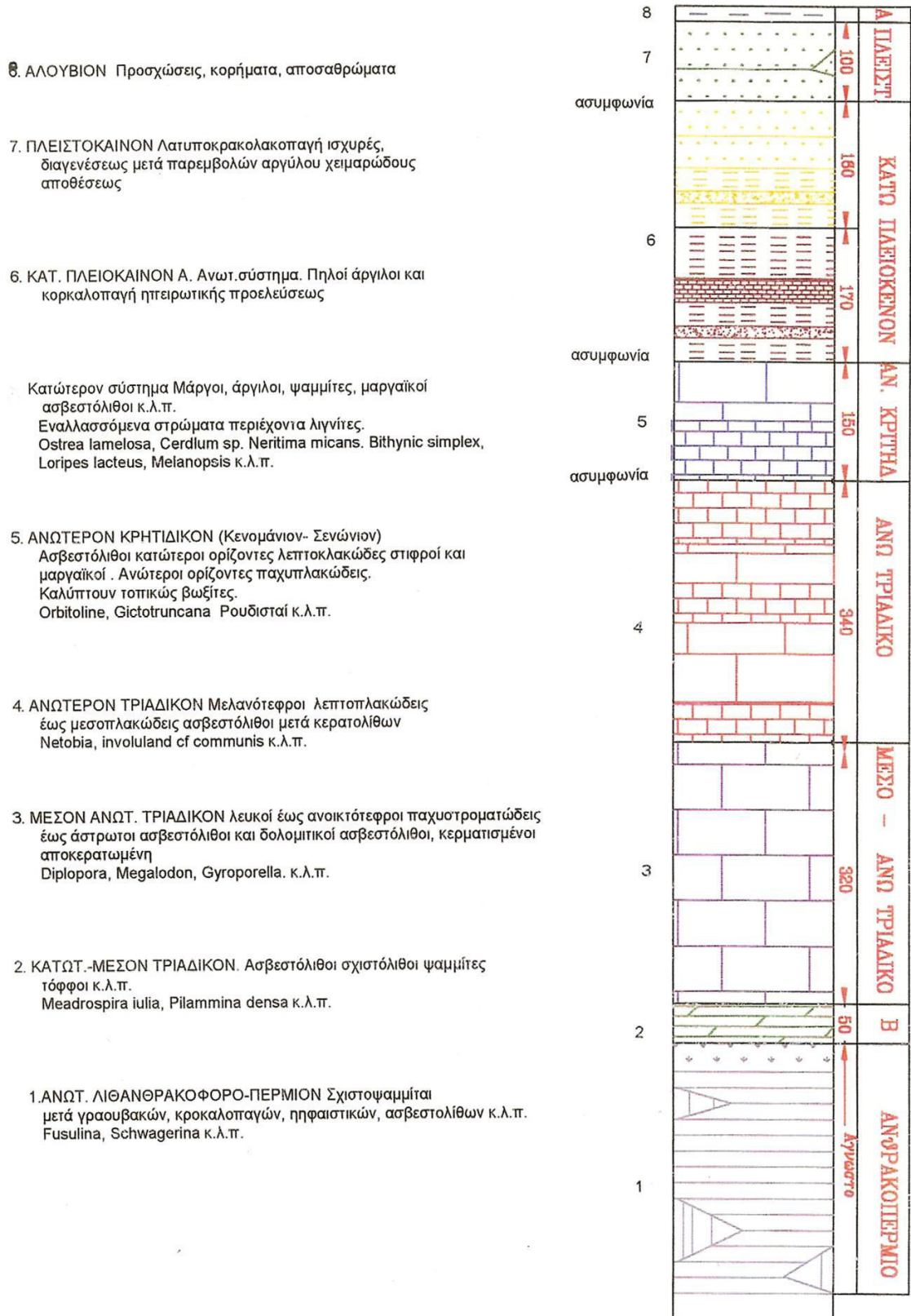
7.3.2. Το Τριαδικό: Αυτό αντιπροσωπεύεται κυρίως από ασβεστόλιθους και διαιρείται σε τρεις ευδιάκριτες στοιβάδες που διαφέρουν μεταξύ τους από πλευράς φυσιογνωμίας, χρώματος, υφής και πετρολογικής σύστασης.

I. Κατώτερο - Μέσο Τριαδικό

Τα κατώτερα μέλη της τριαδικής σειράς (κατώτερο σύστημα στρωμάτων) αποτελούνται από λεπτοπλακώδεις μέχρι μεσοπλακώδεις ασβεστόλιθους, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται στρώματα κερατολίθων, ψαμμιτών, φυλλωδών, και κονδυλωδών μαργαϊκών ασβεστόλιθων, αργιλικών σχιστόλιθων καθώς και μεσαία στρώματα ηφαιστειακών τόφφων που αποτέθηκαν μέσα στη μάζα τους φακοειδείς ασβεστολιθικές ενστρώσεις. Το μέγιστο πάχος του συστήματος ανέρχεται στα 60 περίπου μέτρα.

Τα στρώματα αυτά παρουσιάζουν ποικιλία χρωμάτων λευκό, ερυθρό, ερυθρότεφρο, τεφρό, και πρασινότεφρο. Στρώματα του κατωτέρου τριαδικού πρώτος αναγνώρισε στην Πάρνηθα ο Renz (1955).

Τα κατωτριαδικά ιζήματα παρεμβάλλονται μεταξύ άστρωτων μεσοτριαδικών ασβεστόλιθων και νεοπαλαιοζωικών ιζημάτων. Σπάνια τα κατώτερα τριαδικά ιζήματα αναπτύσσονται σε όλο τους το πάχος και υπάρχουν περιπτώσεις που δεν παρατηρούνται στην επαφή νεοπαλαιοζωικού και άστρωτων μεσοτριαδικών ασβεστόλιθων, λόγω τεκτονικών αιτιών, τοπικών ολισθήσεων και διαφορικών κινήσεων. Οι κατωτριαδικοί ασβεστόλιθοι πολλές φορές επικάθονται κερατοφυρικών τόφφων περιμικής ηλικίας. Γενικά οι γνώμες ποικίλουν όσον αφορά την ηλικία των βασικών αυτών εκρηξιγενών πετρωμάτων. Η ηλικία τους δεν είναι ενιαία αφού αναπτύσσονται τόσο μέσα στα στρώματα του κατώτερου - μέσου τριαδικού, όσο και σε αυτά του νεοπαλαιοζωικού. Πιο αναλυτικά οι σχηματισμοί αυτοί παρατηρήθηκαν:



Διάγραμμα 7.2: Στρωματογραφική στήλη των σχηματισμών της περιοχή Μεγάρων - Ερυθρών (κατά Α. Γ. Δούνα 1971)

- i. Μέσα στα κάτω-μέσο τριαδικά ιζήματα της περιοχής Κάζας
- ii. Στη βάση των κάτω-μεσοτριαδικών ιζημάτων και στην ζώνη μεταβάσεως προς το πέρμιο, η οποία είναι ασαφής.
- iii. Μέσα σε νεοπαλαιοζωϊκά ιζήματα και μάλιστα σε περισσότερους από ένα στρωματογραφικούς ορίζοντες.

II. Μέσο - Ανώτερο Τριαδικό

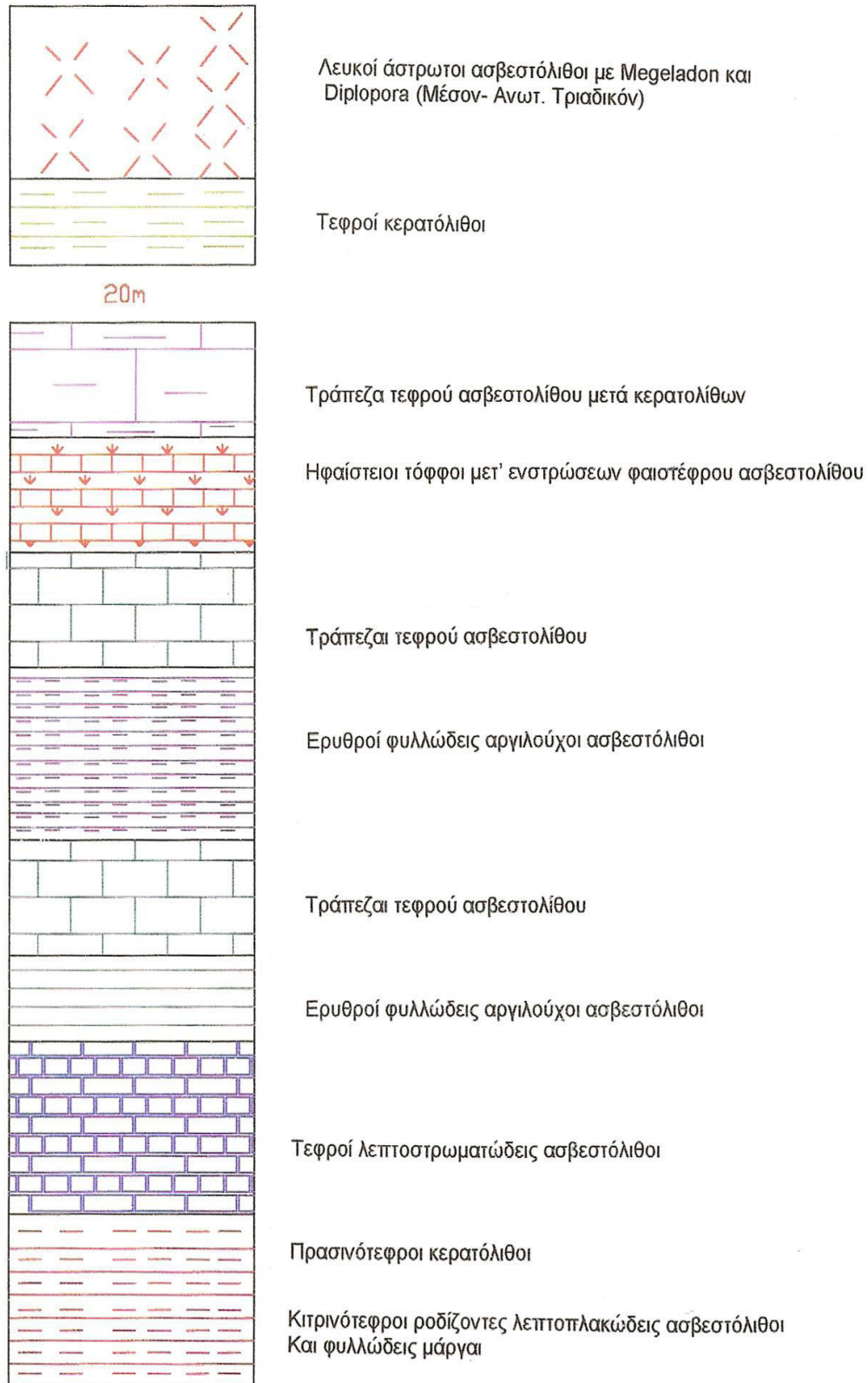
Αυτό αντιπροσωπεύεται από λευκούς μέχρι λευκότεφρους ασβεστόλιθους, άστρωτους, μέχρι παχυστρωματώδεις που έχουν υποστεί έντονο κατακερματισμό. Το σύστημα θεωρείται ότι επίκειται σε συμφωνία με το σύστημα του κάτω τριαδικού μολονότι σε μερικές περιπτώσεις το σύστημα αυτό απουσιάζει εξ ολοκλήρου λόγω τεκτονικών αιτιών.

III. Ανώτερο Τριαδικό

Το ανώτερο τριαδικό εκπροσωπείται εδώ από βαθύτεφρους μέχρι μελανότεφρους ασβεστόλιθους, λεπτοπλακώδεις μέχρι μεσοπλακώδεις, πολλές φορές δολομιτικούς, που περικλείουν κονδύλους και ενστρώσεις κερατολίθου.

Οι ασβεστόλιθοι αυτοί βρίσκονται σε συμφωνία με το μέσο- τριαδικό σύστημα. Το πάχος τους υπερβαίνει τα 250 μέτρα, πλην όμως στις περισσότερες περιοχές όπου εμφανίζονται αποτελούν μικρά υπολείμματα λόγω της ισχυρής διάβρωσης.

7.3.3. Το Ιουρασικό - Κάτω Κρητιδικό: Ιζήματα του ιουρασικού και κάτω κρητιδικού απουσιάζουν εντελώς από την περιοχή, ενώ είναι γνωστά στη Σαλαμίνα και το Αιγάλεω.



Διάγραμμα 7.3: Λεπτομερής στρωματογραφική στήλη των κάτω τριαδικών ιζημάτων στην περιοχή Κάζας (κατά Α. Γ. Δούνα 1971)

7.3.4. Το Κρητιδικό: Το κρητιδικό αντιπροσωπεύεται κυρίως από ασβεστόλιθους οι οποίοι αποτέθηκαν μετά την επίκλιση του κενομάνιου. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί κατατάσσονται στις ακόλουθες βαθμίδες από κάτω προς τα πάνω:

I. Κενομάνιο

Σε αυτό ανήκουν ασβεστόλιθοι ανοιχτόφαιοι μέχρι φαιοπράσινοι, λεπτοπλακώδεις, στιφροί, πολλές φορές μαργαϊκοί εναλλασσόμενοι με φυλλώδεις μάργες.

Το πάχος τους υπολογίζεται σε 100 περίπου μέτρα.

II. Τουρώνιο

Παχυπλακώδεις ανοιχτόφαιοι μέχρι τεφροί ασβεστόλιθοι, που μυρίζουν βιτουμένια κατά τη θραύση τους. Οι ασβεστόλιθοι βρίσκονται σε συμφωνία με τους κενομάνιους. Σε ορισμένες όμως περιοχές βρίσκονται σε ασυμφωνία, λόγω επίκλισης, με τριαδικούς ασβεστόλιθους.

III. Σενώνιο

Αποτελείται από λεπτοστρωματώδεις κεραμόχρους, πράσινους και πρασινότεφρους ασβεστόλιθους που μεταπίπτουν σε μαργαϊκούς. Εναλλάσσονται προς τα πάνω με ψαμμίτες και κλαστικούς ασβεστόλιθους, δίνοντας την θέση τους στο τέλος στους ψαμμίτες που αποτελούν και την μετάβαση προς το φλύσχη.

IV. Κενομάνιος επίκλιση

Η κενομάνιος επίκλιση στην αρχή ήταν περιορισμένη σε έκταση με ασβεστόλιθους, με εναλλαγές φυλλωδών μαργών. Η κενομάνιος θάλασσα αρχικά ήταν αβαθής και οι σχηματισμοί υφάλμυροι μέχρι λιμναίοι. Αργότερα η θάλασσα βαθαίνει και καλύπτει μεγαλύτερη έκταση. Τότε αποτέθηκαν οι παχυπλακώδεις ανοιχτόφαιοι μέχρι τεφροί ασβεστόλιθοι. Τέλος κατά το σενώνιο η θάλασσα γίνεται ακόμα πιο βαθιά και με μεγαλύτερη έκταση. Η προέλαση της επίκλισης άρχισε προοδευτικά στο κενομάνιο και ολοκληρώθηκε στο μαιστρίχτιο. Έτσι παρατηρείται το γεγονός που αναφέρει ο Θ. Σπηλιάδης (1965) η κενομάνιος επίκλιση σε πολλές θέσεις να έχει καθυστερήσει μέχρι το μαιστρίχτιο, όταν σε γειτονικές περιοχές γινόταν απόθεση ολόκληρης της σειράς ιζημάτων του κενομάνιου, τουρώνιου και σενώνιου.

Την προοδευτική αυτή επίκλιση της ανωκρητιδικής θάλασσας παραδέχονταν και οι Γ. Αρώνης (1953), Δ. Κίσκουρας (1960), και Α. Ταγάρης - Γ. Κούνης (1969). Το παραπάνω γεγονός συντέλεσε ώστε το άνω κρητιδικό να έρχεται σε επαφή με τα προ-ανωκρητιδικά ιζήματα, κατά θέσεις, άλλοτε με στρώματα κενομάνιο, άλλοτε τουρώνιο και άλλοτε σενώνιο ηλικίας. Η προέλαση της επίκλισης έλαβε χώρα από Νότο προς Βορρά και από ΝΔ προ ΒΑ.



Διάγραμμα 7.4. Στρωματογραφική στήλη των στρωμάτων του άνω κρητιδικού (κατά Θ. Σπηλιάδη 1963)

7.3.5. Το Νεογενές: Νεογενείς σχηματισμοί βρίσκονται στο ΝΔ τμήμα στην λεκάνη των Μεγάρων και στο ΒΔ τμήμα στη λεκάνη των Θηβών.

A. Λεκάνη Μεγάρων

Μερικοί από τους ερευνητές κατατάσσουν τα νεογενή ιζήματα της λεκάνης στο μειόκαινο, ενώ άλλοι στο κατώτερο πλειόκαινο. Ο Δ. Θεοδωρόπουλος δέχεται ότι μέσα στην νεογενή λεκάνη υπάρχουν και οι δύο βαθμίδες. Για τις ερυθρές αργίλους μερικοί υποστηρίζουν ότι αποτελούν συνέχεια της λιγνιτοφόρας ιζηματογένεσης και ανήκουν στους ανώτερους ορίζοντες του πλειόκαινου.

Ο Γ. Μαρίνος διαιρεί το Νεογενές ως εξής:

1. *Το κατώτερο σύστημα* που αποτελείται από λιμναία, λιμνοθαλάσσια και θαλάσσια ιζήματα, εναλλασσόμενα μεταξύ τους πετρολογικά αποτελούνται από στρώματα μαργών, αργίλων, τραβερτινών, πωρόλιθων, μαργαϊκών ασβεστόλιθων και ψαμμιτών, πολύ λιγότερο από άμμο και κροκαλοπαγή.
2. *Το ανώτερο σύστημα* με χαλαρά υλικά ηπειρωτικής και χειμάρριας προελεύσεως όπως πηλοί, άργιλοι, χαλαρά και συμπαγή κροκαλοπαγή.

Η μετάβαση από το ένα σύστημα στρωμάτων στο άλλο γίνεται χωρίς φανερή διακοπή της ιζηματογένεσης. Ο Δ. Θεοδωρόπουλος διαιρεί την λεκάνη των Μεγάρων σε πέντε ορίζοντες. Στο "ανώτερο σύστημα" του Γ. Μαρίνου δίνει πλειστοκαινική ηλικία και το ονομάζει "ερυθρά σειρά". Αν διατηρηθεί ο διαχωρισμός του Γ. Μαρίνου προκύπτει:

I. Κατώτερο σύστημα στρωμάτων

α) βασικό κροκαλοπαγές

Αποτελείται από ασβεστολιθικές κροκάλες συγκολλημένες με ασβεστομαργαϊκό υλικό με χρώμα λευκοκίτρινο μέχρι κιτρινέρυθρο. Οι εμφανίσεις του βασικού αυτού κροκαλοπαγούς είναι σπάνιες, δεδομένου ότι η επαφή νεογενούς και μεσοζωικών ασβεστόλιθων στο μεγαλύτερο μέρος της είναι τεκτονική.

β) κατώτερος ορίζοντας μαργών

Αυτός αποτελείται βασικά από φυλλώδη μέχρι λεπτοστρωματώδη μάργα ή αργιλούχα μάργα, λιμνοθαλάσσιας και θαλάσσιας φάσης.

γ) οριζοντας μαργαϊκών ασβεστόλιθων

Ο οριζοντας αυτός αποτελείται από στρώματα μαργαϊκών ασβεστόλιθων και ασβεστολιθικών μάργων, με παρεμβολές μάργων, αργίλων, ψαμμιτών και λεπτών στρωμάτων λιγνίτη και ανθρακομιγούς αργίλου.

δ) ανώτερος οριζοντας μάργων

Αποτελείται από στρώματα αργιλούχων μάργων και αργίλων που εναλλάσσονται με μαργαϊκούς ασβεστόλιθους τραβερτίνες, λεπτά στρώματα λιγνίτη και σαπροπηλούς.

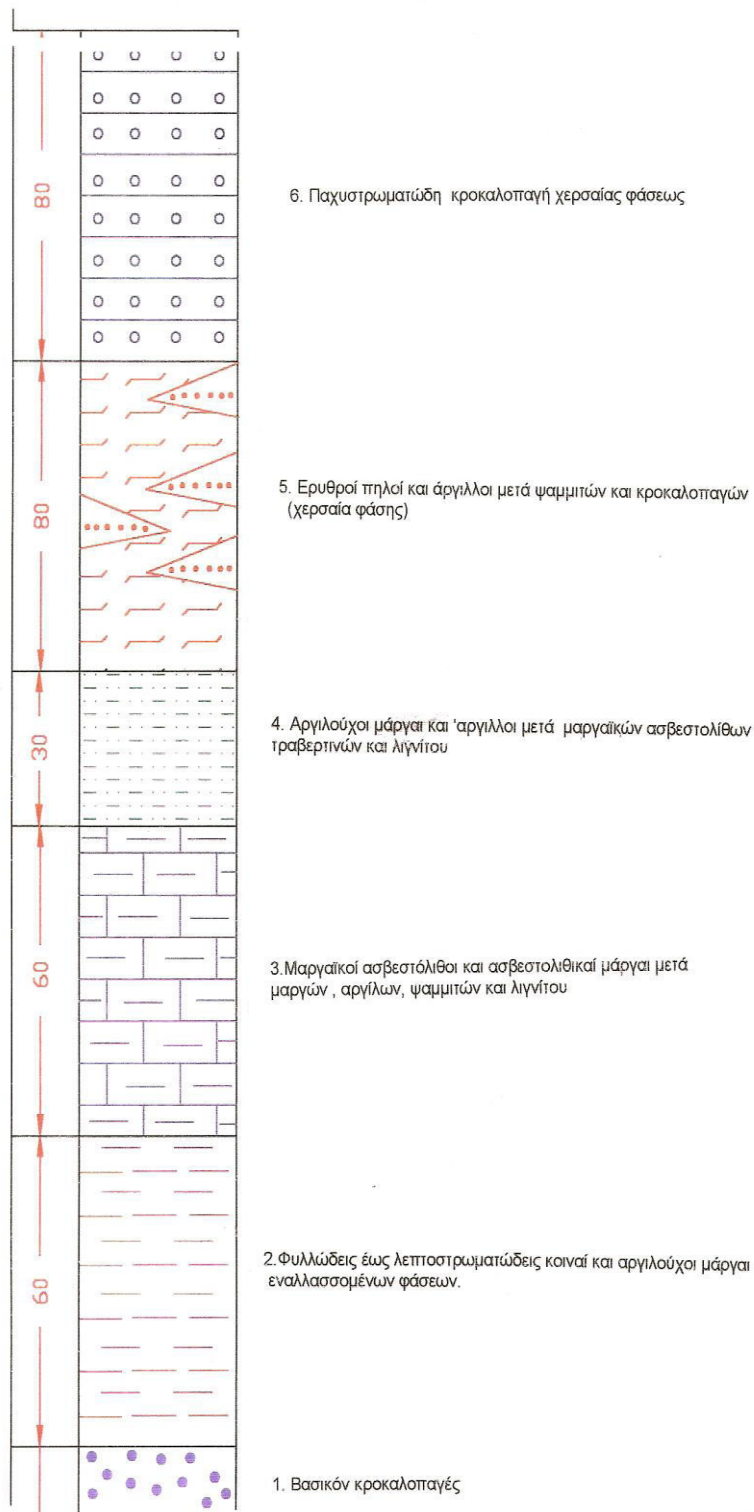
II.Ανώτερο σύστημα στρωμάτων

α) οριζοντας αργίλων και πηλών

Καστανέρυθροι άργιλοι, αμμούχοι άργιλοι και πηλοί με εναλλαγές λεπτών στρωμάτων χαλαρών κροκαλοπαγών και ψαμμιτών πάχους περίπου 80 μέτρων.

β) οριζοντας παχυστρωματωδών κροκαλοπαγών

Είναι χειμαρρώδεις και γενικά ηπειρωτικές αποθέσεις. Αποτελούνται από κροκάλες μεσοζωϊκών ασβεστόλιθων και σπανιότερα από άλλα πετρώματα και συνδέονται μεταξύ τους με ψαμμιτομαργαϊκό υλικό και το πάχος τους υπερβαίνει κατά τόπους τα 50 μέτρα.



Διάγραμμα 7.5: Στρωματογραφική στήλη των άνω πλειοκαινικών ιζημάτων της λεκάνης των Μεγάρων (κατά Θ. Σπηλιάδη 1963)

III. Ηλικία των νεογενών ιζημάτων

Οι αποθέσεις του νεογενούς της λεκάνης των Μεγάρων θεωρούνται ότι ανήκουν στο κατώτερο πλειόκαινο. Για τις αποθέσεις όμως του ανώτερου ορίζοντα δεν υπάρχουν σαφείς αποδείξεις για την ηλικία τους.

B. Λεκάνη Θηβών

I. Κατώτερο σύστημα

Αποτελείται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες, και αργίλους χωρίς τακτική εναλλαγή. Αλλού υπερσχύουν τα αδρομερή υλικά έναντι των λεπτομερών ενώ σε άλλες περιοχές ισχύει το αντίστροφο.

Η απόθεση των ιζημάτων του νεογενούς ΝΔ της λεκάνης αρχίζει με ένα κροκαλοπαγές βάσης, μέτριας συνοχής με κροκάλες κυρίως ασβεστολιθικές συνδεδεμένες με αργιλομαργαϊκό υλικό. Ακολουθούν στρώματα μαργών, αργίλων, ψαμμιτών και κροκαλοπαγών. Πολλές από τις παρεμβολές αποτελούνται από κροκαλοπαγή με κροκάλες βασικών εκρηξιγενών πετρωμάτων.

Από πλευράς ηλικίας οι νεογενείς αποθέσεις του κατώτερου συστήματος κατατάσσονται στο κατώτερο πλειόκαινο.

II. Ανώτερο σύστημα

Σε αυτό κατατάσσονται στρώματα χερσαίας φάσης που αποτελούνται από ερυθροκάστανους πηλούς και αργίλους με παρεμβολές ψαμμιτών και κροκαλοπαγών.

Η επαφή των ιζημάτων του συστήματος αυτού με τα υποκείμενα του κατώτερου συστήματα δεν έχει διευκρινισθεί αν είναι κανονική ή ανώμαλη.

Τα στρώματα του ανώτερου συστήματος θεωρούνται ανάλογα με εκείνα που αναπτύσσονται στην περιοχή Μεγάρων και τα οποία ανήκουν στο ανώτερο πλειόκαινο.

Γ. Υπολείμματα νεογενών σχηματισμών

Μάργες με εγκλείσματα μικρών κροκάλων σερπεντίνη που μεταπίπτουν τοπικά σε κροκαλοπαγή. Τα κροκαλοπαγή αυτά θεωρούνται ταυτόσημα των κροκαλοπαγών που απαντώνται στους ανώτερους οριζόντες του κατώτερου συστήματος της νεογενούς σειράς της λεκάνης των Θηβών.

7.3.6. Το Τεταρτογενές

A. Διλούβιο

I. Διλουβιακές αποθέσεις χειμάρρων

Απαντώνται στα κατώτερα τμήματα των κοιλάδων της περιοχής. Αποτελούνται από κροκάλες με ασβεσταργιλοψαμμιτικό υλικό. Η συνοχή των υλικών αυτών είναι μεγάλη, το πάχος των χειμαρρωδών αυτών αποθέσεων ποικίλλει σημαντικά.

Γενικά στις πλευρές των κοιλάδων αυτό είναι μικρό, ενώ στο εσωτερικό ανέρχεται σε δεκάδες μέτρα. Σε ανοιχτές ομαλές περιοχές υπερβαίνει τα 100 μέτρα.

II. Διλουβιακές αποθέσεις κλειστών λεκανών

Απαντούν σε περιοχές όπου η αποστράγγιση γίνεται με καταβόθρες. Η λεκάνη του οροπεδίου των Σκούρτων περιέχει τέτοιες αποθέσεις. Οι αποθέσεις αυτές είναι δύο ειδών:

- Λεπτομερείς αμμοαργιλώδεις σχηματισμοί πλούσιοι σε οξειδία Fe.
- Αδρομερέστεροι σχηματισμοί από κροκάλες και λατύπες με αμμοαργιλώδες συνδετικό υλικό.

Οι αποθέσεις της πρώτης κατηγορίας έχουν τα χαρακτηριστικά ενός παλαιοεδάφους.

Οι προαναφερθέντες σχηματισμοί των κλειστών λεκανών χαρακτηρίζονται από έντονο ερυθρό ή καστανέρυθρο χρώμα.

III. Διλουβιακά πλευρικά κορήματα

Είναι σχηματισμοί ισχυρής συνοχής χρώματος κιτρινόφαιου που αποτελούνται από λατύπες λίγο ή περισσότερο αποστρογγυλωμένες με ασβεσταργιλικό συνδετικό υλικό. Οι σχηματισμοί αυτοί θεωρούνται ότι είναι από τους παλαιότερους του Διλούβιου.

B. Αλλούβιο

I. Σύγχρονες αποθέσεις χειμάρρων

Αδρομερή υλικά κυρίως κροκάλες και άμμους καταλαμβάνουν κοίτες χειμάρρων και χαραδρώσεων.

II. Αλλουβιακές αποθέσεις κοιλάδων και κλειστών λεκανών.

Προέρχονται από διάβρωση ασβεστόλιθων και αποτελούν μορφές καρστικών βυθισμάτων, ποικίλων διαστάσεων. Συναντώνται συνήθως στις αξονικές ζώνες των κοιλάδων.

III. Αναβαθμίδες χειμάρρων

Αποτελούν κατά διαστήματα λεπτές επιμήκεις λωρίδες από αδρομερή κυρίως υλικά.

Αναπτύσσονται στις σημερινές κοίτες των χειμάρρων ή στις πλευρές των κοιλάδων.

IV. Κορήματα κλιτύων

Αναπτύσσονται στις κλιτής των ασβεστολιθικών κυρίως ορεινών όγκων και αποτελούνται από ασβεστολιθικές λατύπες ποικίλου μεγέθους και είναι ασύνδετες.

V. Αποσαθρώματα πετρωμάτων

Είναι σχηματισμοί που έχουν χάσει την αρχική συνοχή τους και βρίσκονται στην θέση που σχηματίστηκαν. Αυτοί οι σχηματισμοί απαντώνται σε νεοπαλαιοζωϊκούς σχιστοψαμμίτες και άλλους σχηματισμούς αργιλικής σύστασης και κυρίως στα νεογενή ιζήματα. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση ο μανδύας των αποσαθρωμάτων καλύπτει κατά το μέγιστο μέρος τα νεογενή ιζήματα από τα οποία προέρχεται, ιδιαίτερα στη λεκάνη των Θηβών.

7.4 Τεκτονική της ευρύτερης περιοχής

Η τεκτονική της περιοχής χαρακτηρίζεται από την πολλαπλή πτύχωση των στρωμάτων, αποτέλεσμα της οποίας είναι η παρουσία αλληπάλληλων συγκλίνων και ακτίκλινων που έχουν υποστεί κατάτμηση σαν αποτέλεσμα των παραπάνω πτυχώσεων. Η ένταση των πιέσεων η διάρκεια τους και η φύση των πετρωμάτων καθορίζουν το είδος και την έκταση των μεταβολών.

Οι παχυπλακώδεις άστρωτοι μεσοτριαδικοί ασβεστόλιθοι έχουν υποστεί έντονη διάρρηξη και είναι ανακρυσταλωμένοι. Τα νεοπαλαιοζωϊκά ιζημάτα, οι κατωτριαδικοί λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθοι, με κερατόλιθους, σχιστόλιθους, κ.λ.π., οι ανωτριαδικοί λεπτοπλακώδεις μέχρι μεσοπλακώδεις ασβεστόλιθοι καθώς επίσης και τα κατώτερα μέλη των ανωκρητιδικών ιζημάτων, παρουσιάζουν μικρό κατακερματισμό και μικρότερο βαθμό μεταμόρφωσης. Τα πρώτα είναι δύσκαμπτα και μικρής πλαστικότητας πετρώματα, ενώ τα δεύτερα εύκαμπτα και μεγάλης πλαστικότητας.

7.4.1 Κύρια συστήματα πτυχώσεων. Οι πτυχώσεις της περιοχής οφείλουν τη γένεση τους σε τρεις κυρίως φάσεις της αλπικής ορογένεσης και συγκεκριμένα: της παλαιοκιμμερικής, της πυρηναικής και μια άλλης, που ο χρόνος εκδήλωσής της δεν μπορεί να προσδιοριστεί. Οι άξονες πτυχώσεων της παλαιοκιμμερικής έχουν διεύθυνση ΑΒΑ-ΔΝΔ, που μεταβάλλεται τοπικά σε Α-Δ. Η διεύθυνση των αξόνων της πυρηναικής πτύχωσης είναι ΒΑ-ΝΔ, ενώ οι πιέσεις προέρχονταν από ΝΑ με κατεύθυνση ΒΔ.

I. Παλαιοκιμμερική ορογένεση

Η δράση της ήταν μικρή σε έκταση αλλά μεγάλη σε ένταση με αποτέλεσμα την έντονη πτύχωση και την εκδήλωση εφαιπομενικών κινήσεων, με τη μορφή εφιππεύσεων ή μικρών επωθήσεων, που είναι φανερές κυρίως στην οροσειρά της Πάστρας.

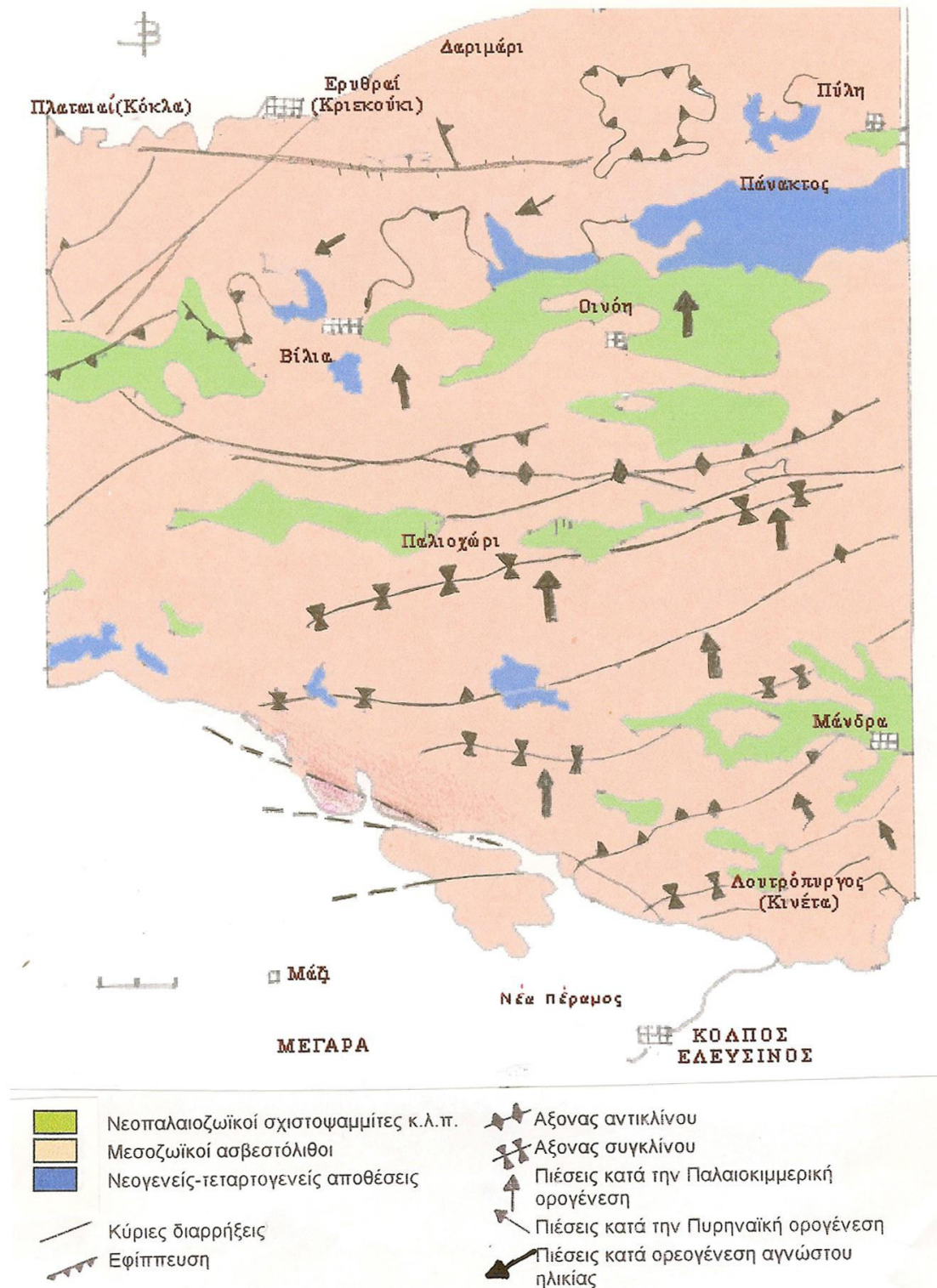
α) Εφιππευση όρους Πάστρας: σε μήκος 15 περίπου km σε ευθεία γραμμή και από το σημείο δυτικά της μονής Οσίου Μελετίου, μέχρι 4 km δυτικά της κωμόπολης Βίλλια, μπορεί κανείς να παρακολουθήσει τα όρια της τεκτονικής επαφής των νεοπαλαιοζωϊκών σχιστοψαμμιτικών κ.λ.π. ιζημάτων, τα οποία επίκεινται των ανωτριαδικών ασβεστόλιθων νεώτερης ηλικίας.

Η γραμμή των τεκτονικών ορίων ακολουθεί τις κορυφές της Πάστρας και κατέρχεται μέχρι τα βόρεια κράσπεδα της κοιλάδας της Οινόης - Κάζας-Βιλλίων.

β) Άλλες εφαιπτόμενες κινήσεις : Συχνά οι μεταξύ των μεσο-τριαδικών λευκών άστρωτων ασβεστόλιθων και των στρωμάτων του παλαιοζωϊκού οι αναπτυσσόμενοι κάτω-μεσοτριαδικοί ασβεστόλιθοι απουσιάζουν εντελώς γεγονός που οφείλεται σε διαφορετικές κινήσεις των στρωμάτων και όχι στην μη απόθεση των κάτω - μεσοτριαδικών ασβεστόλιθων.

II. Πυρηναιϊκή ορογένεση

Είχε μεγάλη εξάπλωση στο χώρο της Ανατολικής Ελλάδας. Σε αυτή οφείλεται η διακοπή της ιζηματογένεσης του φλύσχη. Αυτός επίκειται σε συμφωνία με τους σενώνιους ασβεστόλιθους. Η πυρηναιϊκή ορογένεση στην περιοχή γίνεται αντιληπτή από την πτύχωση των ανωκρητιδικών στρωμάτων με άξονες διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ.

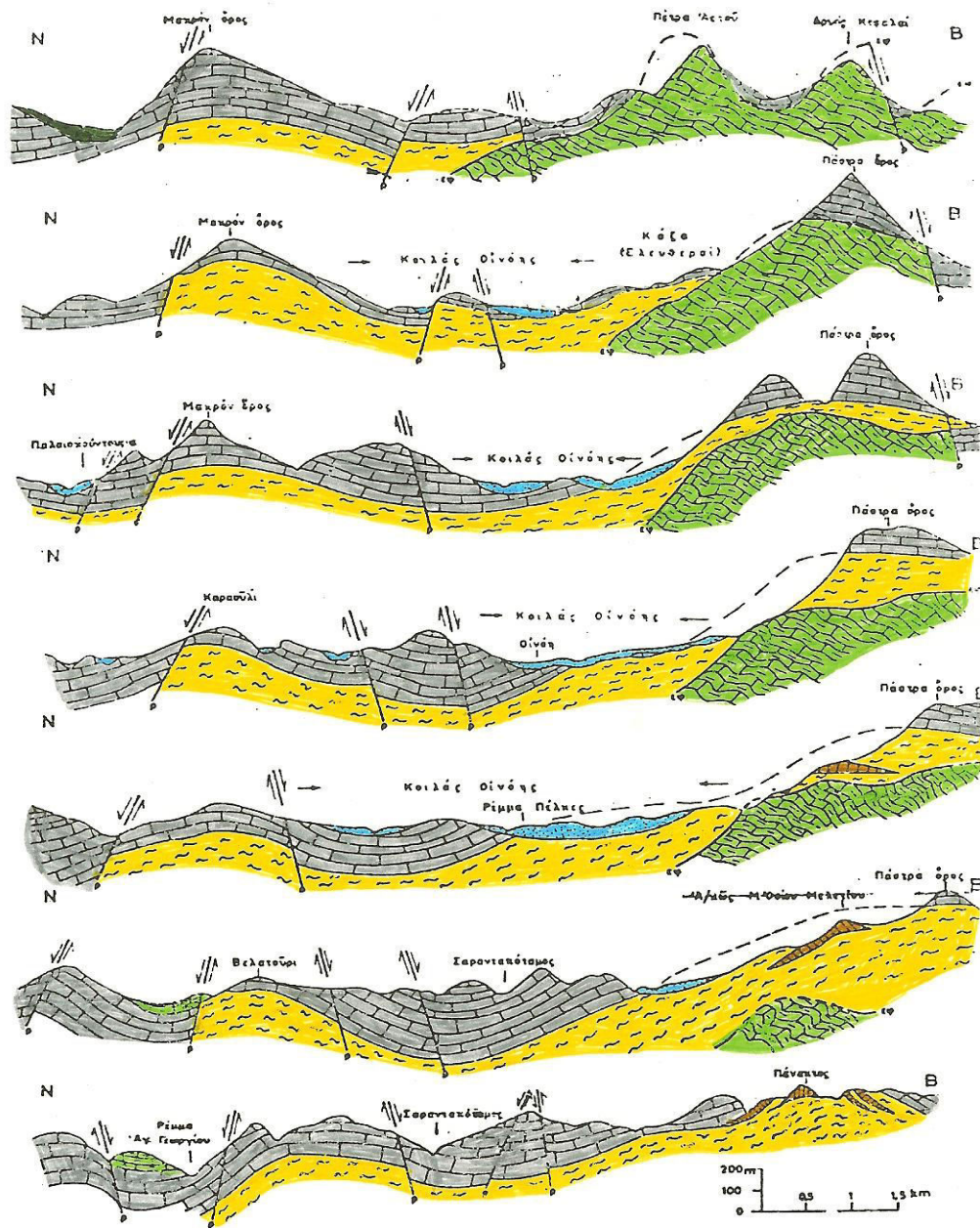




Διάγραμμα 7.5

7.4.2 Κύρια συστήματα ρηγμάτων. Στην περιοχή παρατηρούνται τρία κύρια συστήματα ρηγμάτων ένα ABA-ΔΝΔ διεύθυνσης, ένα άλλο ΒΑ-ΝΔ διεύθυνσης και τέλος ένα ΒΔ-ΒΑ διεύθυνσης. Το πρώτο σύστημα έχει άξονες παράλληλους στις διευθύνσεις των αξόνων των πτυχών της παλαιοκιμμερικής ορογένεσης. Τα ρήγματα του δεύτερου συστήματος τέμνουν με αμβλεία γωνία τα ρήγματα του πρώτου. Τα σημαντικότερα ρήγματα είναι εκείνα του τρίτου συστήματος.

7.4.3 Τεκτονική ιστορία της περιοχής. Διαπιστώθηκε η εκδήλωση της παλαιοκιμμερικής πτύχωσης μετά την απόθεση των ανωτριάδικών ιζημάτων. Αποτέλεσμα ήταν η χέρσωση της περιοχής που κράτησε όλη την περίοδο από το κατώτερο ιουρασικό μέχρι το κατώτερο κρητιδικό με συνέπεια την μη δυνατότητα απόθεσης ιζημάτων. Η παλαιοκιμμερική πτύχωση αναγνωρίζεται από την εφίπνευση των νεοπαλαϊοζωικών ιζημάτων πάνω στους ανωτριάδικούς ασβεστόλιθους στην περιοχή Μονής Οσίου Μελετίου- Στενωπού Κάζας - Βιλλίων.

Το γεγονός της κενομάνιας επίκλησης δείχνει την προηγηθείσα εκδήλωση τεκτονικής κίνησης η οποία προκάλεσε τη θαλάσσειση της περιοχής που είχε χερσεύσει από το Ανώτερο τριαδικό. Η κίνηση που προκάλεσε την επίκληση είναι η Αυστριακή ορογένεση. Η ύπαρξη του φλύσχη στην ευρύτερη περιοχή υποδηλώνει την εκδήλωση της πυρηναιϊκής πτύχωσης, που σ' αυτήν οφείλεται η διακοπή της ιζηματογένεσής του. Μετά την ολοκλήρωση της τελευταίας αυτής πτύχωσης ακολούθησε περίοδος χαλάρωσης των πιέσεων και δημιουργία μεγάλων ρηγμάτων βαρύτητας, σχηματίζοντας τεκτονικά κέρατα και τεκτονικές τάφρους που μέσα τους αποτέθηκαν οι νεογενείς σχηματισμοί των λεκανών Θηβών και Μεγάρων.



- | | | | |
|---|---|---|---|
|  | Νεοπαλαιοζωϊκοί σχιστοψαμμίτες κ.λ.π |  | Ανω τριαδική μελανότρωφοι πλακώδεις έως λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθοι |
|  | Ασβεστόλιθοι εντός του Νεοπαλαιοζωϊκού |  | Διλουβιακά κορήματα |
|  | Κάτω και μεσοτριαδική παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθοι |  | Τεταρτογενής επιπτεώσεις |

Διάγραμμα 7.6

Η βαλαχική πτύχωση ανόρθωσε τα στρώματα του ανώτερου πλειόκαινου. Ακολούθησε η πασαδενική ορογενετική κίνηση μετά την απόθεση των πλειστοκαινικών λατυποκροκαλοπαγών. Στη διάρκεια του ολόκαινου έλαβε χώρα μικρή ηπειρογενετική κίνηση.

Τέλος κατά τους ιστορικούς χρόνους υπάρχει μικρή καθοδική κίνηση όπως διαπιστώνεται από τη θαλάσσειση ιστορικών μνημείων.

7.4.4. Γεωτεκτονική τοποθέτηση της περιοχής: Γεωτεκτονικά, η περιοχή είχε ενταχθεί από τον C.Renz (1955) στην ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, εξ' αιτίας της ύπαρξης βωξιτικών κοιτασμάτων. Αυτή τη θέση δέχεται και ο Ι.Τρικαλινός (1948) για την Αττική. Στην ίδια ζώνη κατατάσσει τα ιζήματα της περιοχής και ο Γ. Αρώνης (1953), που δέχτηκε ότι ο σχηματισμός τους παρατηρήθηκε κατά τους χρόνους μεταξύ κάτω και άνω κρητιδικού, συσχετίζοντας αυτά με τα ανάλογα κοιτάσματα του ευρύτερου χώρου της ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας.

Οι Α. Τάταρης-Γ. Χριστοδούλου (1958), αναφερόμενοι στην περιοχή Σαλαμίνας-Αιγάλεω-Ελευσίνας, αναφέρουν: "Μπορούμε να δεχθούμε ότι η περιοχή Σαλαμίνας-Αιγάλεω-Ελευσίνας αποτελεί μετάβαση από την μια ζώνη (Ανατολ. Ελλάδα) στην άλλη (Παρνασσού-Γκιώνας), ανεξάρτητα της υπάρξεως τεκτονικών γεγονότων"

Ο J.Aubouin (1958) κατατάσσει την περιοχή στην υποπελαγονική ζώνη, περιγράφοντας τη παλαιογεωγραφική εξέλιξη των Ελληνίδων οροσειρών κατά το μεσοζωϊκό και τριτογενές, δέχεται ότι οι γεωλογικοί σχηματισμοί της υποπελαγονικής ζώνης αντιπροσωπεύουν ιζήματα που αποτέθηκαν στο εσωτερικό περιθώριο του γεωσυγκλίνου της Πίνδου και στο χείλος του πελαγονικού υβώματος.

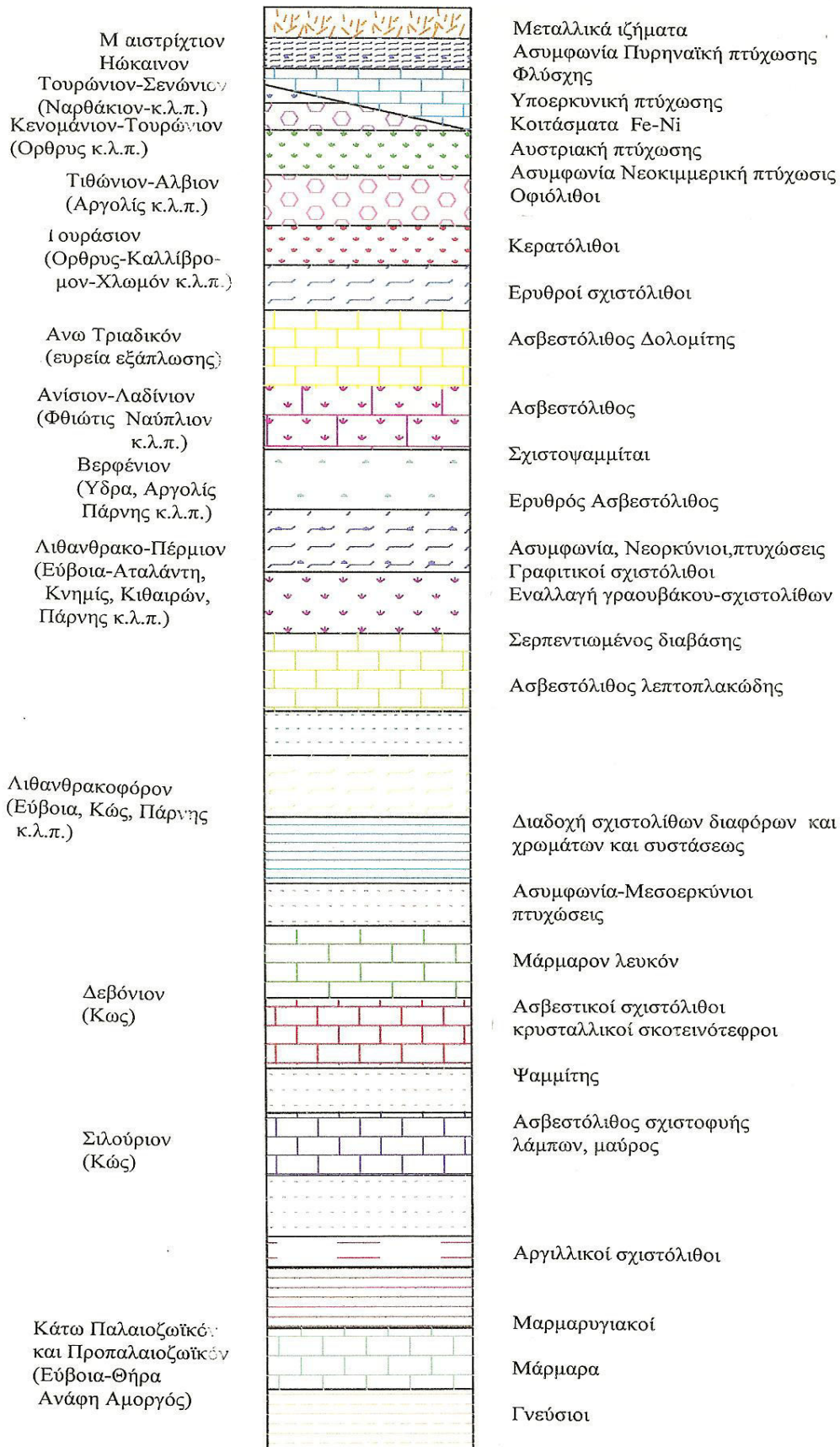
Ο Α.Τάταρης (1967), ύστερα από έρευνες στην περιοχή Σκαρμαγκά-Αιγάλεω-Πειραιά και σε άλλες περιοχές της Αττικής κατατάσσει τα ιζήματά τους στη ζώνη Ανατολικής Ελλάδος, ενώ ο Θ. Σπηλιάδης εντάσσει την περιοχή στην ζώνη Ανατολικής Ελλάδας. Την ίδια τοποθέτηση κάνουν και οι Α.Τάταρης-Γ. Κούνης (1969). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η περιοχή τοποθετείται γεωτεκτονικά στη ζώνη Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική).

Η απουσία ιζημάτων από κατώτερο ιουρασικό μέχρι κάτω-κρητιδικό οφείλεται σε ορογενετική κίνηση, μικρή σε έκταση και ισχυρή σε ένταση. Χρονικά τοποθετείται στη φάση της παλαιοκιμμερικής πτύχωσης. Με τούτη την κίνηση ένα τμήμα του

γεωσυγκλίνου εχέρσευσε μέχρι το άνω κρητιδικό που καλύφθηκε από την κενομάνιο θάλασσα, ενώ στο υπόλοιπο χώρο συνεχίστηκε η ιζηματογένεση, σε άλλα σημεία συνεχώς σε άλλα με διακοπές μέχρι το ανώτερο ιουρασικό (Λοκρίδα-Εύβοια) και αλλού μέχρι το κατώτερο κρητιδικό (Σαλαμίνα). Εκτιμάται ότι στην περιοχή η στρωματογραφική εξέλιξη ήταν η ίδια όπως και στις άλλες περιοχές της ζώνης Ανατολ. Ελλάδας μέχρι το ανώτερο τριαδικό. Στη συνέχεια και με τη δράση της παλαιοκιμμερικής πτύχωσης διακόπηκε η ιζηματογένεση, την ίδια στιγμή που σε άλλες περιοχές του γεωσυγκλίνου της Ανατολικής Ελλάδας αυτή συνεχιζόταν. Αυτό προφανώς οφειλόταν στο γεγονός ότι η πτύχωση ήταν μικρής έκτασης. Η χερσεύουσα περιοχή παρέμεινε τέτοια μέχρι την κενομάνια επίκλιση.

ΕΞΕΛΙΞΗ ΓΕΩΣΤΡΑΤΙΚΟΤΗΤΟΣ ΤΥΠΟΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ					
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ ↓		ΤΥΠΟΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗ ΖΩΝΗ →		ΣΤΗ ΣΤΕΝΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΓΑΡΩΝ ΕΡΤΩΡΩΝ	
		ΣΤΟΝ ΕΡΤΩΡΟ ΤΗΣ ΑΝ. ΕΛΛΑΔΑΣ			
ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝ.		ΑΝΑΔΤΣΗ		ΑΝΑΔΤΣΗ	
ΠΛΕΙΟΚΑΙΝΟΝ	Ανωτερο Κατωτερο			ΑΝΑΔΤΣΗ	
ΜΕΙΟΚΑΙΝΟΝ	Ταρτονιο Ελβετιο Βουρδουγαλιο Ακονιτονιο	ΑΝΑΔΤΣΗ			
ΟΛΙΓΟΚΑΙΝΟΝ				ΑΝΑΔΤΣΗ	
ΜΩΚΑΙΝΩΝ	Ανωτ. (πρισμα) Μεσ. (λουτηο) Κατωτ.	ΑΝΑΔΤΣΗ			
ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ	Ανωτερο { Μαιστριχτιο Σενονιο { αν. κατ. Τουρονιο Καινομανιο			ΑΝΑΔΤΣΗ	
	Κατ. { Αχτιο Βαρεμιο Νεοκομιο	ΑΝΑΔΤΣΗ			
ΙΟΤΡΑΞΙΤΙΚΟ	Ανωτερο { Πορτλαου (Μαλμιο) { Κιμμεριου			ΑΝΑΔΤΣΗ	
	Μεσο Ανωτ (Δογγεριο) Κατωτ.	Ραβιολαριτελ Οφιολιθοι Ανατ. οροσ. κατα Γ. αεριου	Ανωτ. (πρισμα)		
	Κατωτ. Ανωτ (Τοαρ) (Λωσιο) Μεσο Κατωτ.	Ασβεστολιθοι με γυτορπειο	Ανωτ. (πρισμα)		
ΤΡΙΑΔΙΚΟ	Ανωτερο { Ραιτιο Νοριο Κορινο	ΑΝΑΔΤΣΗ		Ασβεστολιθοι και δολομιτελ με μαλομβια	
	Μεσο Λαβινο Κυλυσιο			Ερυθροι ασβεστολιθοι με αμμωνιτα μαλομβια	Ασβεστολιθοι και δολομιτελ με Diplogore
	Κατωτερο				Και

Διάγραμμα 7.7



Διάγραμμα 7.8

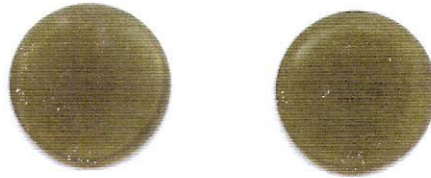
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ

8.1 Εφαρμογή μεθόδου φασματογραφίας ακτινών - Χ

Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην Υπηρεσία Έρευνας και Ανάπτυξης Προϊόντων της εταιρείας "TITAN A.E.", με εφαρμογή της φασματογραφίας ακτινών - Χ. Η ανάλυση του υλικού στο X - Ray Fluorescence (XRF) βασίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πηγή ακτινών - Χ, με τις οποίες επιτυγχάνεται διέγερση των στοιχείων του δείγματος. Μετά τη διέγερση το δείγμα παρέχει δευτερογενή ακτινοβολία (φθορισμός) σε μήκη κύματος χαρακτηριστικά των στοιχείων που ανιχνεύονται. Η εκπεμπόμενη δευτερογενής ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα κρύσταλλο ανάλυσης, που έχει σταθερή απόσταση d μεταξύ των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και περιθλά σε διαφορετικές γωνίες την ακτινοβολία ανάλογα με το μήκος κύματός της. Η τελευταία προσπίπτει σε διαφορετικούς φωτοανιχνευτές της συστοιχίας δίνοντας έτσι την ποιοτική ανάλυση του δείγματος. Ταυτόχρονα η ενέργεια της δευτερογενούς ακτινοβολίας μετατρέπεται σε ένα ηλεκτρονικό σήμα, το οποίο ανάλογα με την ένταση παρέχει μέτρηση της ποσοστιαίας αναλογίας συγκέντρωσης του στοιχείου που ανιχνεύεται στο δείγμα [172].

8.2 Προπαρασκευή δειγμάτων

Το προς ανάλυση υλικό διοχετεύθηκε σε θραυστήρα σιαγόνων με άνοιγμα εξόδου 2mm. Το προϊόν της θραύσης ομογενοποιήθηκε και διοχετεύθηκε σε δειγματολήπτη Jones απ' όπου ελήφθησαν δύο δείγματα των 25gr τα οποία προκειμένου να αναλυθούν, υπέστησαν την ακόλουθη προπαρασκευή. Τα δείγματα αλέσθηκαν σε μηχανή της SIEBTECHNIK, αφού πρώτα προστέθηκαν δύο σταγόνες αραιού διαλύματος τριεθυλοναμίνης (TEA) στο καθένα. Με την προσθήκη της τελευταίας πετυχαίνεται μεγαλύτερη αραιώση και λεπτότητα του υλικού, στο επόμενο στάδιο παρασκευής της "πέρλας". Κατόπιν αναμείχθηκαν 2.8gr από κάθε δείγμα με 14gr FLUX το καθένα. Τα δύο δείγματα που προέκυψαν τοποθετήθηκαν σε μηχανή της HERZOG όπου και τήχθηκαν σε υψηλή θερμοκρασία. Ακολούθως το τήγμα αφέθηκε ελεύθερο να στερεοποιηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος, λαμβάνοντας έτσι την τελική μορφή, "πέρλα", που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση. (Διάγραμμα 8.1).



Διάγραμμα 8.1: "Πέρλα".

8.3 Αποτελέσματα

Η χημική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε μηχανή Simultaneous X-Ray, Spectrometer PW 1606/00 της PHILIPS. (Διάγραμμα 8.2). Οι χημικές αναλύσεις των δύο δειγμάτων έδωσαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 8.1. και 8.2.

Πίνακας 8.1: Χημική και Ποσοτική Ανάλυση Δείγματος 1

ΔΕΙΓΜΑ 1	% Κατά Βάρος
SiO ₂	52.61
Al ₂ O ₃	24.56
Fe ₂ O ₃	6.89
CaO	2.89
MgO	2.67
K ₂ O	4.32
Na ₂ O	0.31
Απώλεια πύρωσης στους 1000°C	5.25
Σύνολο	99.58

Πίνακας 8.2: Χημική και Ποσοτική Ανάλυση Δείγματος 2

ΔΕΙΓΜΑ 2	% Κατά Βάρος
SiO ₂	64.99
Al ₂ O ₃	17.23
Fe ₂ O ₃	6.40
CaO	1.28
MgO	2.40
K ₂ O	2.57
Na ₂ O	1.23
Απώλεια πύρωσης στους 1000°C	3.62
Σύνολο	99.71



Διάγραμμα 8.2: Φασματογράφος ακτίνων - Χ. Simultaneous X- Ray Spectrometer. PW 1606/00 της PHILIPS

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ-ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (D.S.C - TG)

9.1 Βασικές αρχές της μεθόδου

Ο όρος "διαφορική θερμική ανάλυση" (D.T.A.) αφορά την τεχνική της καταγραφής της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ μίας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς, καθώς και τα δύο αυτά υφίστανται την ίδια θερμοκρασιακή μεταχείριση, σε περιβάλλον ελεγχόμενης ψύξης ή θέρμανσης. Η καμπύλη που λαμβάνεται από το καταγραφικό ονομάζεται διαφορική θερμική καμπύλης της D.T.A.

Σε αντίθεση με τα D.T.A. όργανα τα D.S.C. (Differential Scanning Calorimetry) μπορούν να διαβαθμιστούν (Calibrated) για μετρήσεις θερμικής ροής (Heat Flux). Τα D.S.C. όργανα μετρούν το ποσό ενέργειας που δίνεται στο δείγμα, καθώς αυτό υπόκειται σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, προκειμένου να κρατείται η θερμοκρασία του σταθερή. Υπάρχουν δύο τύποι D.S.C. που χρησιμοποιούνται ευρέως: το D.S.C. θερμικής ροής (Heat Flux) και το D.S.C. αντιστάθμισης ενέργειας (Power Compensation). Παρόλο που και στους δύο τύπους η ένδειξη του οργάνου οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, ο τρόπος που μετριέται η "θερμική ροή" είναι τελείως διαφορετικός από τον τρόπο που μετριέται η "αντιστάθμιση ενέργειας". Το σύστημα μέτρησης "θερμικής ροής" είναι παθητικό ενώ το σύστημα "αντιστάθμισης ενέργειας" είναι ενεργό [173].

Στο D.S.C "αντιστάθμισης ενέργειας", το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση του ανθρακούχου σχιστόλιθου, το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται σε ξεχωριστά θερμοστοιχεία. Στην περίπτωση αυτή μετριέται η διαφορά θερμικής ενέργειας, που χρειάζεται για να διατηρείται το δείγμα και το υλικό αναφοράς διαρκώς στην ίδια θερμοκρασία ($\Delta T=0$). Αυτό επιτυγχάνεται με συνεχή παρακολούθηση της διαφοράς θερμοκρασίας (ΔT), με ένα θερμόμετρο ή με ένα θερμοηλεκτρικό σύστημα και στη συνέχεια με αυτόματη ρύθμιση της ενέργειας που διοχετεύεται στα ξεχωριστά θερμοστοιχεία. Η διαφορά της παρεχόμενης ενέργειας είναι μία απευθείας μέτρησης της μεταβολής της θερμικής ενέργειας του δείγματος [174].

Οι κορυφές στις καμπύλες D.S.C. "αντιστάθμισης ενέργειας", μπορούν να έχουν και αντίθετη φορά από την ενδόθερμη και εξώθερμη κορυφή της "διαφορικής θερμικής ανάλυσης" D.T.A.,

καθώς και από τις κορυφές της D.S.C. “θερμικής ροής”, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σχιστόλιθο.

9.2 Εφαρμοσιμότητα της μεθόδου

Αν η εξεταζόμενη ουσία είναι θερμικώς ενεργή στη θερμοκρασιακή περιοχή που χρησιμοποιείται, τότε η καμπύλη D.T.A. ή D.S.C. παρουσιάζει μία σειρά κορυφών, που η θέση τους είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία. Είναι χαρακτηριστικό ότι δεν υπάρχουν δύο υλικά που να δίνουν την ίδια ακριβώς καμπύλη D.S.C. Ακόμα και ελάχιστη διαφορά στη χημική σύνθεση ή στην κρυσταλλική δομή τους αντικατοπτρίζεται, είτε στη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση, είτε στη μορφή και το μέγεθος της κορυφής, είτε και στα δύο μαζί. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, κάθε ουσία δίνει μία χαρακτηριστική καμπύλη D.S.C., μέσω της οποίας μπορεί να ταυτοποιηθεί.

Η μέθοδος D.S.C. μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό και με άλλες μεθόδους όπως η “θερμοβαρυμετρική” (TG-Thermogravimetry). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου TG η μετρούμενη ποσότητα είναι το βάρος του δείγματος, το οποίο υφίσταται την επίδραση θερμοκρασιακής μεταβολής. Από τη μελέτη της καμπύλης TG είναι δυνατή η εκτίμηση της ποσοτικής σύστασης του δείγματος. Η ίδια καμπύλη φανερώνει την ανώτατη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται μεταβολή του βάρους του δείγματος, κατά την θέρμανσή του.

9.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λαμβανόμενη καμπύλη D.S.C. είναι, ο ρυθμός θέρμανσης κυρίως και κατά δεύτερο λόγο το σύστημα θερμοζυγών και η ευαισθησία του καταγραφικού.

I. Ρυθμός θέρμανσης

Επηρεάζει το ύψος, το πλάτος και τη θερμοκρασία κορυφής όπως επίσης και τις αντιδράσεις διάσπασης που πραγματοποιούνται. Γενικά γρήγορος ρυθμός θέρμανσης απαιτεί μικρότερη ευαισθησία καταγραφής της (ΔT) αλλά οι γειτονικές κορυφές τείνουν να ταυτιστούν μεταξύ τους. Αντίθετα για αργό ρυθμό απαιτείται μεγαλύτερη ευαισθησία στο καταγραφικό. Ο μη ομοιόμορφος τρόπος θέρμανσης μπορεί να επιδράσει σημαντικά στη μορφή της καμπύλης ιδιαίτερα όταν πρόκειται για αντιδράσεις διάσπασης.

II. Θερμοστοιχεία

Η προσεκτική τοποθέτηση του δείγματος πάνω στην κεφαλή του θερμοστοιχείου και η προσπάθεια να κρατηθούν τα σύρματα στην αρχική τους θέση αφαιρεί ένα σημαντικό ποσοστό λάθους. Για μετρήσεις ακριβείας τα θερμοστοιχεία πρέπει να ελέγχονται με υλικά που έχουν γνωστή θερμοκρασία τήξεως, πήξεως ή διάσπασης.

III. Ευαισθησία του καταγραφικού

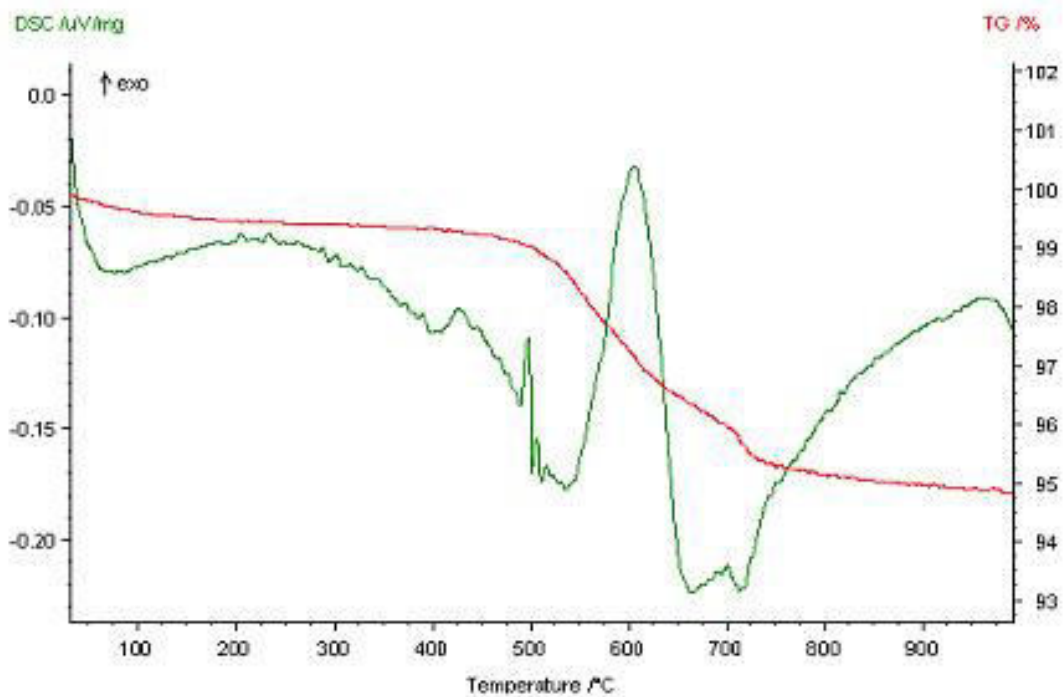
Επιλογή μικρής ευαισθησίας έχει σαν αποτέλεσμα την καταγραφή όλων των μεγάλων κορυφών, αλλά υπάρχει κίνδυνος να μην καταγραφούν οι μικρές κορυφές. Αντίθετα με μεγάλη ευαισθησία δεν λαμβάνονται οι μεγάλες διότι βγαίνουν έξω από το χαρτί του καταγραφικού.

9.3 Εφαρμογή της μεθόδου (D.S.C. - TG)

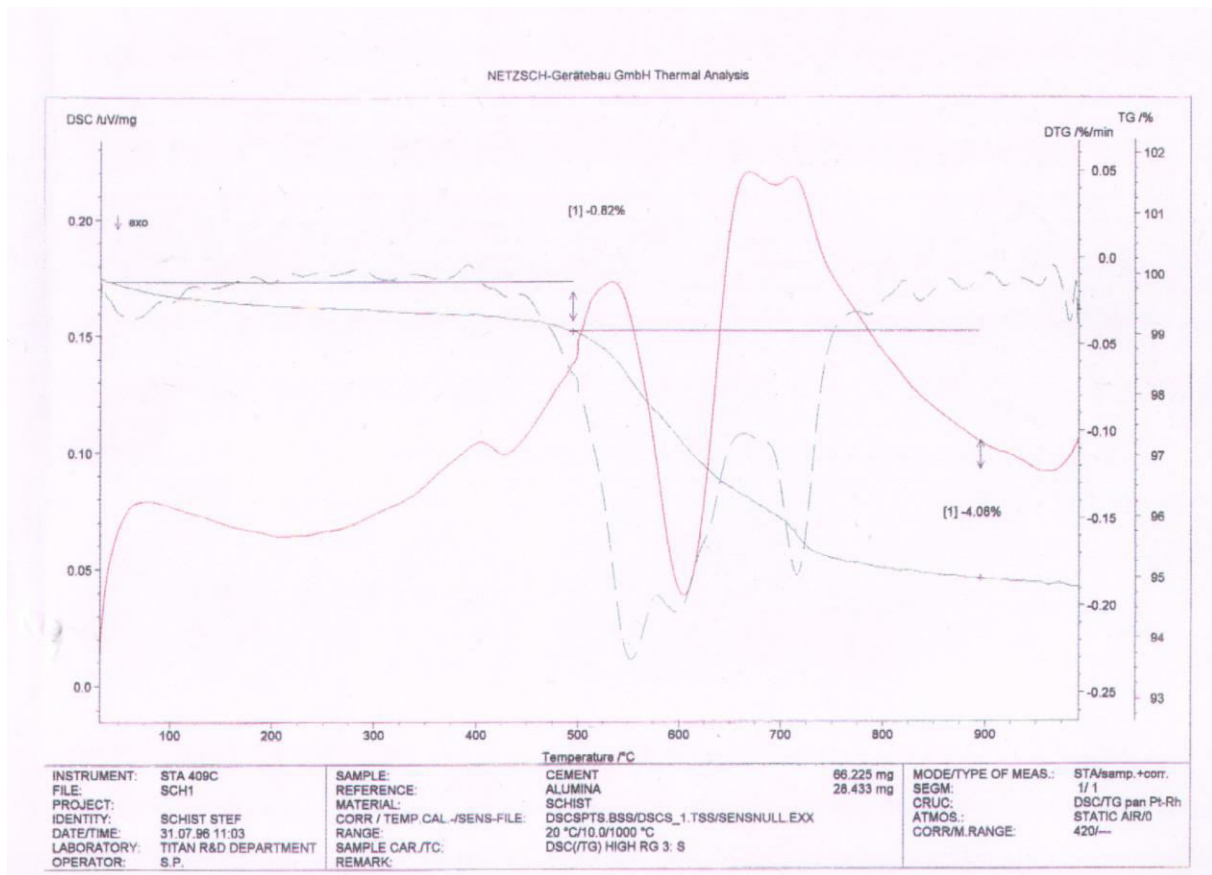
Για την εφαρμογή της μεθόδου " διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης" χρησιμοποιήθηκε όργανο D.S.C. "αντιστάθμισης ενέργειας" TASC 414/3 της NETZSCH - TG. (Σχήμα 9.1.). Έγιναν δύο μετρήσεις, εκ των οποίων στην πρώτη η θέρμανση έγινε σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (εκείνου που είχε εγκλωβιστεί στα θερμοστοιχεία), ενώ η δεύτερη έγινε παρουσία αζώτου. Σκοπός της παρουσίας του αζώτου, στη δεύτερη περίπτωση είναι η δέσμευση του ελεύθερου οξυγόνου έτσι ώστε να μη έχουμε καύση της οργανικής ύλης, δηλαδή του περιεχομένου άνθρακα. Η παροχή του αζώτου ήταν 125ml/h. Και στις δύο περιπτώσεις το υλικό αναφοράς ήταν αλουμίνα βάρους 28.433mg. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10°C/min, ενώ η θερμοκρασιακή περιοχή που έγινε διερεύνηση ήταν, στην πρώτη περίπτωση, 20°C - 1000°C, ενώ στη δεύτερη 20°C - 1400°C. Λοιπά στοιχεία αναγράφονται στα διαγράμματα που ελήφθησαν από το καταγραφικό, τα οποία παρατίθενται στα **Σχήματα 9.2, 9.3 και 9.4, 9.5, 9.6.**



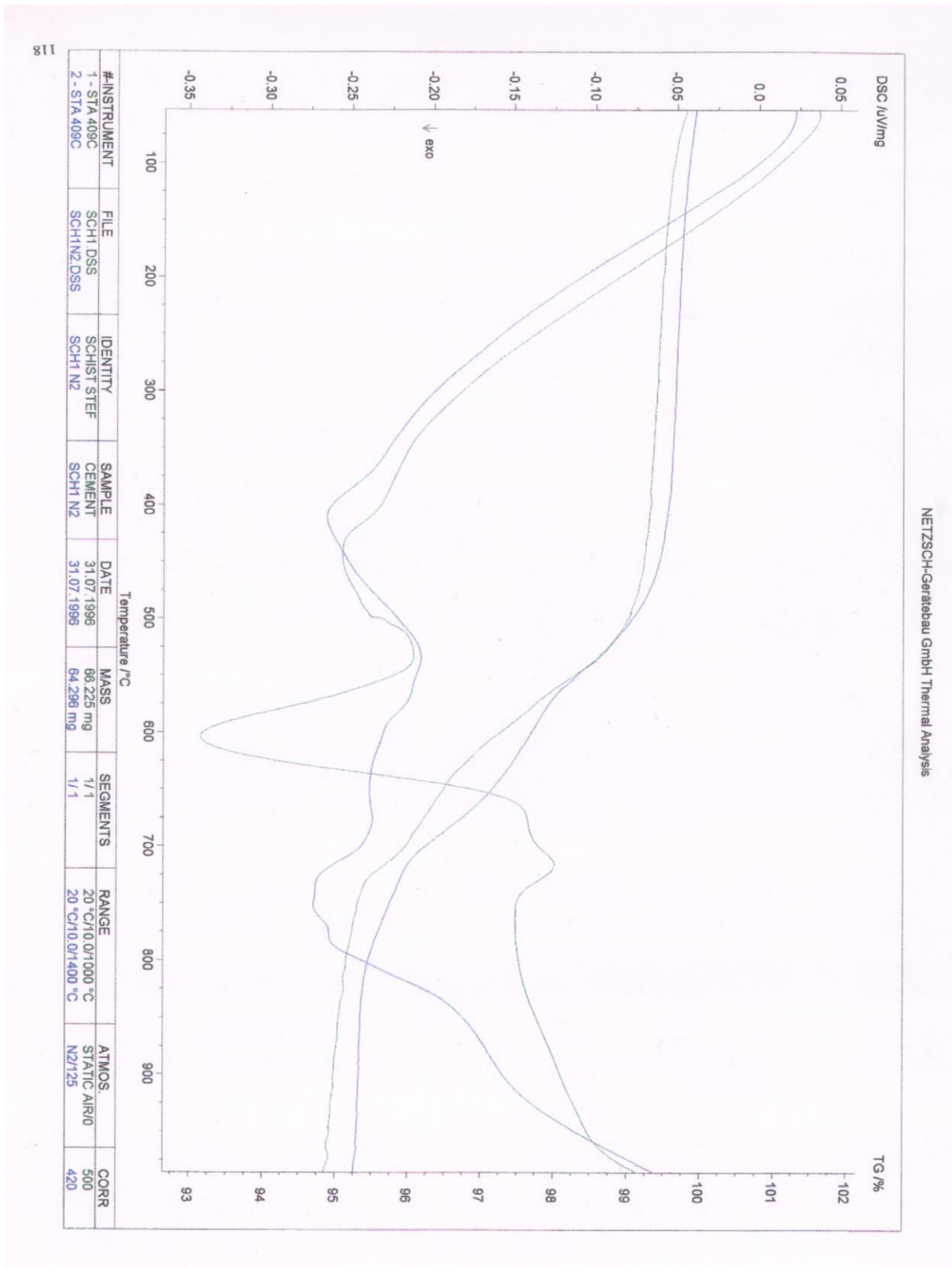
Σχήμα 9.1: Διερεύνηση διαφορικής θερμιδομετρίας – θερμοβαρυτομετρική (D.S.C. - TG) "POWER COMPENSATION" TASC 414/3 της NETZSCH



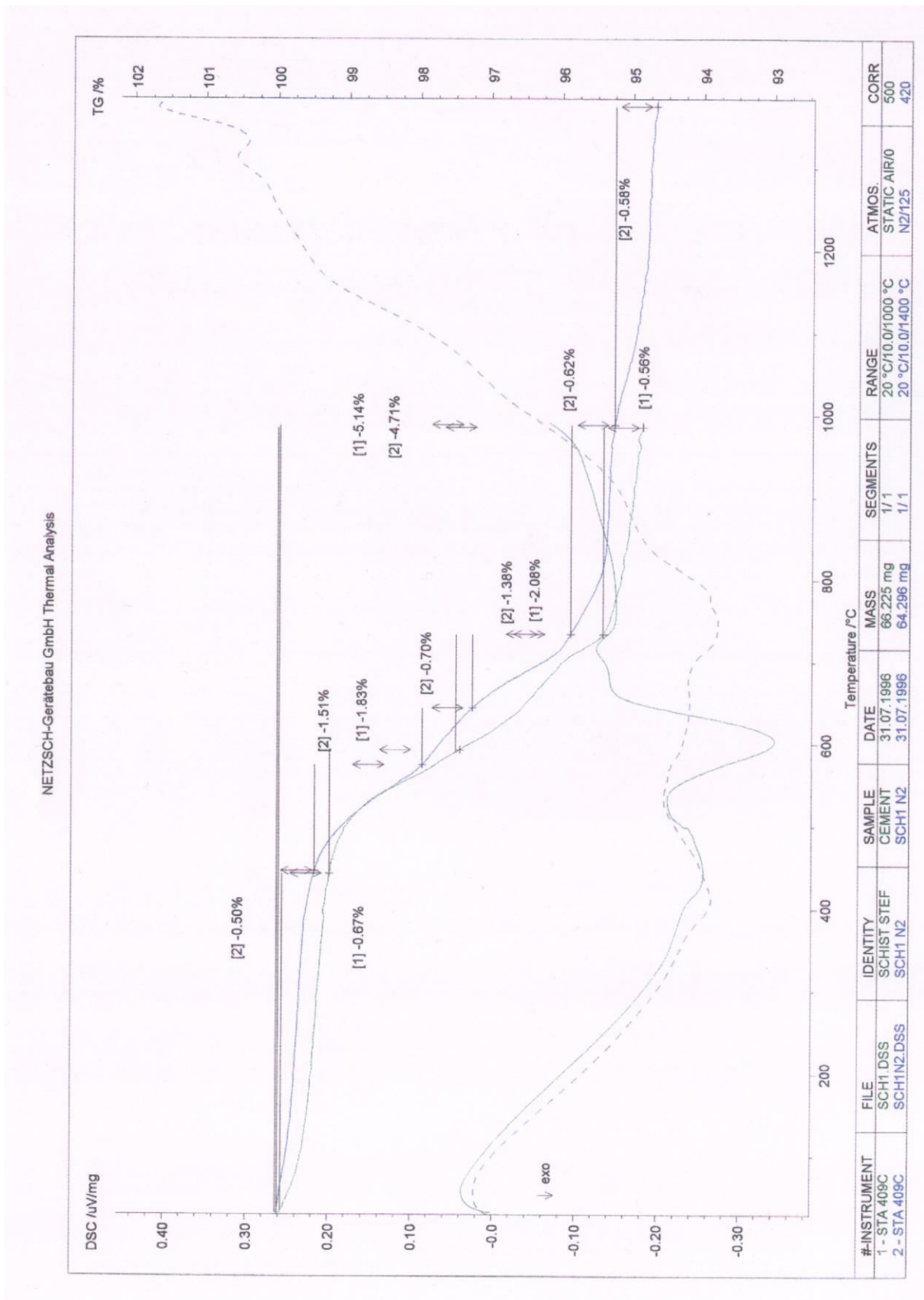
Σχήμα 9.2: Καμπύλες D.S.C. – T.G. για την πρώτη περίπτωση θέρμανσης του υλικού σε ατμοσφαιρικό αέρα.



Σχήμα 9.3: Καμπύλες D.S.C. – T.G. και για τις δύο περιπτώσεις θέρμανσης.

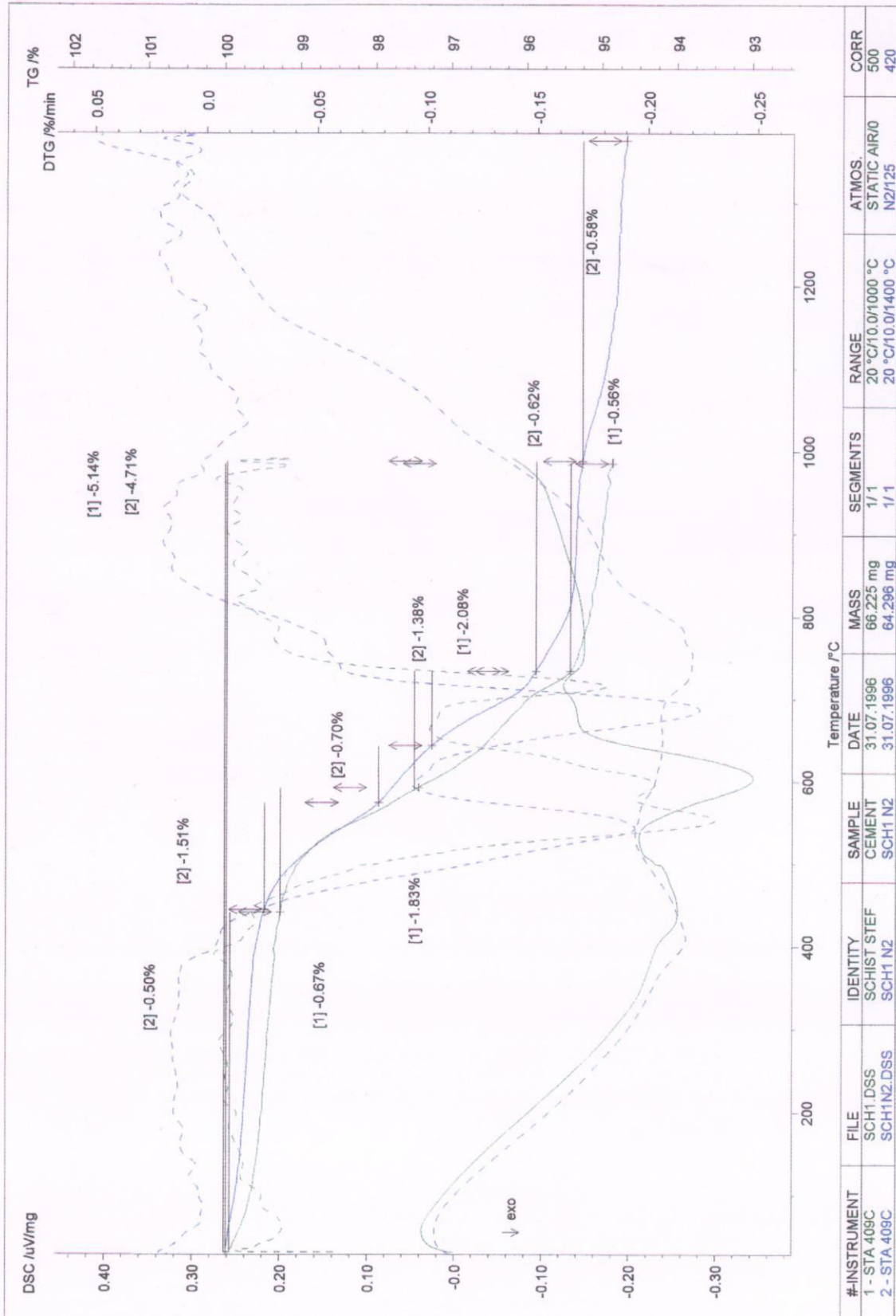


Σχήμα 9.4: Καμπύλες D.S.C. – T.G. και για τις δύο περιπτώσεις θέρμανσης. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους σε ποσοστό % που παρουσιάζει το υλικό με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 9.5.: Ποσοτικά στοιχεία για την πρώτη περίπτωση θέρμανσης

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



Σχήμα 9.6.: Ποσοτικά στοιχεία για την δεύτερη περίπτωση θέρμανσης

9.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 9

Από τη μελέτη των καμπυλών D.S.C. προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Η απώλεια βάρους ως τους 110 °C μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια της υγρασίας. Η καμπύλη TG δείχνει ότι ο συνεχιζόμενος ρυθμός θέρμανσης προκαλεί μία μικρή απώλεια μάζας για θερμοκρασία μικρότερη των 140 °C, η οποία σχετίζεται με την απώλεια του χαλαρά δεσμευμένου προσροφημένου νερού στην επιφάνεια των σωματιδίων, η οποία συνδέεται με μία ελαφριά ενδοθερμική επίδραση στην καμπύλη DSC.
2. Τα θερμογράμματα DSC καταδεικνύουν ότι η ουσιαστική απώλεια βάρους λαμβάνει χώρα μεταξύ 220 και 650 °C. Η σχετική κορυφή για την απώλεια βάρους στον άνθρακα εντοπίζεται στους 400 °C, με τη συνοδευτική κορυφή στους 550 °C. Αυτά καταδεικνύουν ότι η εξάτμιση ξεκίνησε σε μια σχετικά χαμηλότερη θερμοκρασία και εκδηλώθηκε με πιο αργό ρυθμό. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη DSC παριστά την εξέλιξη της θερμότητας κατά την καύση του δείγματος, με αποτέλεσμα να μπορεί να συσχετιστεί με τη θερμογόνο δύναμη του άνθρακα. Στο διάγραμμα TG μια μικρότερη τιμή απώλειας βάρους μεταξύ 220 °C και 400 °C, ακολουθείται από αλλαγή στην κλίση της καμπύλης TG, γεγονός που οδηγεί σε ταχύτερη απώλεια βάρους μεταξύ 400 °C και 580 °C. Μετά από τη θερμοκρασία αυτή, ο ρυθμός απώλειας βάρους μειώνεται και σταματάει στους 750 °C. Αυτά τα τρία στάδια απώλειας βάρους σχετίζονται με την διαδικασία απο – υδροξυλοποίησης (dehydroxylation) process του πηλού και προέρχονται από μια ενδόθερμη επίδραση (μεταξύ 400°C και 650°C) που εντοπίζεται στους 580°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία η ενδοθερμική κορυφή υποδηλώνει μια πολυμορφική μετατροπή α-χαλαζα σε β-χαλαζα. Η μικρή ενδοθερμική κορυφή στους 780 °C σχετίζεται με τη διάσπαση του CaCO_3 και $(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ που υπάρχουν στο ορυκτό [7-Paper].
3. Στην πρώτη περίπτωση θέρμανσης, δηλαδή θέρμανσης σε ατμοσφαιρικό αέρα παρατηρείται μία ισχυρά εξώθερμη κορυφή στους 600°C, περίπου, το οποίο οφείλεται στην καύση του άνθρακα, με τη μορφή γραφίτη που περιέχεται στο δείγμα. Η θερμοκρασία αυτή των 600°C υποδηλώνει ότι το ποσοστό του γραφίτη στο δείγμα είναι μικρότερο από 2%, δεδομένου ότι, για περιεκτικότητα σε γραφίτη 2% η αντίστοιχη κορυφή δίνεται στους 602°C. Όμοια, για μεγαλύτερα ποσοστά γραφίτη, η αντίστοιχη κορυφή μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες [175]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, η κορυφή αυτή των 600°C, η οποία αντιστοιχεί στην καύση του γραφίτη, απουσιάζει, όπως αναμενόταν, από την καμπύλη θέρμανσης του δείγματος, σε ατμόσφαιρα αζώτου.

4. Από τη μελέτη των καμπυλών μεταβολής βάρους και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή στην περίπτωση θέρμανσης παρουσία οξυγόνου και στην περίπτωση θέρμανσης παρουσία αζώτου, προκύπτει ότι, η μεταβολή βάρους στην πρώτη περίπτωση (καύση παρουσία οξυγόνου), είναι μεγαλύτερη, από ότι στην δεύτερη σε ατμόσφαιρα αζώτου και οφείλεται στην καύση του άνθρακα, ο οποίος αντιδρώντας με το οξυγόνο μετατρέπεται σε CO ή CO₂.
5. Η απώλεια βάρους στο δείγμα στους 1000°C, (σύμφωνα με την καταγραφή του οργάνου), κατά την θέρμανση παρουσία οξυγόνου είναι 5,14% κ.β., ενώ κατά την θέρμανση παρουσία αζώτου, 4,71% κ.β. Η διαφορά των δύο μετρήσεων (0,43%) δίνει το ελάχιστο ποσοστό γραφίτη που περιέχει το δείγμα, δεδομένου ότι η καύση έγινε "εν κλειστώ".

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ

10.1 Γενικά (Λεπτές τομές - Στιλπνές τομές - Περιθλασιμετρία)

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίσθηκε με πολωτικό μικροσκόπιο και με περιθλασιμετρία ακτίνων - χ. Η εξέταση των δειγμάτων με πολωτικό μικροσκόπιο έγινε με διερχόμενο και ανακλώμενο φως. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν λεπτές και στιλπνές τομές αντίστοιχα. Η αναγκαιότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, ο γραφίτης ανήκει στην κατηγορία των αδιαφανών ορυκτών, τα οποία εξετάζονται με την βοήθεια μικροσκοπίας ανακλώμενου φωτός, ενώ τα διαφανή εξετάζονται με διερχόμενο φως [176 α]. Κατασκευάστηκαν τρεις λεπτές και τρεις στιλπνές τομές στο παρασκευαστήριο του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Επιστημών, Ι.Γ.Μ.Ε. Η εξέταση τους έγινε σε πολωτικό μικροσκόπιο τύπου Orthoplem της εταιρείας Leitz. Η ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων - Χ έγινε σε παρασκευάσματα κόνεως. Η μελέτη του υλικού με την προαναφερθείσα μέθοδο κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να διασταυρωθούν τα αποτελέσματα με εκείνα της μικροσκοπικής μελέτης, ιδιαίτερα όσον αφορά τον προσδιορισμό των φυλοπυριτικών ορυκτών που εμφανίζονται σε πολύ μικρό μέγεθος (<10μm).

10.2 Μέθοδοι μικροσκοπικής εξέτασης

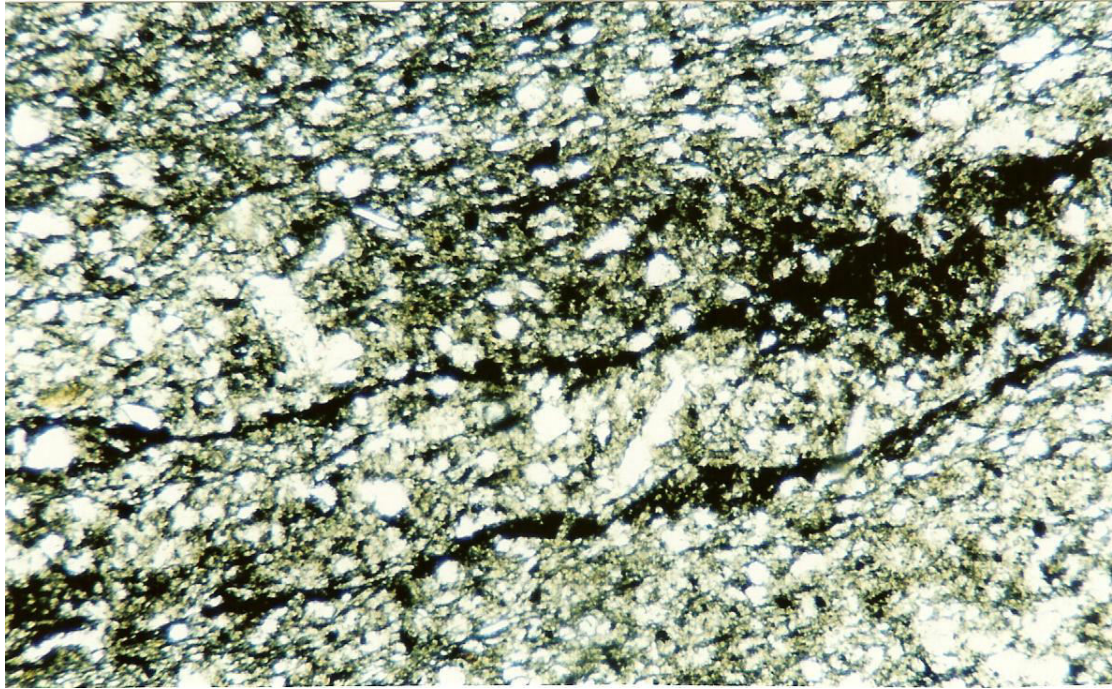
Για τη μελέτη ενός υλικού με οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται κυρίως πολωμένο ορατό φως. Μόνο στη μικροσκοπία φθορισμού χρησιμοποιείται υπεριώδες φως. Η μικροσκοπία έχει κύριο στόχο να προσδιορίζει τα ορυκτά σε πετρώματα και μεταλλεύματα, κυρίως σε μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 0.001mm. Πέραν αυτού μπορεί να διακρίνει το μέγεθος κόκκων, μορφές κόκκων και τη μεταξύ τους σύνδεση. Τα ορυκτά μελετώνται είτε σε λεπτές είτε σε στιλπνές τομές [176 α]. Στο πετρογραφικό μικροσκόπιο με διερχόμενο φως εξετάζονται κυρίως τα διαφανή, πετρογενετικά ορυκτά, σε λεπτές τομές πάχους 0.02 - 0.03mm. Η μελέτη των στιλπνών τομών διενεργείται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο με ανακλώμενο φως, όπου εξετάζονται τα μεταλλικά ορυκτά.

10.2.1 Μικροσκοπία διερχόμενου φωτός. Για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών του κοιτάσματος μελετήθηκαν τρεις λεπτές τομές από ισάριθμα δείγματα. Από τη μελέτη των τομών διαπιστώθηκε ότι ο γραφτικός σχιστόλιθος της Στεφάνης αποτελείται από τα ορυκτά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1:

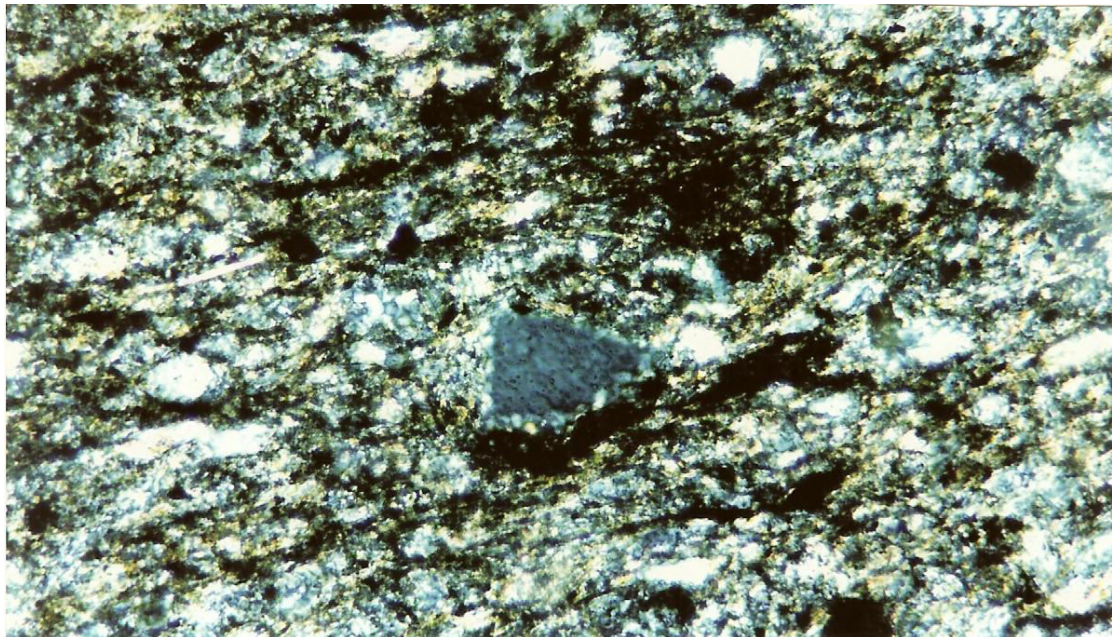
Πίνακας 10.1: Ορυκτολογικά Συστατικά Γραφτικού Σχιστολίθου Στεφάνης Βοιωτίας

ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΔΕΙΓΜΑ 3
Χαλαζίας	Χαλαζίας	Χαλαζίας
Σερικίτης	Σερικίτης	Σερικίτης
Χλωρίτης	Ασβεστίτης	Ασβεστίτης
Δολομίτης	Καολινίτης	Καολινίτης
Άστριοι	Άστριοι	Χλωρίτης
Στιλπνομέλανας	Στιλπνομέλανας	Πλαγιόκλαστο
Αδιαφανή ορυκτά	Αδιαφανή ορυκτά	Στιλπνομέλανας
		Αδιαφανή ορυκτά

Από την παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο διαπιστώθηκε ότι, το πέτρωμα είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκο. Η σχιστότητα που παρουσιάζει οφείλεται στην παράλληλη διάταξη των φυλλαρίων σερικίτη, του χλωρίτη και του στιλπνομέλανα, τα οποία είναι φυλλώδη ορυκτά (Διάγραμμα 10.1.). Το πέτρωμα αποτελείται κατεξοχήν από χαλαζία και μικροκρυσταλλικά συσσωματώματα μοσχοβίτη, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως σερικίτης. Ο ασβεστίτης, ο καολινίτης και ο χλωρίτης εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες. Κόκκοι αδιαφανών ορυκτών βρίσκονται διάσπαρτοι στη μάζα του πετρώματος. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνεται και ο γραφίτης. Η συμμετοχή των αδιαφανών ορυκτών στο πέτρωμα εκτιμάται σε ποσοστό μικρότερο του 2%.



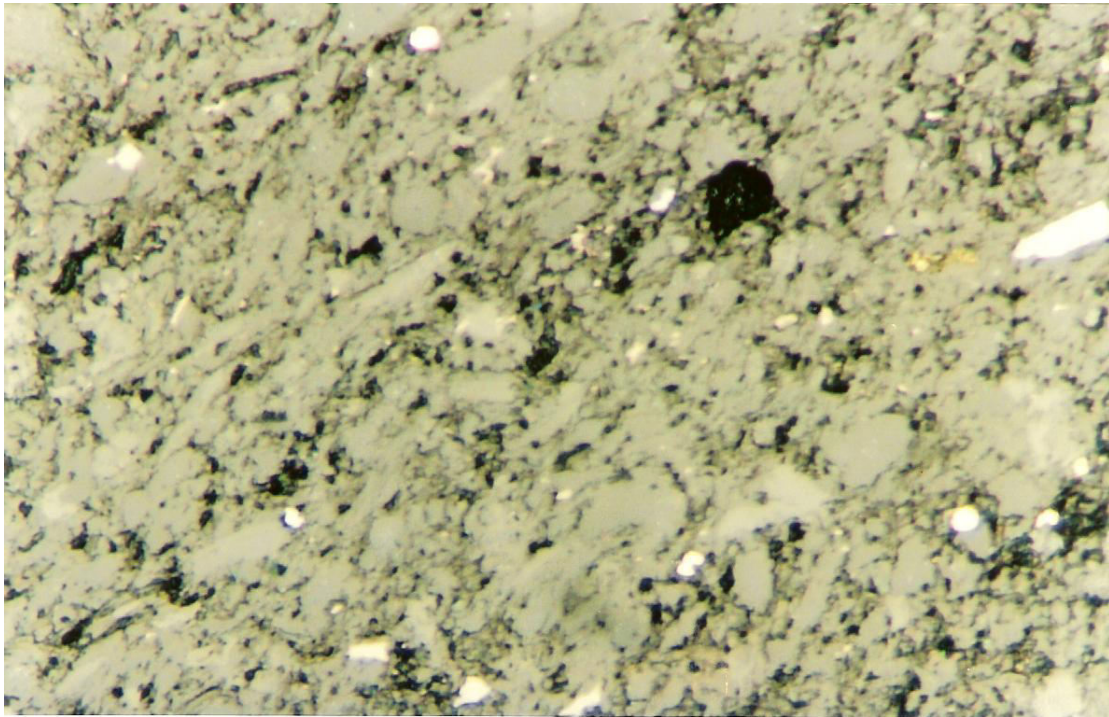
Διάγραμμα 10.1: Αδιαφανή ορυκτά στη μάζα του υλικού με τη μορφή φλεβών



Διάγραμμα 10.2: Κόκκος γραφίτη στη μάζα των αδιαφανών ορυκτών με εμφανή ανισotropία κατά την περιστροφή της τράπεζας του μικροσκοπίου

10.2.2. Μικροσκοπία ανακλώμενου φωτός: Η μελέτη των σπιλινών τομών εστιάστηκε στον προσδιορισμό του είδους των αδιαφανών ορυκτών. Οι κόκκοι των αδιαφανών ορυκτών αποτελούνται από γραφίτη, σιδηροपुरίτη και λίγο λειμονίτη. Ο

σιδηροπυρίτης αντιπροσωπεύει το 1/3 περίπου των αδιαφανών ορυκτών, ενώ ο γραφίτης τα υπόλοιπα 2/3 περίπου.



Διάγραμμα 10.3: Κόκκοι αδιαφανών ορυκτών (γραφίτη, σιδηροπυρίτη)

Η ανακλαστικότητα και η ανισοτροπία που παρουσιάζουν οι κόκκοι του άνθρακα μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για γραφίτη. Γνωρίζουμε ότι ο γραφίτης είναι ένα ανισότροπο ορυκτό επειδή κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Από τη μικροσκοπική παρατήρηση διαπιστώθηκε η ανισοτροπία των κόκκων, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο γραφίτης του σχιστόλιθου της Στεφάνης δεν είναι άμορφος αλλά κρυσταλλικός. Οι κόκκοι του γραφίτη είναι ευδιάκριτοι συνήθως επιμηκυμένοι παράλληλα προς τη σχιστότητα του πετρώματος. Γενικά επικρατούν φυλλάκια πολύ μικρού μεγέθους.

10.3 Περίθλαση ακτίνων - X (X.R.D)

Το κρυσταλλικό πλέγμα παρουσιάζει τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή. Τα άτομα επαναλαμβάνονται με καθορισμένη μεταξύ τους απόσταση. Σχηματίζουν έτσι ένα δίκτυο επιπέδων στο πλέγμα. Η απόσταση d μεταξύ των επιπέδων είναι επίσης καθορισμένη και χαρακτηριστική για κάθε κρυσταλλικό υλικό. Τα κρυσταλλικά αυτά επίπεδα ευθύνονται για το φαινόμενο της περίθλασης σε περίπτωση που προσπίπτει

σε αυτά ακτινοβολία ακτίνων - χ . Κατά τον Bragg η περίθλαση αυτή μπορεί να εκφραστεί ως ανάκλαση από την εξής σχέση [176 β]:

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

όπου:

n: απεικόνιση, τάξη συμβολής (ακέραιος αριθμός).

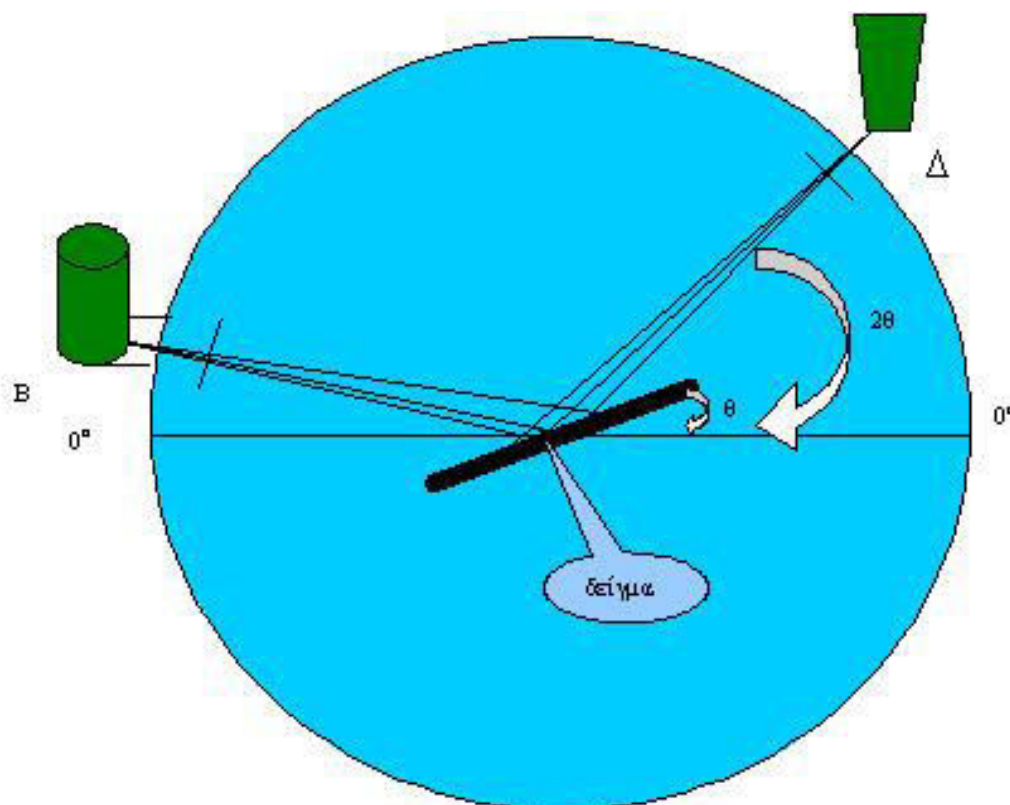
λ : μήκος κύματος.

d: απόσταση μεταξύ επιπέδων του δικτύου.

θ : γωνία υπό την οποία ακτινοβολούνται τα επίπεδα

10.3.1 Αρχή περιθλασιμετρίας: Το εστιακό σημείο του σωλήνα ακτίνων - χ και η ανοικτή είσοδος του ανιχνευτή τοποθετούνται στον εστιακό κύκλο. Το δείγμα τοποθετείται στο κέντρο του κύκλου. Μία αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων - χ κατευθύνεται από το εστιακό σημείο B στο δείγμα όπου και περιθλάται. Στη συνέχεια κατευθύνεται σαν εστιακή δέσμη στο σημείο Δ (Διάγραμμα 10.4) Το δείγμα περιστρέφεται γύρω από το οριζόντιο επίπεδο με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Ο ανιχνευτής κινείται με διπλάσια ταχύτητα γύρω από το δείγμα ώστε το οριζόντιο επίπεδο να υποδιπλασιάζει πάντα τη γωνία B - δείγμα - Δ. Με τη βοήθεια του ανιχνευτή και των ηλεκτρονικών συστημάτων μέτρησης καταγράφονται σε ειδικό χαρτί οι ανακλάσεις και η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Η ένταση μίας συγκεκριμένης ανάκλασης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του ορυκτού στο δείγμα. Επομένως, από την ένταση της ανάκλασης, δύναται να προσδιορισθεί το ποσοστό του ορυκτού στο δείγμα. Ορυκτά με πολύ μικρή περιεκτικότητα δεν προσδιορίζονται ούτε ποσοτικά ούτε ποιοτικά.

Από τις ανακλάσεις που έχουν καταγραφεί στο ακτινοδιάγραμμα προσδιορίζονται οι τιμές d στις οποίες αντιστοιχούν οι ανακλάσεις. Στη συνέχεια γίνεται ταυτοποίηση των τιμών d με εκείνες αντιστοιχών προτύπων δειγμάτων.



Διάγραμμα 10.4: Διάταξη ακτινοβολήσης των δειγμάτων

10.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση με εφαρμογή της μεθόδου περιθλασιμετρίας. Η ορυκτολογική ανάλυση του γραφιτικού σχιστολίθου πραγματοποιήθηκε στην Υπηρεσία Έρευνας και Ανάπτυξης Προϊόντων της εταιρείας "TITAN AE" σε περιθλασίμετρο "Diffraktometer D5000: της SIEMENS (Διάγραμμα 10.5). Αναλύθηκαν δύο δείγματα και από την αξιολόγηση των ακτινοδιαγραμμάτων προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που φαίνονται στον Πίνακα 10.2:

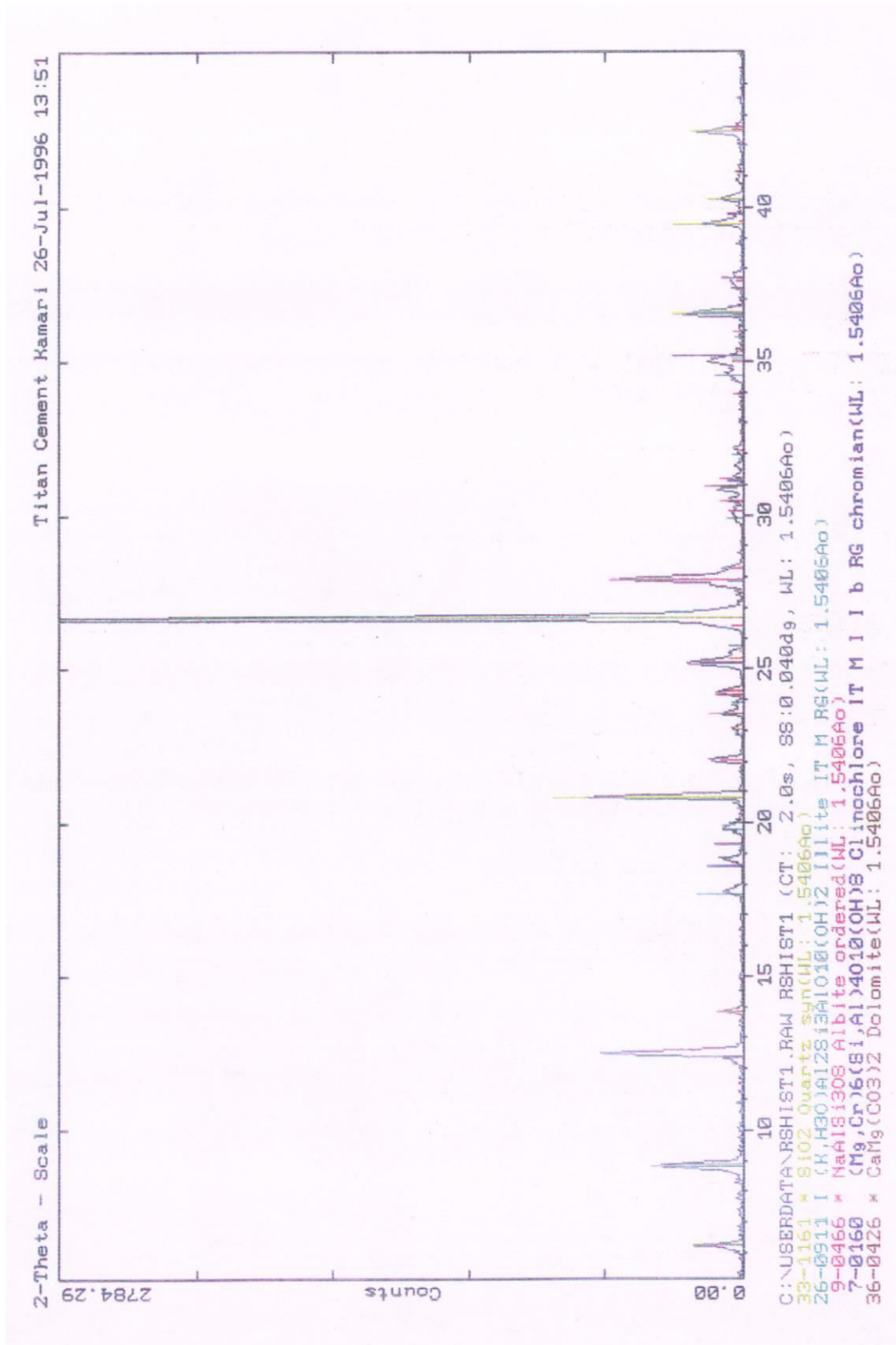
Πίνακας 10.2. Ορυκτολογική Σύσταση Γραφιτικού Σχιστολίθου Στεφάνης Βοιωτίας

ΔΕΙΓΜΑ 1	ΚΡΥΣΤ. ΤΥΠΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ 2	ΚΡΥΣΤ. ΤΥΠΟΣ
Χαλαζίας	SiO ₂	Χαλαζίας	SiO ₂
Ασβεστίτης		Ιλίτης	K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)] ^L
Αλβίτης		Αλβίτης	NaAlSi₃O₈
Μοσχοβίτης		Κλινόχλωρο	(Mg,Fe ²⁺) ₅ Al(OH) ₈ AlSi ₃ O ₁₀
Μαγνησιακός χασμοσίτης		Δολομίτης	CaMg(CO ₃) ₂

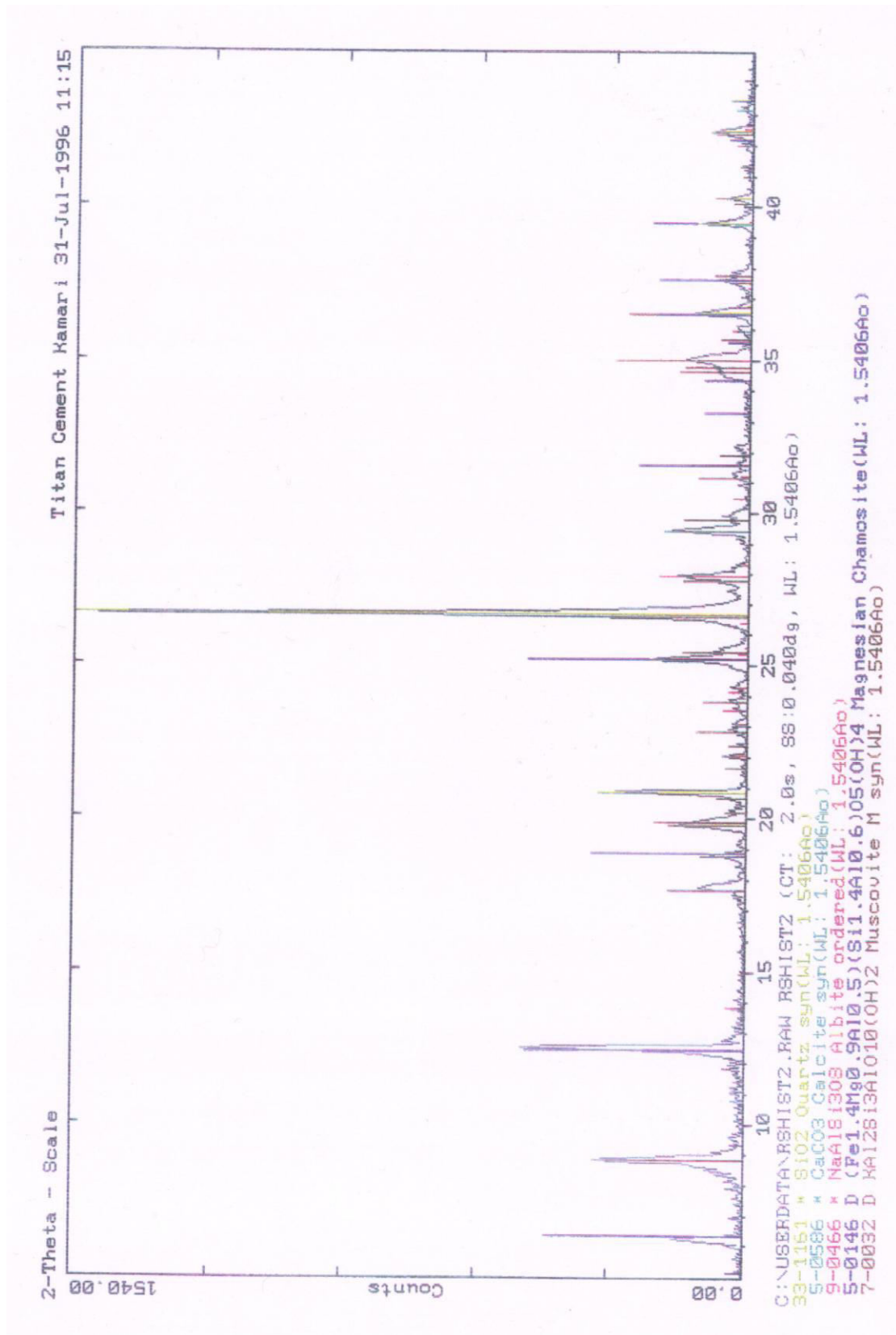
Τα διαγράμματα των αναλύσεων δίνονται στα επισυναπτόμενα **Διάγραμματα, 10.6** και **10.7**.



Διάγραμμα 10.5: Περιθλασίμετρο ακτίνων - X Diffraktometer D5000



Διάγραμμα 10.6: Ακτινοδιάγραμμα προερχόμενο από το καταγραφικό του XRD. Αναφέρεται η παρουσία των εξής ορυκτών: χαλαζίας, ιλίτης, αλβίτης, κλινόχλωρο και δολομίτης



Διάγραμμα 10.7: Ακτινοδιάγραμμα προερχόμενο από το καταγραφικό του XRD. Αναφέρεται η παρουσία των εξής ορυκτών: χαλαζίας, ασβεσίτης, αλιθίτης, μοσχοβίτης και μαγνησιακός χαμοσίτης

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ**

Στα πλαίσια διερεύνησης της δυνατότητας αξιοποίησης του γραφιτικού σχιστόλιθου, εξετάστηκε και η δυνατότητα διαχωρισμού και ανάκτησης του γραφίτη από το στείο υλικό. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εμπλουτισμού του υλικού, τα στάδια του οποίου παρουσιάζονται αναλυτικά στο παρόν κεφάλαιο.

11.1 Σταδιακή προετοιμασία των δειγμάτων (Θραύση – Ταξινόμηση)**11.1.1 Γενικά**

Τα δύο δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη προέρχονται όπως αναφέρθηκε από την περιοχή Στεφάνης Βοιωτίας. Το βάρος του πρώτου δείγματος ήταν 30 kg περίπου, ενώ του δεύτερου ήταν 18 kg. Το μέγεθος των τεμαχίων των δειγμάτων ήταν μεγάλο και δεν παρουσίαζαν αποδέσμευση, γι' αυτό η ελάττωση μεγέθους τεμαχίων έγινε με κατάτμηση. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω.

11.1.2 Κατάτμηση στο θραυστήρα σιαγόνων (πρωτογενής θραύση)

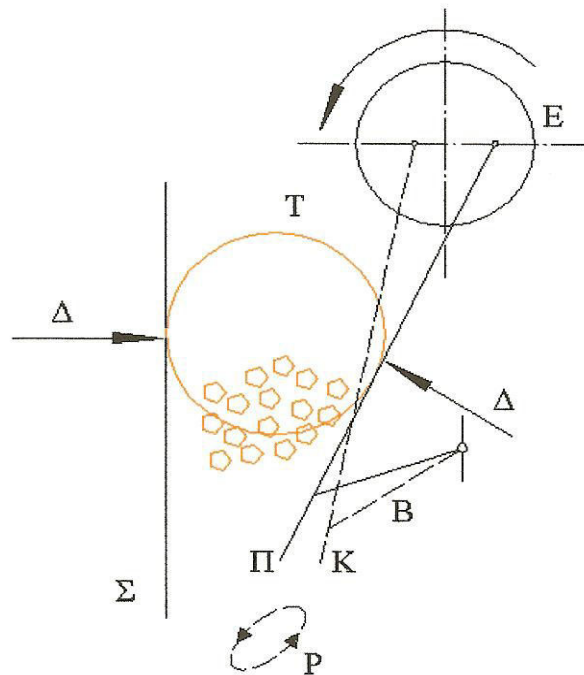
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια και για τα δύο δείγματα. Τα μεγαλύτερα κομμάτια θραύστηκαν με σφυρί και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός θραυστήρας σιαγόνων της Denver τύπου BH 4LA. Το άνοιγμα αποκένωσής του ρυθμίστηκε στα 5mm στην κλειστή θέση. Στο Διάγραμμα 11.1. δίνεται ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η δύναμη κατάτμησης και η λειτουργία των θραυστήρων με σιαγόνες.

Το προϊόν που λήφθηκε μετά την πρωτογενή θραύση ομογενοποιήθηκε και με τη διαδικασία του σταυρού ελήφθη δείγμα ίσο με το (1/4) του αρχικού βάρους του υλικού. Ακολούθησε κοσκίνιση με το χέρι. Οι βροχίδες των κόσκινων είχαν διαστάσεις σε (mm) 5,000-3,350-2,360-1,700-1,168-0,710-0,500-0,300-0,150. Οι κοκκομετρικές αναλύσεις που προέκυψαν από την παραπάνω διεργασία, για τα δύο δείγματα, δίνονται στους Πίνακες 11.1. & 11.2. Με βάση τους πίνακες αυτούς

σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα κοκκομετρικής ανάλυσης "Gates-Gaudin-Schuhmann" (Διάγραμματα 11.2. & 11.4.) και "Rosin-Rammler" (Διάγραμματα 11.3. & 11.5.) του προϊόντος σιαγονικού θραυστήρα με άνοιγμα A=5 mm.

Επίσης στους Πίνακες 11.3. & 11.4., δίνονται οι κοκκομετρικές αναλύσεις προϊόντος σιαγονωτού θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανηγμένο επί τοις % σύμφωνα με την σχέση $p'(x) = \frac{P(x)}{P(\alpha)}$. Σύμφωνα με τους πίνακες αυτούς

σχεδιάστηκαν και τα διαγράμματα "Gates - Gaudin - Schuhmann" (Διάγραμματα 11.6. & 11.8.) και "Rosin-Rammler" (Διάγραμματα.11.7. & 11.9.). Ο συντελεστής r που εμφανίζεται στα Διαγράμματα είναι ο συντελεστής συσχέτισης Pearson των δεδομένων χ-γ



- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| Σ = Ακίνητη (σταθερή) σιαγόνα | Δ = Δύναμη κατάτμησης |
| Κ = Κινούμενη σιαγόνα | T = Τεμάχιο προς κατάτμηση |
| E = Άξονας περιστροφής-έκκεντρο | Π = Άνοιγμα εξόδου προϊόντος |
| B = Βραχίονας ασφάλειας | P = Τροχιά κίνησης σιαγόνας |

Διάγραμμα 11.1: Εφαρμογή δύναμης κατάτμησης και λειτουργία θραυστήρα σιαγόνων

**Πίνακας 11.1: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος
(θραυστήρας σιαγόνων, με άνοιγμα A= 5mm)**

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+5,000	3700,00	53,40		53,40
-5,000 +3,350	990,92	14,30	46,60	67,70
-3,350 +2,360	622,42	8,98	32,30	76,68
-2,360 +1,700	397,31	5,73	23,32	82,41
-1,700 +1,168	318,02	4,59	17,59	87,00
-1,168 +0,710	311,62	4,49	13,00	91,49
-0,710 +0,500	125,67	1,81	8,51	93,30
-0,500 +0,300	147,29	2,14	6,70	95,45
-0,300 +0,150	124,39	1,80	4,56	97,24
-0,150	190,97		2,76	
Wo=	6928,61			

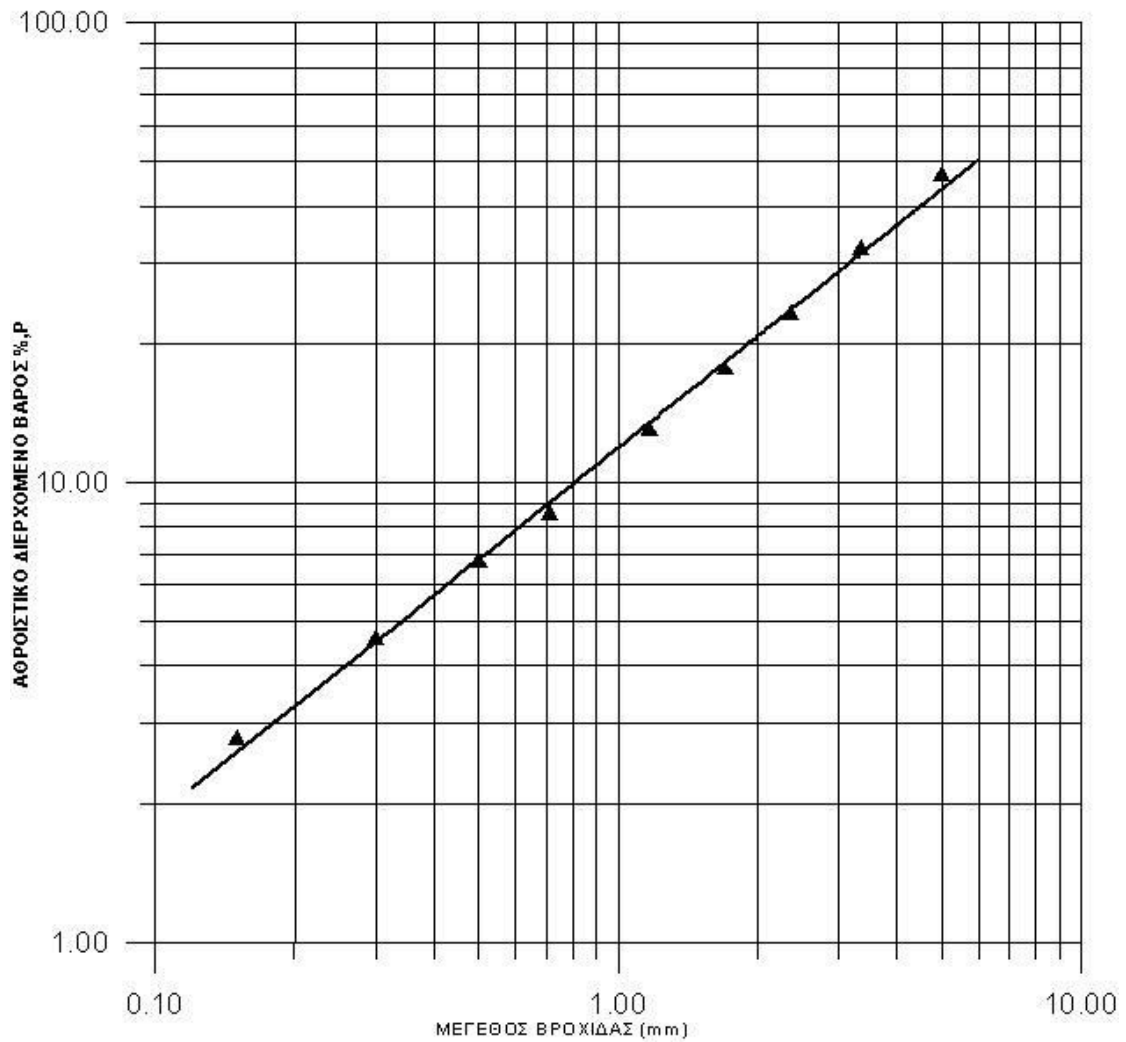
GATES-GAUDIN-SCHUHLMANN PLOT

$K_{100}=11.9$

$K_{80} =10.2$

$m =0.84$

$r =0.8$



Διάγραμμα 11.2:

**Πίνακας 11.2: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος
(θραυστήρας σιαγόνων, με άνοιγμα A = 5mm)**

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+5,000	1208,10	38,18		38,18
-5,000 +3,350	371,72	11,75	61,82	49,93
-3,350 +2,360	302,60	9,56	50,07	59,49
-2,360 +1,700	209,20	6,61	40,51	66,10
-1,700 +1,168	221,20	6,99	33,90	73,09
-1,168 +0,710	237,10	7,49	26,91	80,58
-0,710 +0,500	98,40	3,11	19,42	83,69
-0,500 +0,300	140,30	4,43	16,31	88,12
-0,300 +0,150	146,40	4,63	11,88	92,75
-0,150	229,00		7,25	
W₀=	3164,02			

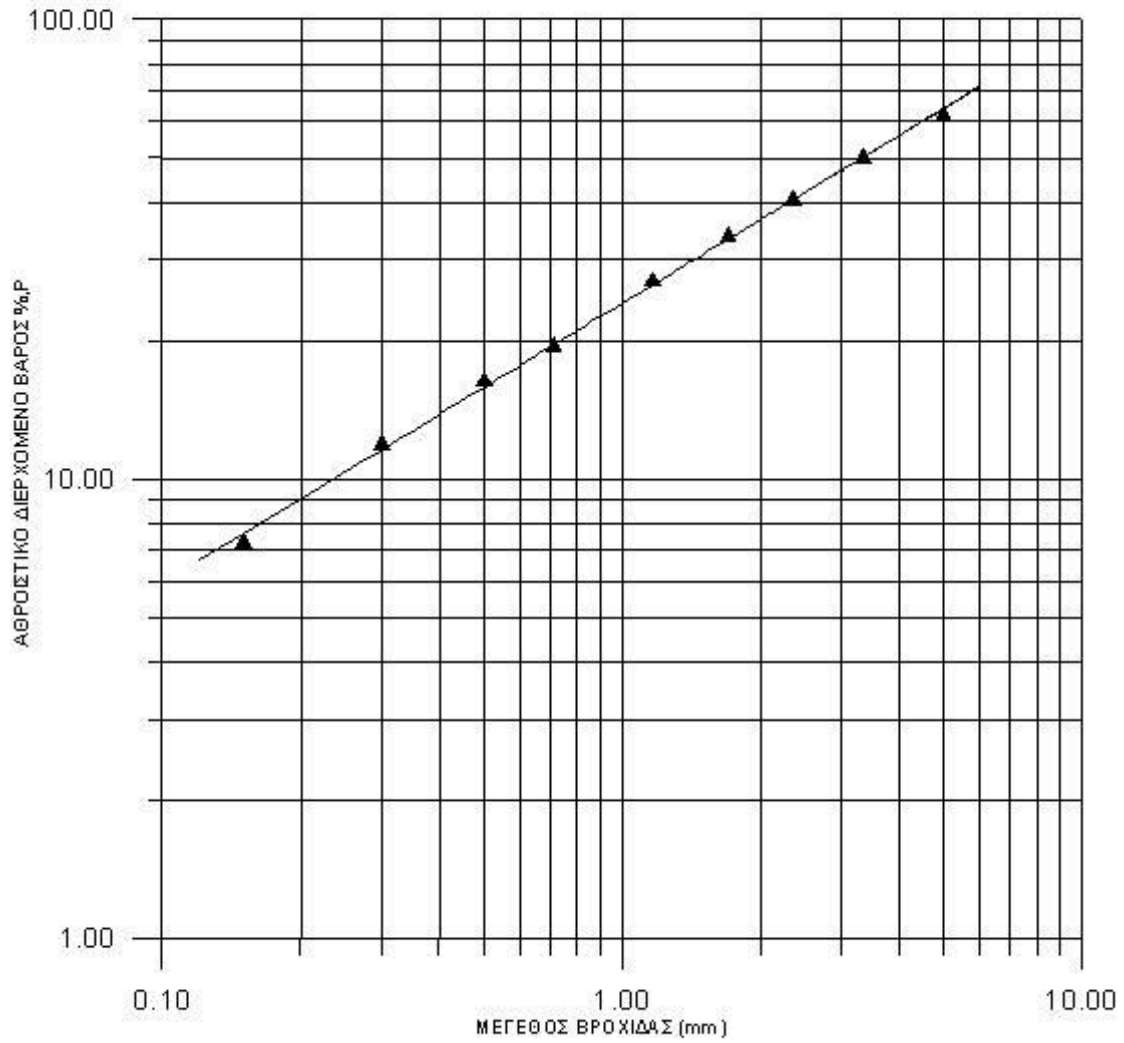
GATES-GAUDIN-SCHUHMANN PLOT

$K_{100} = 10.1$

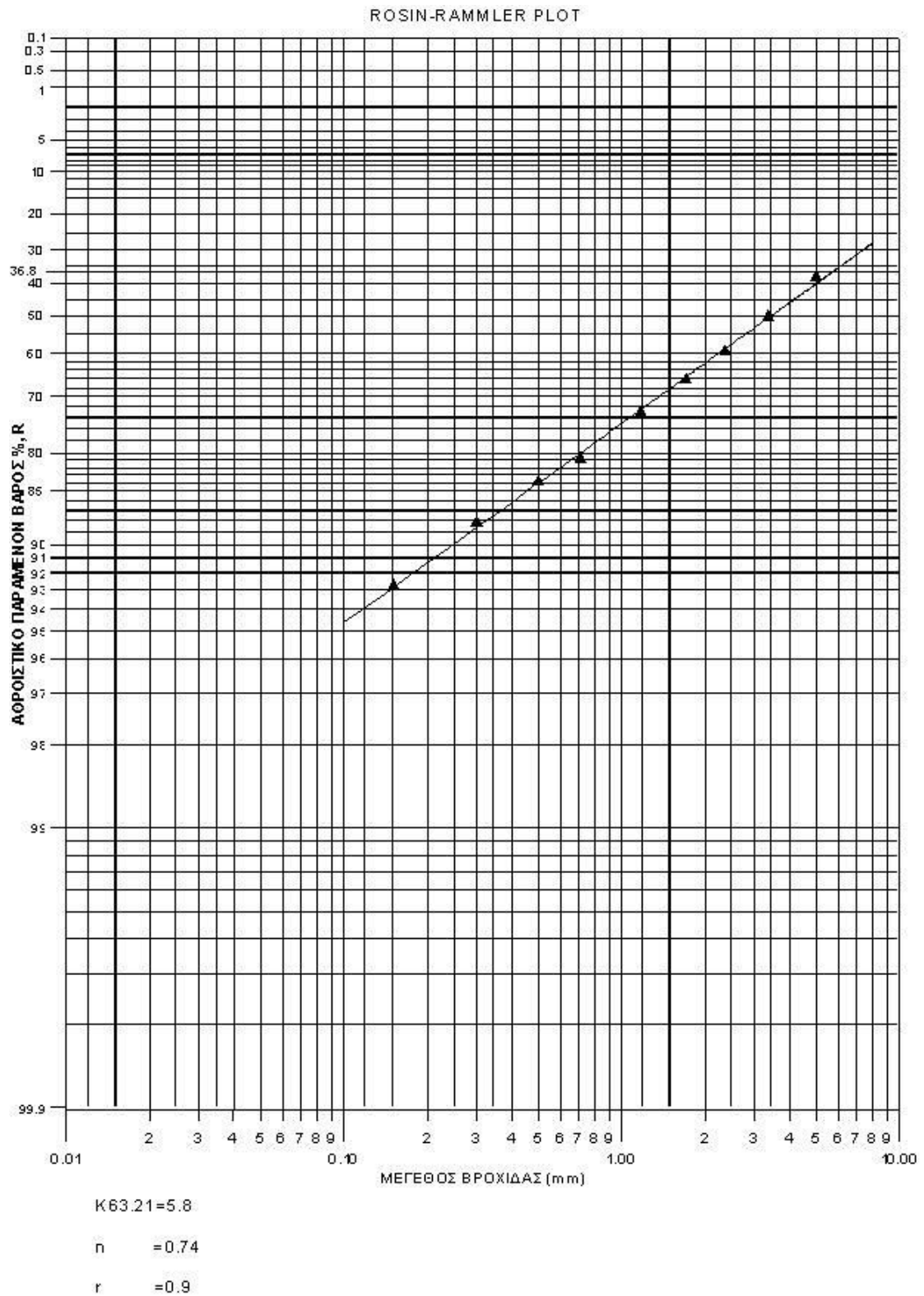
$K_{80} = 7.1$

$m = 0.62$

$r = 0.9$



Διάγραμμα 11.4:

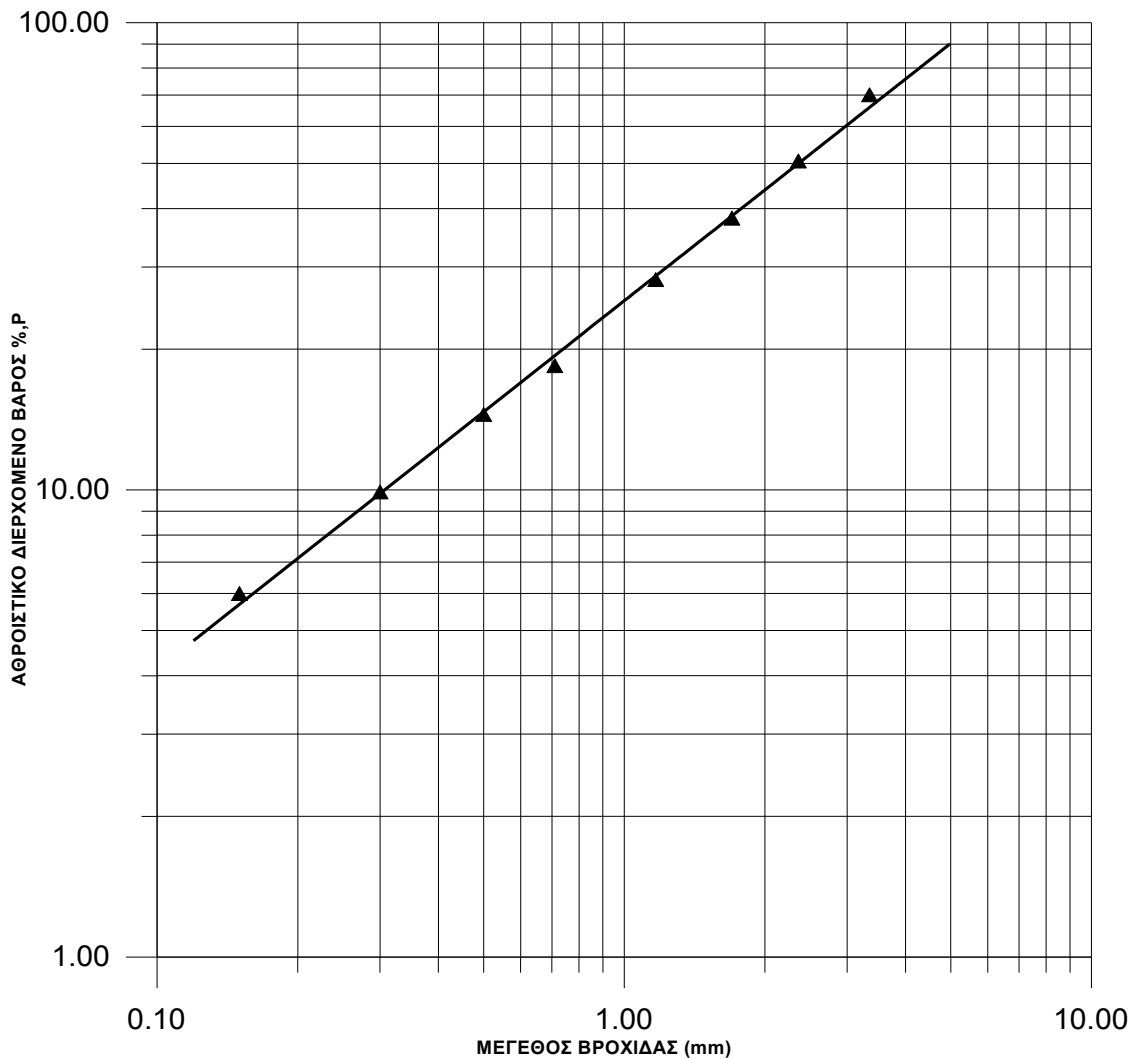


Διάγραμμα 11.5:

Πίνακας 11.3: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε θραυστήρα σιαγόνων, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανηγμένο επί τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$. (% Αθροιστικώς διερχόμενο του περάσματος)

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+5,000		0,00		0,00
-5,000 +3,350	990,92	30,69	100,00	30,69
-3,350 +2,360	622,42	19,28	69,31	49,97
-2,360 +1,700	397,31	12,30	50,03	62,27
-1,700 +1,168	318,02	9,85	37,73	72,12
-1,168 +0,710	311,62	9,65	27,88	81,77
-0,710 +0,500	125,67	3,89	18,23	85,66
-0,500 +0,300	147,29	4,56	14,34	90,22
-0,300 +0,150	124,39	3,85	9,78	94,08
-0,150	190,97		5,93	
Wo=	3228,61			

GATES-GAUDIN-SCHUHMANN PLOT



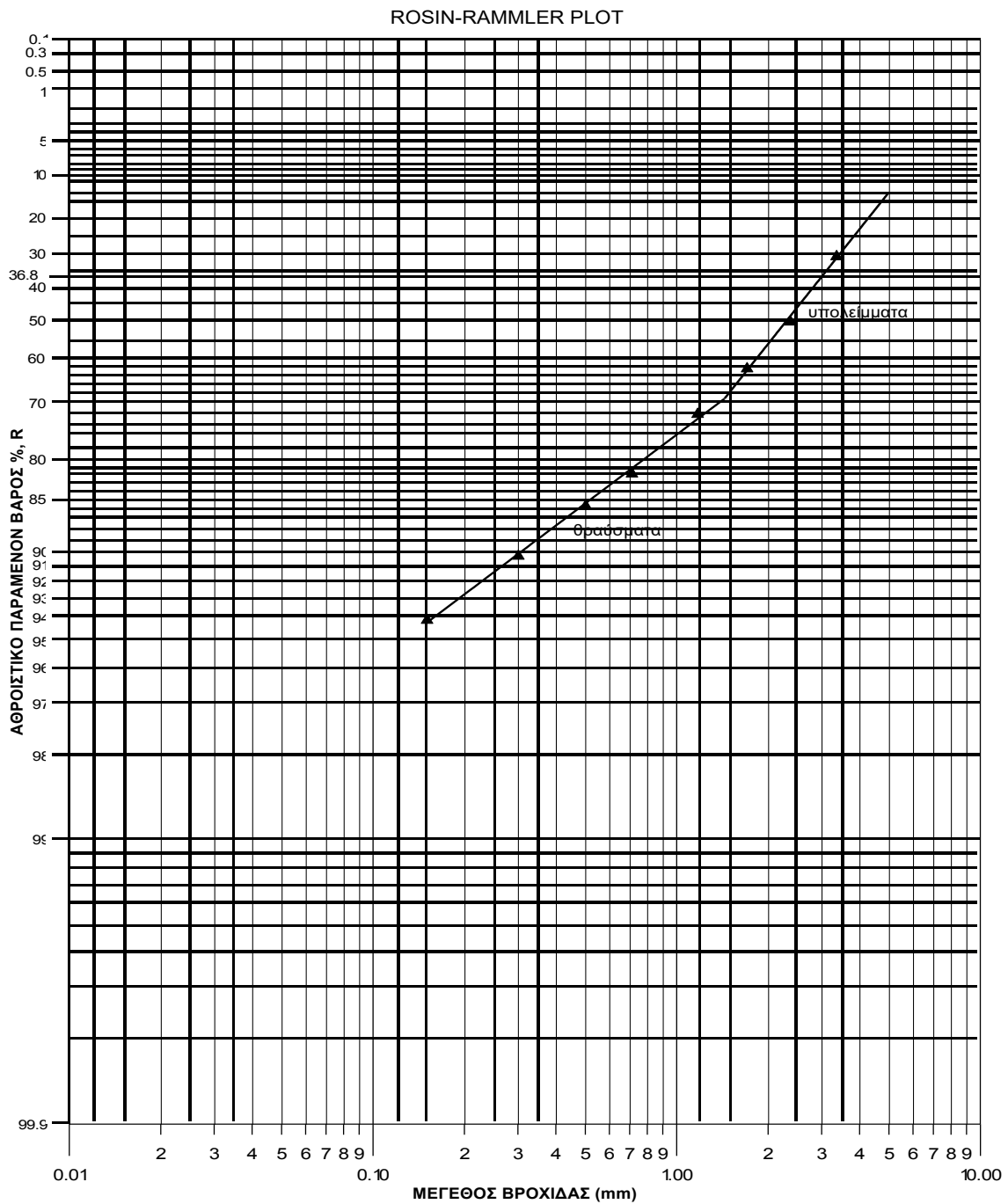
$$K_{100} = 5,7$$

$$K_{80} = 4,3$$

$$m = 0,81$$

Διάγραμμα 11.6: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε θραυστήρα σιαγόνων, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανηγμένο επί

τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$.



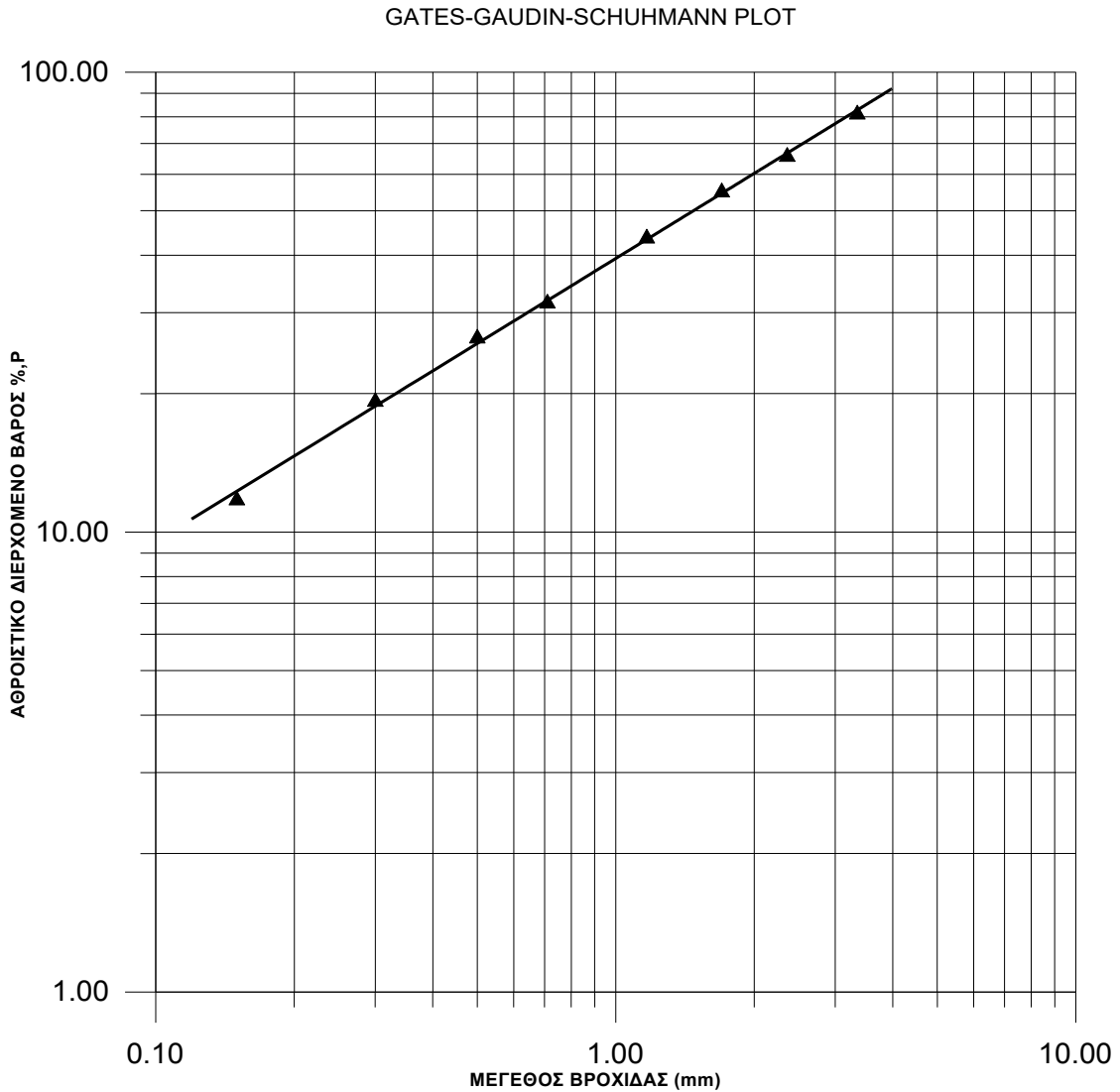
Υπολείμματα	Θραύσματα
$K_{36,79} = 3,1$	$K_{36,79} = 5,0$
$n = 1,38$	$n = 0,84$

Διάγραμμα 11.7: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε θραυστήρα σιαγόνων, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανηγμένο επι

τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$.

Πίνακας 11.4: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε θραυστήρα σιαγόνων, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανοιγμένο επί τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(\times) = \frac{P(\times)}{P(\alpha)}$. (% Αθροιστικώς διερχόμενο του περάσματος)

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+5,000		0,00		0,00
-5,000 +3,350	371,72	19,00	100,00	19,00
-3,350 +2,360	302,60	15,47	81,00	34,47
-2,360 +1,700	209,20	10,69	65,53	45,16
-1,700 +1,168	221,20	11,31	54,84	56,47
-1,168 +0,710	237,10	12,12	43,53	68,59
-0,710 +0,500	98,40	5,03	31,41	73,62
-0,500 +0,300	140,30	7,17	26,38	80,79
-0,300 +0,150	146,40	7,48	19,21	88,27
-0,150	229,00		11,73	
Wo=	1955,92			



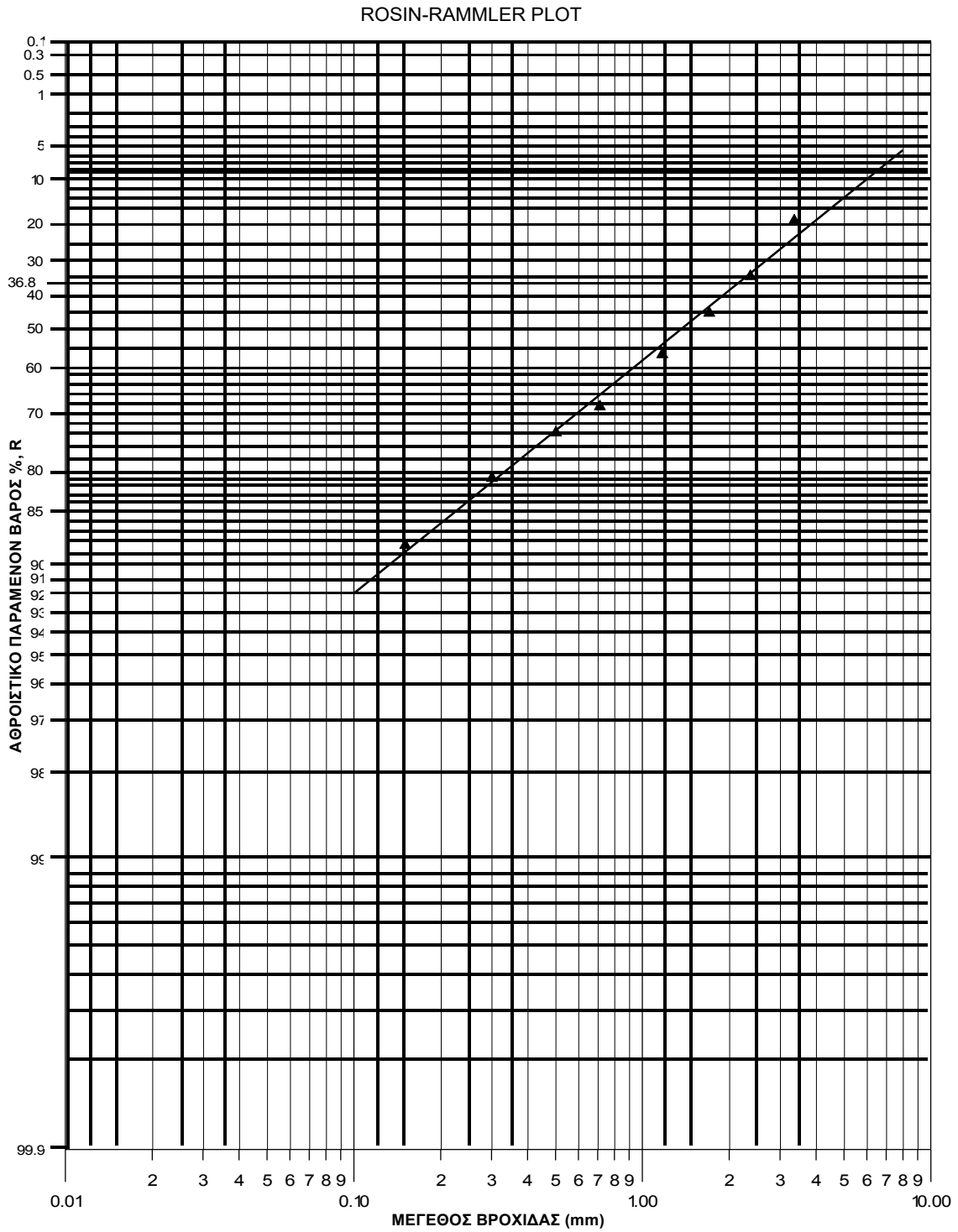
$$K_{100} = 4,5$$

$$K_{80} = 3,1$$

$$m = 0,63$$

Διάγραμμα 11.8: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε θραυστήρα σιαγόνων, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανηγμένο επί

τοίς % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$.



$$K_{36,79} = 2,1$$

$$n = 0,84$$

Διάγραμμα 11.9: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε θραυστήρα σιαγόνων, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=5 mm, ανηγμένο επι

τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$.

11.1.3 Κατάτμηση στον κωνικό θραυστήρα (δευτερογενής θραύση)

Κατά την δευτερογενή θραύση, θραύσαμε τα κοκκομετρικά κλάσματα +5, -5, +3.35, -3.35, +2,36 mm. Η θραύση έγινε σε κωνικό θραυστήρα της Denver-Joy 6" Gyroll Grusher. Το άνοιγμα αποκένωσής του ρυθμίστηκε στα 2 mm στην κλειστή θέση και ακολούθησε κοσκίνιση με το χέρι. Οι βροχίδες των κόσκινων είχαν διαστάσεις: 1,7 1,168 0,71 0,5 0,3 0,15 0,106 0,075 mm.

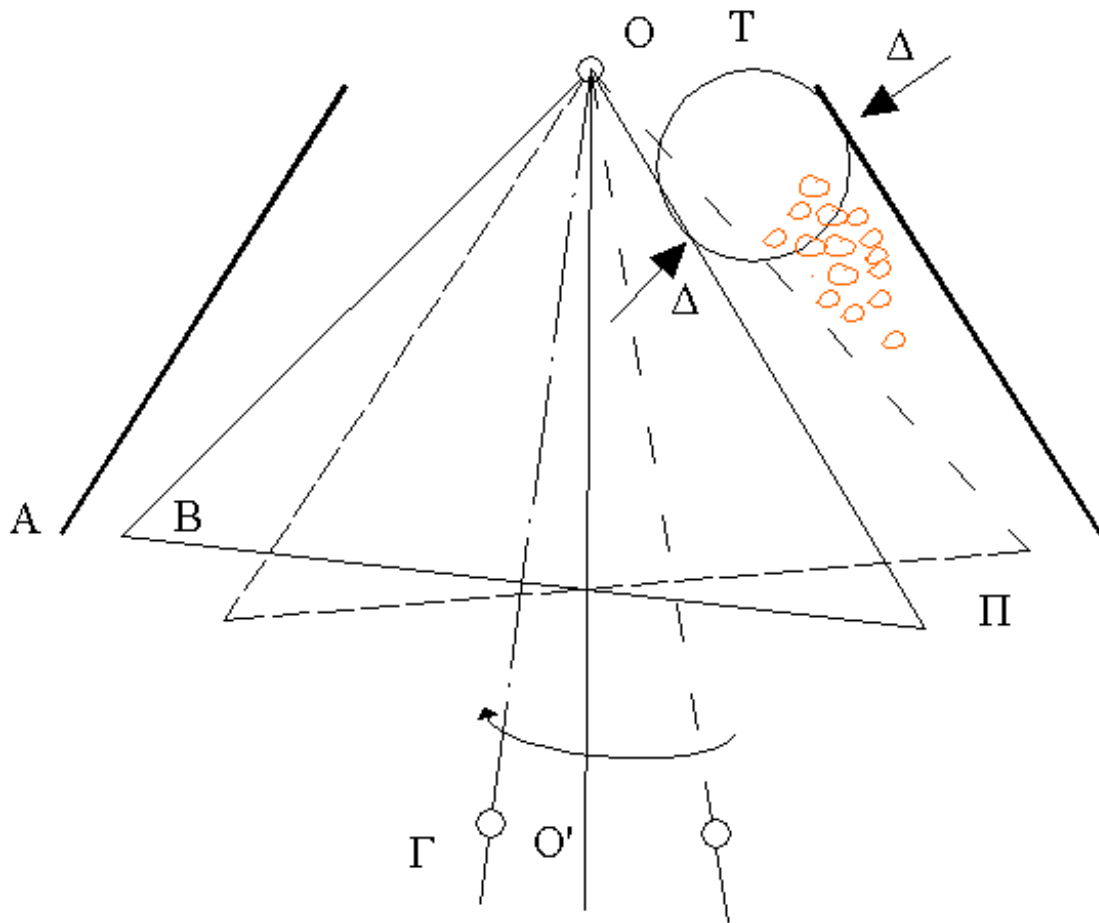
Η λειτουργία του κωνικού θραυστήρα φαίνεται στο Διάγραμμα 11.10. Οι κοκκομετρικές αναλύσεις των δύο δειγμάτων από την δευτερογενή θραύση φαίνονται στους Πίνακες 11.5 & 11.6. Με βάση τους πίνακες αυτούς σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα κοκκομετρικής ανάλυσης "Gates-Gaudin-Schuhmann" (Διάγραμματα 11.11. & 11.13.) και "Rosin-Rammmler" (Διάγραμματα.11.12. & 11.14.) προϊόντος κωνικού θραυστήρα με άνοιγμα A=2 mm.

Επιπλέον, στους Πίνακες 11.7. & 11.8. δίνονται οι κοκκομετρικές αναλύσεις προϊόντος κωνικού θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας A=1,7mm, ανηγμένο επί τοις %, σύμφωνα με τη σχέση:

$$p'(x) = \frac{P(x)}{P(A)} \text{ (κλειστό άνοιγμα κωνικού θραυστήρα 2mm).}$$

Σύμφωνα με τους πίνακες αυτούς σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα "Gates-Gaudin-Schuhmann" (Διάγραμματα 11.15. & 11.17.) και "Rosin - Rammmler" (Διάγραμματα 11.16. & 11.18.)

Ακολούθησε κοσκίνιση των κοκκομετρικών κλασμάτων της δευτερογενούς θραύσης : -2,36+1,7, -1,7+1,168, -1,16+0,7 , -0,7+0,5 , -0,5+0,3 , -0,3+0,15, -0,15 mm και του προϊόντος της δευτερογενούς θραύσης σε κόσκινο με άνοιγμα βροχίδας 1,7 mm. Το υλικό με μέγεθος +1,7 mm θραύτηκε στον κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα 2 mm. Το προϊόν λήφθηκε από τον κωνικό θραυστήρα αναμίχθηκε με το υλικό, μεγέθους τεμαχίων, -1,7 mm και ακολούθησε δειγματοληψία με την μέθοδο Jones. Επιπλέον, στο Διάγραμμα 11.19. περιγράφεται η όλη διαδικασία της θραύσης και της κοκκομετρικής ανάλυσης.



A = Περιφερόμενος περί O' και κινούμενος περί O

O' = Βραχύκορμος κώνος θραύσης

B = Κωνικό κέλυφος ή μανδύας θραύσης

Γ = Μηχανισμός έκκεντρου περιφοράς του κώνου

Δ = Δύναμη κατάτμησης

T = Τεμάχια προς κατάτμηση

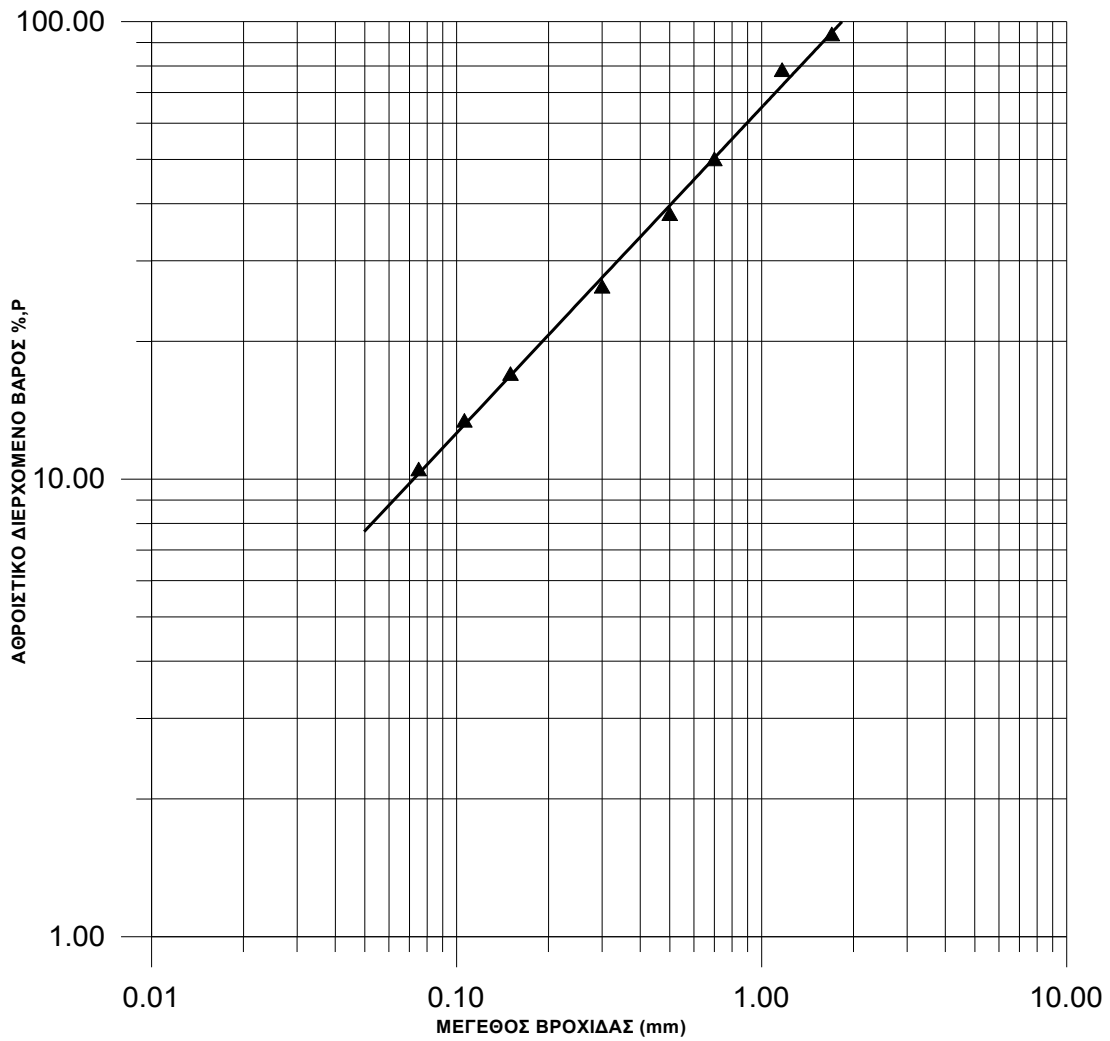
Π = Άνοιγμα εξόδου προϊόντος

Διάγραμμα 11.10: Εφαρμογή δύναμης κατάτμησης και λειτουργία κωνικού θραυστήρα

Πίνακας 11.5: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα αποκένωσης A= 2 mm (Θραύση υλικού +2,36mm προϊόντος πρωτογενούς θραύσης)

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+1,700	377,83	7,09		7,09
-1,700 +1,168	814,40	15,28	92,91	22,37
-1,168 +0,700	1495,02	28,05	77,63	50,42
-0,700 +0,500	637,49	8,35	49,58	62,38
-0,500 +0,300	613,90	9,08	37,62	73,90
-0,300 +0,150	494,56	9,28	26,10	83,18
-0,150 +0,106	188,24	3,53	16,82	86,71
-0,106 +0,075	154,26	2,89	13,29	89,60
-0,075	554,28		10,40	
Wo=	5329,98			

GATES-GAUDIN-SCHUHMANN PLOT

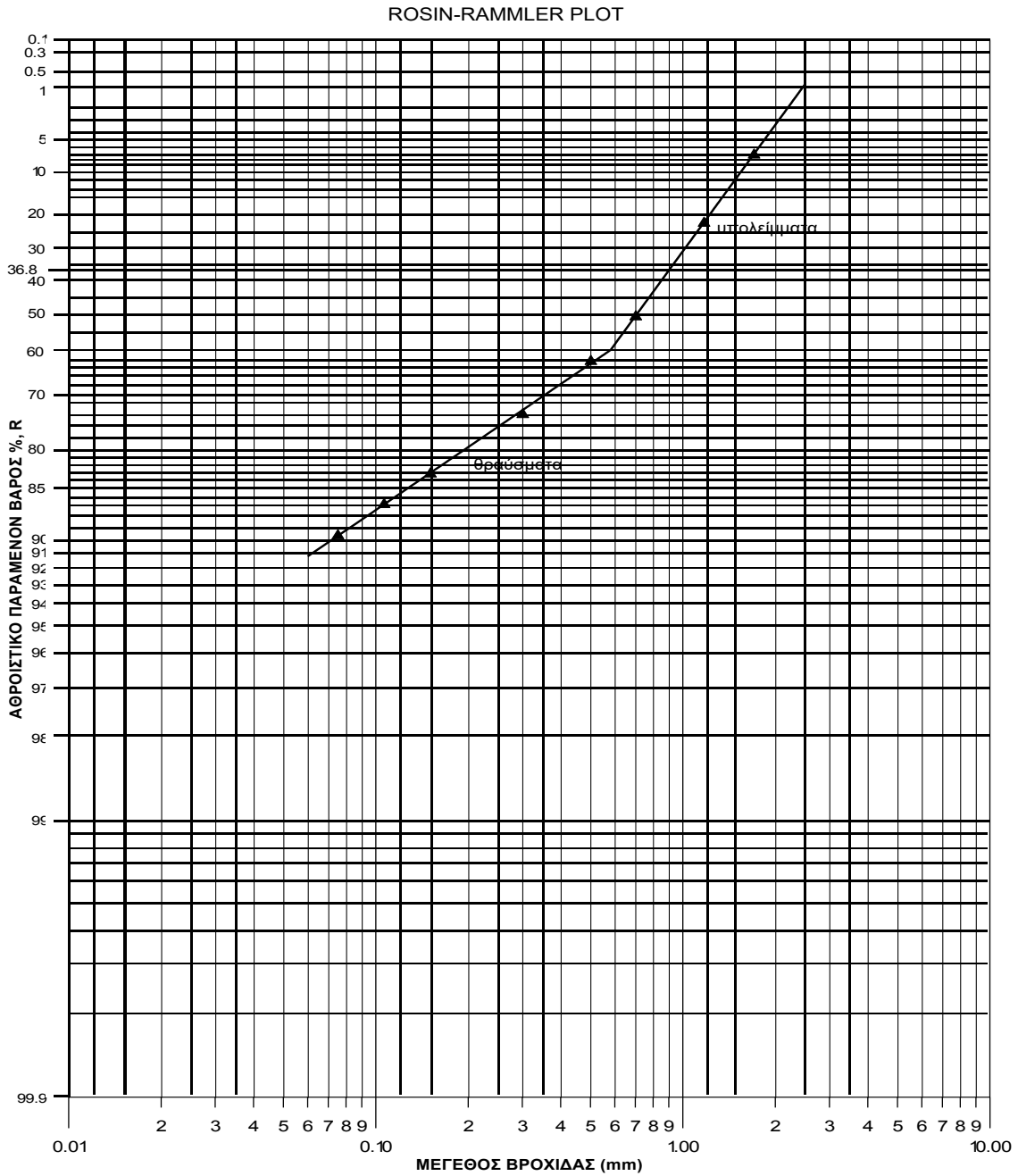


$$K_{100} = 1,8$$

$$K_{80} = 1,3$$

$$m = 1,11$$

Διάγραμμα 11.11: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα αποκένωσης A= 2 mm



Υπολείμματα

Θραύσματα

$K_{36,79} = 0,9$

$K_{36,79} = 1,6$

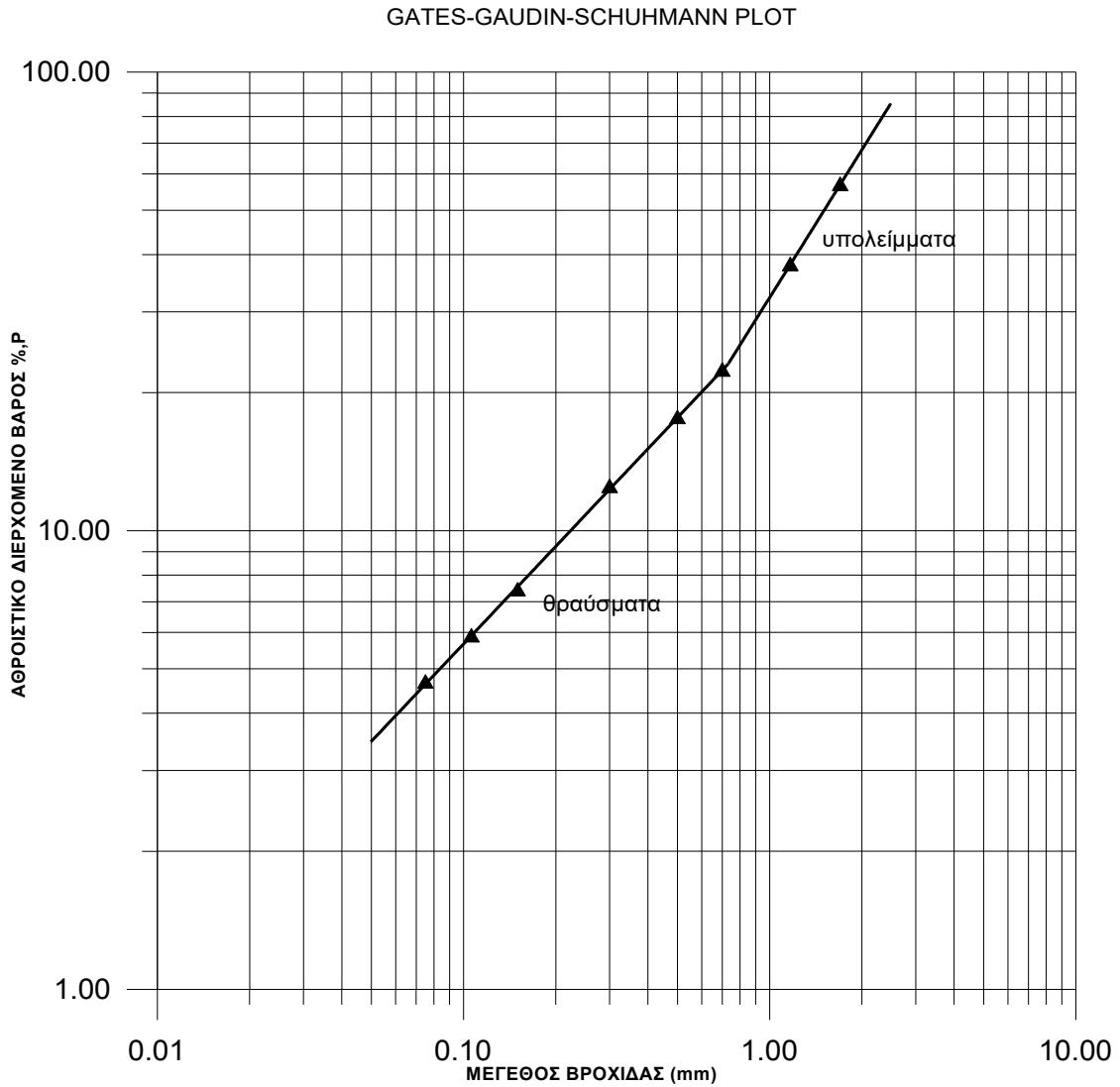
$n = 1,54$

$n = 0,78$

Διάγραμμα 11.12: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα αποκένωσης $A = 2 \text{ mm}$

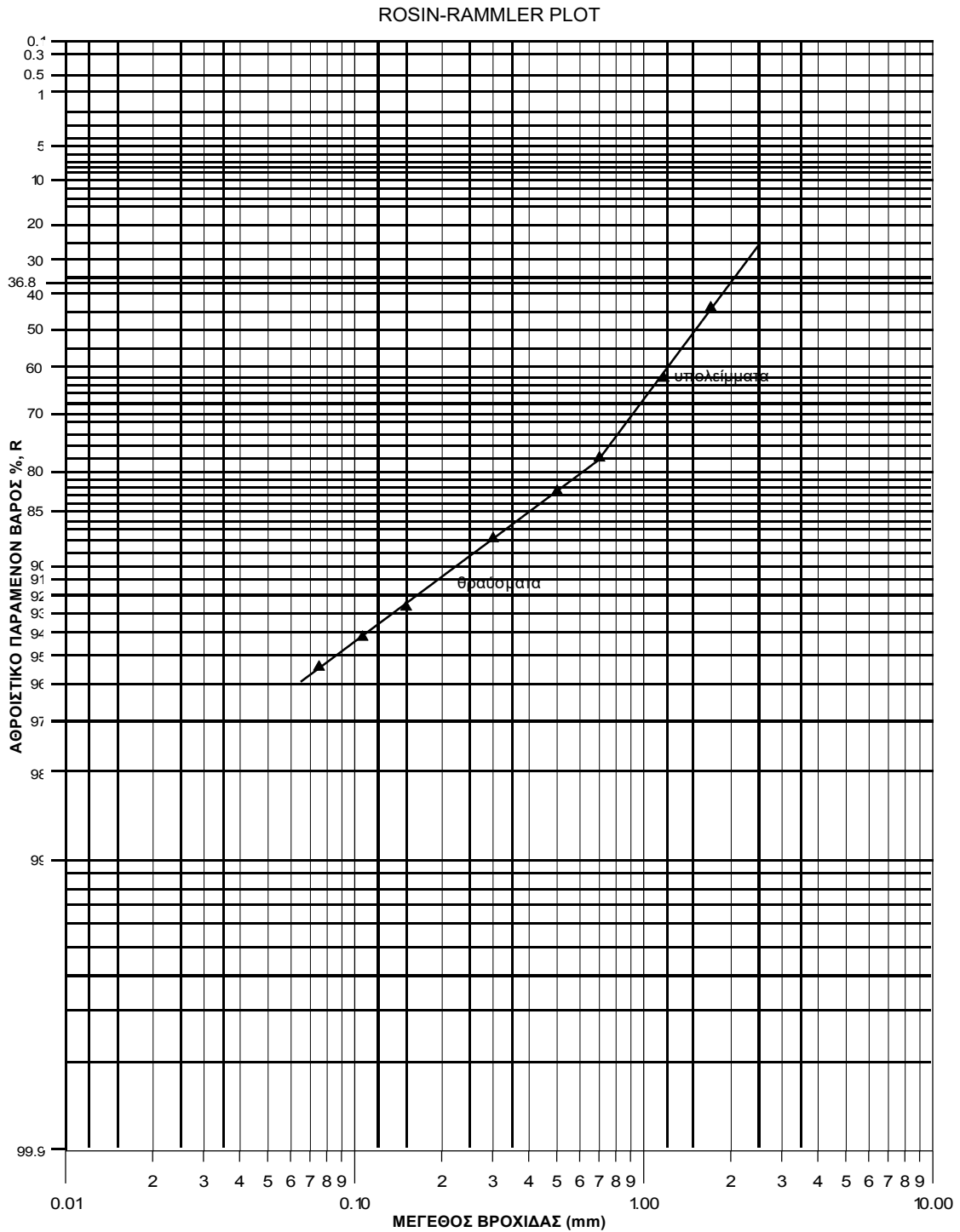
Πίνακας 11.6: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα αποκένωσης A= 2 mm. (Θραύση υλικού +2,36mm προϊόντος πρωτογενούς θραύσης)

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+1,700	791,10	43,59		43,59
-1,700 +1,168	338,63	18,66	56,41	62,25
-1,168 +0,700	282,10	15,54	37,75	77,79
-0,700 +0,500	85,49	4,71	22,21	82,5
-0,500 +0,300	93,00	5,12	17,5	87,62
-0,300 +0,150	91,00	5,01	12,38	92,63
-0,150 +0,106	27,60	1,52	7,37	94,15
-0,106 +0,075	22,00	1,21	5,85	95,36
-0,075	84,08		4,64	
Wo=	1815,00			



Υπολείμματα	Θραύσματα
$K_{100} = 2,9$	$K_{100} = 5,9$
$K_{80} = 2,3$	$K_{80} = 4,3$
$m = 1,7$	$m = 1,1$

Διάγραμμα 11.13: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα αποκένωσης A= 2 mm.



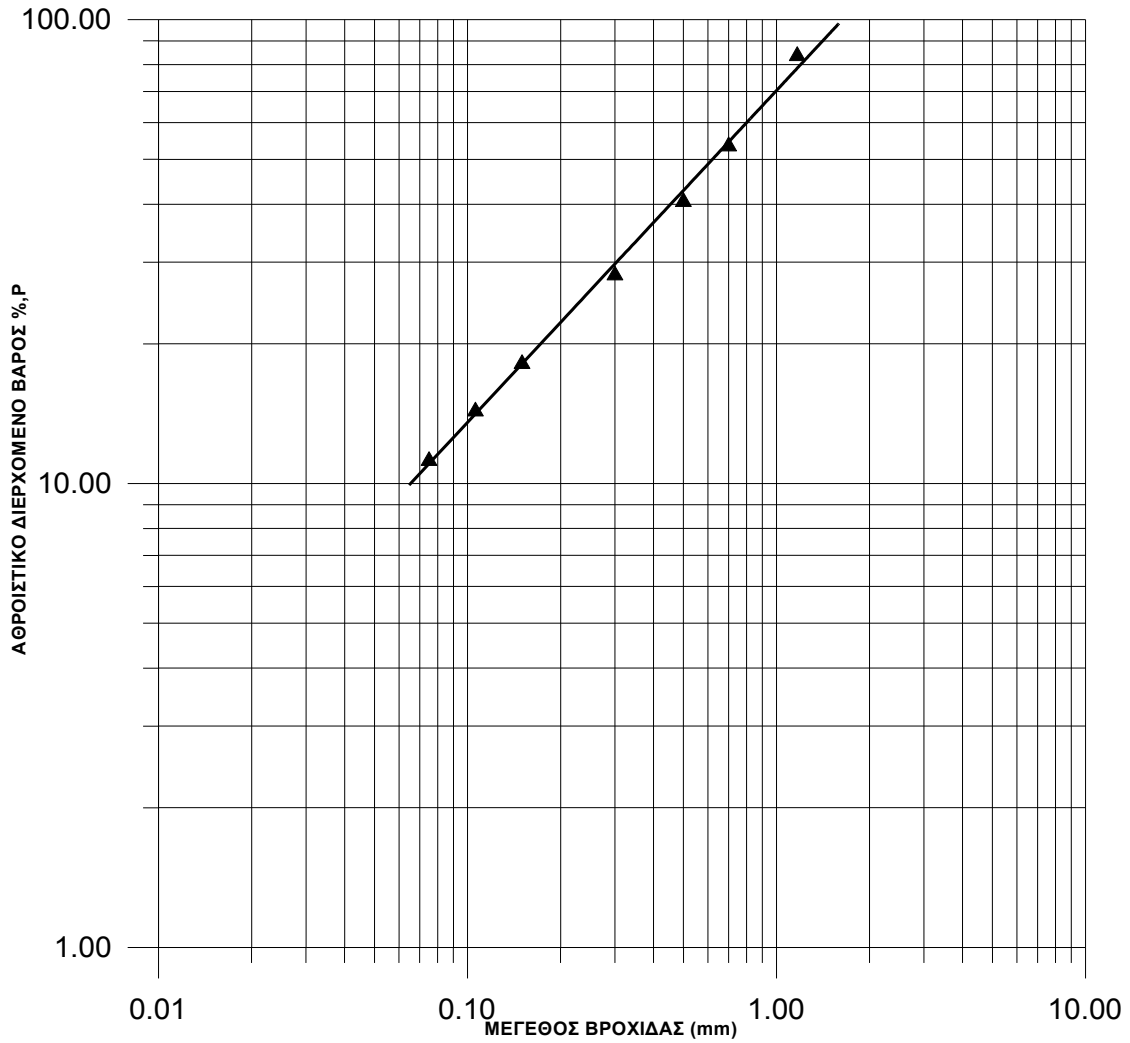
Υπολείμματα	Θραύσματα
$K_{36,79} = 2,0$	$K_{36,79} = 4,5$
$n = 1,38$	$n = 0,77$

Διάγραμμα 11.14: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα με κλειστό άνοιγμα αποκένωσης A= 2 mm.

Πίνακας 11.7: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας $a=1,7$ mm ανηγμένο επί τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(\times) = \frac{P(\times)}{P(A)}$ (% Αθροιστικώς διερχόμενο περάσματος από 1,7 mm).

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+1,700		0,00		0,00
-1,700 +1,168	814,40	16,45	100,00	16,45
-1,168 +0,700	1495,02	30,19	83,55	46,64
-0,700 +0,500	637,49	12,87	53,36	59,51
-0,500 +0,300	613,90	12,39	40,49	71,90
-0,300 +0,150	494,56	9,99	28,10	81,89
-0,150 +0,106	188,24	3,80	18,11	85,69
-0,106 +0,075	154,26	3,12	14,31	88,81
-0,075	554,28		11,19	
Wo=	4952,15			

GATES-GAUDIN-SCHUHMANN PLOT



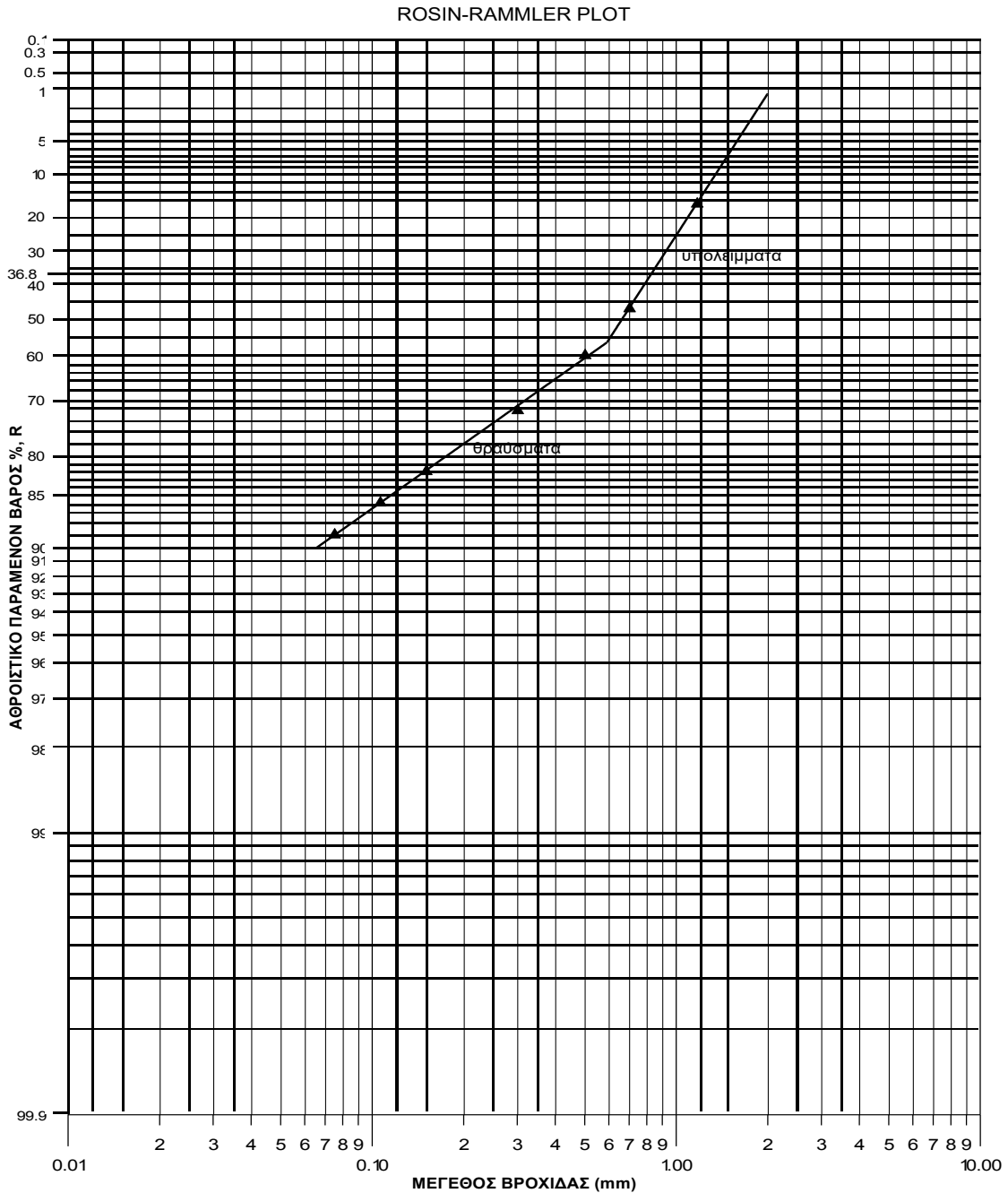
$$K_{100} = 1,6$$

$$K_{80} = 1,2$$

$$m = 1,11$$

Διάγραμμα 11.15: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας $a=1,7$ mm ανηγμένο επί

τοίς % σύμφωνα με τη σχέση $P'(\times) = \frac{P(\times)}{P(A)}$



Υπολείμματα Θραύσματα

$$K_{36,79} = 0.8 \quad K_{36,79} = 1,3$$

$$n = 1,73 \quad n = 0,79$$

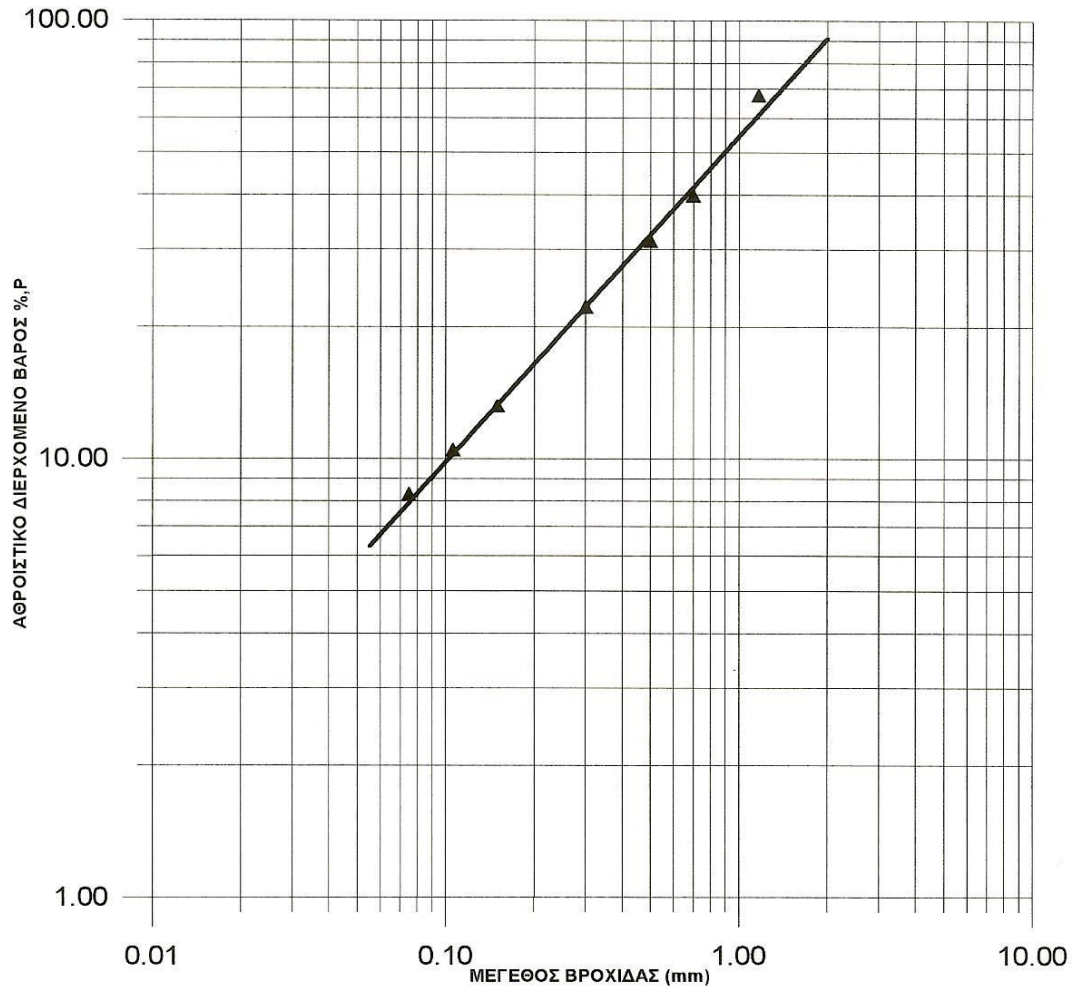
Διάγραμμα 11.16: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 1^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας $a=1,7$ mm ανηγμένο επί

τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$

Πίνακας 11.8: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας $a=1,7$ mm ανηγμένο επί τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$ (% Αθροιστικώς διερχόμενο περάσματος από 1,7 mm).

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟ (%)	
			ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΟ P	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ R
+1,700		0,00		0,00
-1,700 +1,168	338,63	33,07	100,00	33,07
-1,168 +0,700	282,10	27,55	66,93	60,62
-0,700 +0,500	85,49	8,35	39,38	68,97
-0,500 +0,300	93,00	9,08	31,03	78,05
-0,300 +0,150	91,00	8,89	21,95	86,94
-0,150 +0,106	27,60	2,69	13,06	89,63
-0,106 +0,075	22,00	2,15	10,37	91,78
-0,075	84,08		8,22	
Wo=	1023,90			

GATES-GAUDIN-SCHUHMANN PLOT



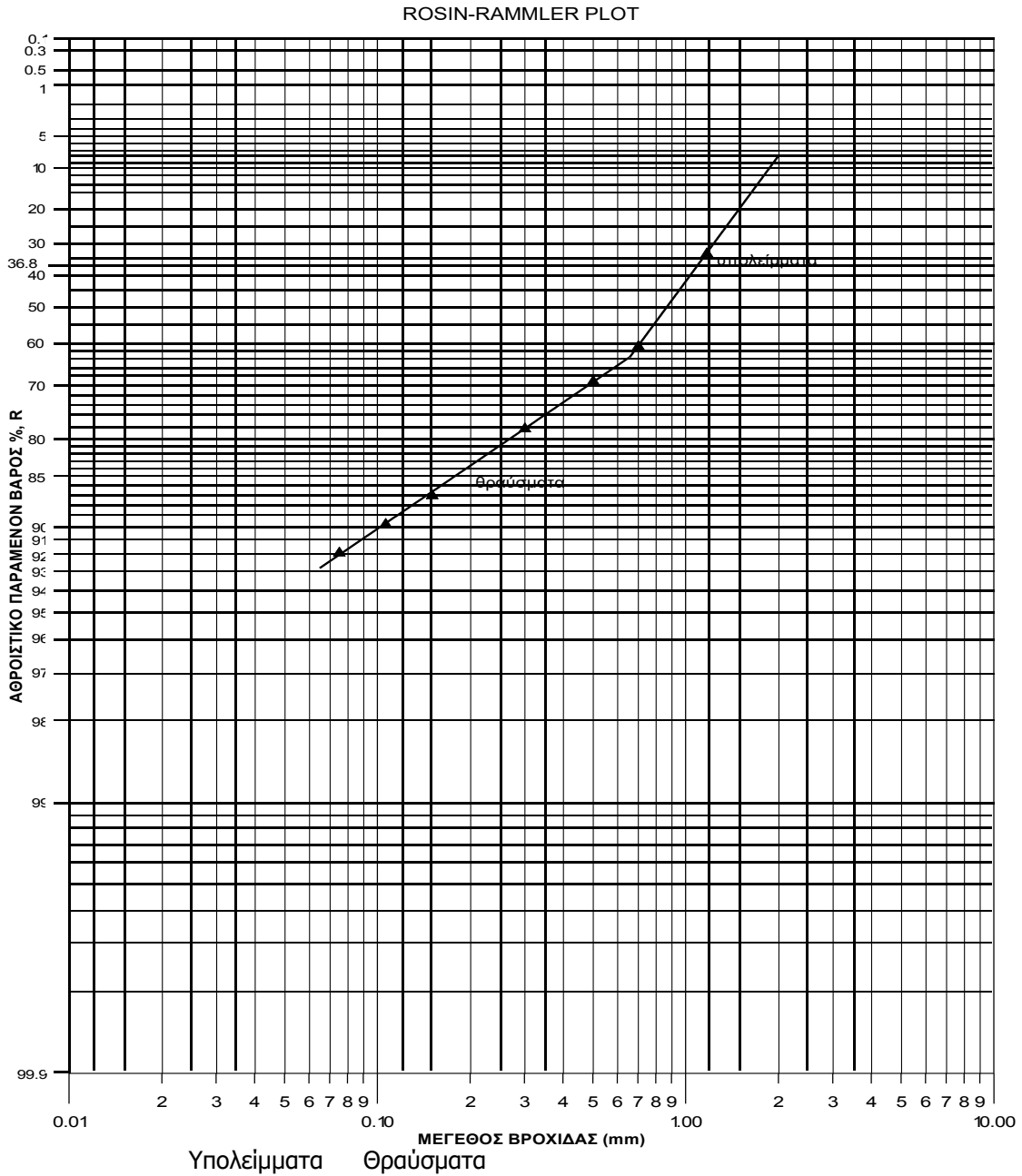
$$K_{100} = 2,2$$

$$K_{80} = 1,6$$

$$m = 1,15$$

Διάγραμμα 11.17: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2^{ου} δείγματος σε κωνικό θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας $a=1,7$ mm ανηγμένο επί

τοις % σύμφωνα με τη σχέση $P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$



$$K_{36,79} = 0,81 \quad K_{36,79} = 1,1$$

$$n = 1,60 \quad n = 0,81$$

Διάγραμμα 11.18: Κοκκομετρική ανάλυση προϊόντος θραύσης 2ου δείγματος σε κωνικό θραυστήρα, διερχόμενου από άνοιγμα βροχίδας $a=1,7$ mm ανηγμένο επί

τοίς % σύμφωνα με τη σχέση

$$P'(x) = \frac{P(x)}{P(A)}$$

11.2 Αποδέσμευση

11.2.1 Γενικά

Το εξορυγμένο υλικό, παρουσιάζει συνήθως τρεις διακεκριμένες καταστάσεις. Οι καταστάσεις αυτές είναι:

1. Καθαρό μετάλλευμα
2. Μετάλλευμα και στείρο σε οποιαδήποτε αναλογία συνδεδεμένα.
3. Καθαρό στείρο.

Ο όρος "αποδέσμευση" σημαίνει την εργασία αποχωρισμού των συστατικών από τα οποία αποτελείται ένα εξορυγμένο υλικό, σε ανεξάρτητα μεταξύ τους τεμάχια. Η εργασία αυτή επιτυγχάνεται συνήθως με βαθμιαία κατάτμηση (ελάττωση μεγέθους) του προς αποδέσμευση μεταλλεύματος. Η αποδέσμευση ενός μεταλλεύματος με κατάτμηση σε τεμαχίδια όχι κατά μήκος των κρυσταλλικών ορίων των ανομοιογενών ορυκτών καλείται "*αποδέσμευση με ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων*" [177a].

11.2.2 Βαθμός αποδέσμευσης

Βαθμός αποδέσμευσης ενός ορισμένου ορυκτού ή φάσης καλείται το επί τοις εκατό ποσοστό του βάρους του ορυκτού σε αποδεσμευμένα τεμάχια προς το συνολικό βάρος του ορυκτού [177a]. Ο βαθμός αποδέσμευσης έχει διπλή οικονομική σημασία: το κόστος κατάτμησης και τις απώλειες σε χρήσιμα συστατικά. Επομένως ο ακριβής προσδιορισμός του στην πράξη, έχει σοβαρή επίπτωση στους οικονομικούς υπολογισμούς αξιοποίησης ενός κοιτάσματος. Μία υπερκατάτμηση, πιθανόν να εξασφαλίσει την αποδέσμευση του χρήσιμου συστατικού, αλλά συγχρόνως θα αυξήσει σημαντικά το κόστος λειοτρίβησης και την απώλεια σε χρήσιμο συστατικό, λόγω της παραγωγής πολύ λεπτομερών τεμαχίων τα οποία δύσκολα εμπλουτίζονται και χάνονται. Επιπρόσθετα, μία υποκατάτμηση, θα περιορίσει το κόστος λειοτρίβησης και απώλειες σε πολύ λεπτομερή τεμάχια, αλλά συγχρόνως, αν απαιτείται αυξημένη περιεκτικότητα στο συμπύκνωμα, το απόρριμμα θα περιέχει δεσμευμένα τεμάχια, επομένως θα αυξηθεί η απώλεια από άλλη αιτία. Αν γίνει προσπάθεια περιορισμού

των απωλειών στο απόρριμμα, τότε τα δεσμευμένα τεμαχίδια θα ληφθούν με το συμπύκνωμα με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητας του συμπυκνώματος.

Η αριστοποίηση του βαθμού αποδέσμευσης είναι πάντοτε η επιδίωξη. Πρακτικά η αριστοποίηση του βαθμού αποδέσμευσης μπορεί να επιτευχθεί, με την εκτέλεση σημαντικού αριθμού δοκιμών εμπλουτισμού επί συνεχώς ελαττούμενου μεγέθους τεμαχίων με κατάτμηση ή επί κάθε κλάσματος της σειράς κοκκομετρικής ανάλυσης. Με συγκριτική μελέτη της δαπάνης της λειοτρίβησης και του επιτευχθέντος αποτελέσματος εμπλουτισμού συναρτήσει της ανάκτησης, προκύπτει ο οικονομικός βαθμός αποδέσμευσης ο οποίος αποτελεί το ένα από τα κριτήρια της βιομηχανικής εφαρμογής. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή στην περίπτωση της επίπλευσης, δεν εφαρμόζεται πάντοτε με ικανοποιητικά αποτελέσματα αν δεν είναι πλήρως διερευνημένες οι συνθήκες επίπλευσης του μεταλλεύματος, γιατί τυχόν δυσμενείς αναλύσεις των προϊόντων πιθανόν να προέρχονται από κακή εκλογή αντιδραστηρίων ή άλλων παραγόντων και όχι από την μερική ή ατελή αποδέσμευση [177β].

11.2.3 Μελέτη βαθμού αποδέσμευσης και συμπεράσματα

Η μελέτη του βαθμού αποδέσμευσης έγινε μικροσκοπικά, με τη βοήθεια του στερεοσκοπικού μικροσκοπίου της WILD. Συγκεκριμένα ο προσδιορισμός του βαθμού αποδέσμευσης πραγματοποιήθηκε με μελέτη στο μικροσκόπιο, δειγμάτων βαθμιαία ελαττούμενης κοκκομετρίας. Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι ο βαθμός αποδέσμευσης του γραφίτη αυξάνει στα μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα μέχρι ενός ορίου. Η αποδέσμευση ουσιαστικά αρχίζει από το κλάσμα $-0.425 +0.300\text{mm}$ και η μεγαλύτερη αποδέσμευση επέρχεται στο κοκκομετρικό κλάσμα $-0.100 +0.053\text{mm}$. Έτσι ως υλικό τροφοδοσίας των δοκιμών της επίπλευσης κρίνεται το υλικό κοκκομετρίας $-0,25 +0,074\text{mm}$ ή $(-60 +200 \text{ Mesh})$

11.3. Λειοτρίβηση

11.3.1 Γενικά

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των κοκκομετρικών αναλύσεων των προϊόντων της δευτερογενούς θραύσης και της μελέτης του βαθμού αποδέσμευσης είναι απαραίτητη η λειοτρίβηση του υλικού για την επίτευξη ικανοποιητικής αποδέσμευσης και παραγωγή υλικού της επιθυμητής κοκκομετρίας. Η λειοτρίβηση αποτελεί ένα στάδιο κατάτμησης και διαιρείται σε τρεις φάσεις:

α) Χονδρομερής

β) Λεπτομερής

γ) Λίαν λεπτομερής ή άλεση

Η κατάτμηση οποιουδήποτε υλικού επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μιας δύναμης ή συνδυασμού δυνάμεων επί των τεμαχίων. Στο στάδιο της λειοτρίβησης οι δυνάμεις κατάτμησης που εφαρμόζονται είναι η κρούση και η τριβή. Οι κυριότερες μηχανές κατάτμησης δια κρούσης και τριβής είναι οι περιστροφικοί θραυστήρες, οι σφαιρόμυλοι και οι ραβδόμυλοι [177γ].

11.3.2 Λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο

Ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η δύναμη κατάτμησης και η λειτουργία του ραβδόμυλου φαίνεται στο Διάγραμμα 11.19. Ο ραβδόμυλος είναι ένας επιμήκης κύλινδρος που περιστρέφεται περί τον άξονά του. Μέσα στον κύλινδρο τοποθετούνται ράβδοι, οι οποίες αποτελούν τα μέσα λειοτρίβησης. Οι ράβδοι έχουν λίγο μικρότερο μήκος από το εσωτερικό μήκος του κυλίνδρου.

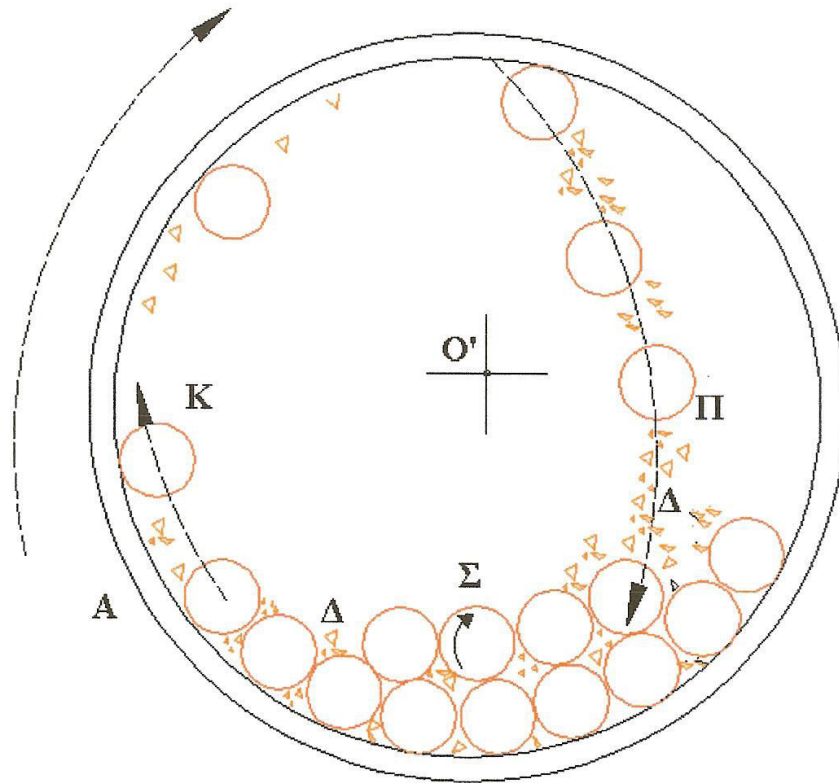
Η λειοτρίβηση διενεργείται με την κρούση, την συμπίεση και την τριβή των ράβδων με το προς λειοτρίβηση υλικό. Η ταχύτητα περιστροφής του ραβδόμυλου ρυθμίζεται έτσι ώστε οι ράβδοι, όταν ανέρχονται στο ανώτερο περίπου σημείο του κυλίνδρου, να πέφτουν και να θραύουν το υλικό στο κατώτερο σημείο ή μεταξύ των ράβδων. Συνήθως οι ραβδόμυλοι περιστρέφονται με ταχύτητα 60-70% της κρίσιμης. Με ταχύτητα περιστροφής μεγαλύτερη από την κρίσιμη ταχύτητα οι ράβδοι παραμένουν προσκολλημένες στην εσωτερική επιφάνεια του κυλίνδρου, λόγω της φυγοκέντρωσης, χωρίς να εκτελούν τριβή και θραύση.

Επειδή τα μεγάλα τεμάχια παρεμβαίνουν μεταξύ των ράβδων και εμποδίζουν την απόλυτη προσέγγιση τους, η κατάτμηση περιορίζεται κυρίως στα μεγαλύτερα τεμάχια, με αποτέλεσμα την χονδρομερή λειοτρίβηση του υλικού. Για το λόγο αυτό, ο ραβδόμυλος έχει μικρότερο λόγο κατάτμησης από τον σφαιρόμυλο και παράγει μικρό ποσοστό πολύ λεπτομερών τεμαχίων. Όταν η λειοτρίβηση εκτελείται χωρίς ανακύκλωση του χονδρομερούς υλικού (ανοικτό κύκλωμα), ο ραβδόμυλος έχει υψηλό λόγο κατάτμησης. Οι ράβδοι κατασκευάζονται από χάλυβα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Η λειοτρίβηση διενεργείται σε υγρό ή ξηρό περιβάλλον.

Στην πρώτη περίπτωση η τροφοδοσία συνοδεύεται με την κατάλληλη ποσότητα νερού και μετά την λειοτρίβηση εκρέει από τον μύλο με την μορφή αιωρήματος, καλούμενου πολφού [177ε].

11.3.3 Λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο

Το Σχεδιάγραμμα των σφαιρόμυλων είναι κυλινδρικό. Οι δυνάμεις κατάτμησης και η λειτουργία του σφαιρόμυλου φαίνεται επίσης στο Διάγραμμα 11.19. Για να επιτευχθεί λειοτρίβηση, απαιτείται ο μύλος να περιστρέφεται με το 70-85% της κρίσιμης ταχύτητας. Επειδή οι σφαίρες έχουν μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια (από τις ράβδους) και παρεμποδίζονται μερικώς μόνο κατά την κατάτμηση από τα μεγαλύτερα τεμάχια, πετυχαίνουν μεγαλύτερο λόγο κατάτμησης και μεγαλύτερη παραγωγή λεπτομερών τεμαχιδίων. Η λειοτρίβηση πετυχαίνεται από την καταρρακτοειδή πτώση των σφαιρών επί των τεμαχιδίων (κρούση) και από την τριβή, σφαιρών-τεμαχίων της τροφοδοσίας και τεμαχίων-τοιχώματος μύλου. Οι σφαίρες κατασκευάζονται από χάλυβα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Οι σφαιρόμυλοι λειτουργούν σε υγρό ή ξηρό περιβάλλον. Το φορτίο των σφαιρών συνήθως καταλαμβάνει το 40-50% του όγκου του μύλου. Οι σφαιρόμυλοι τροφοδοτούνται με υλικό μικρότερο των 13mm και παράγουν προϊόν 0,5 mm έως και 0,044 mm [177δ].



A = Περιστρεφόμενος κύλινδρος περί O'

Σ = Σφαίρα ή ράβδος κατάτμησης (λειοτριβήσης)

K = Κίνηση σφαιρών ή ράβδων (κατάτμηση-λειοτριβήση μεταξύ σφαιρών ή ράβδων και εσωτερικού κυλίνδρου)

Π = Πτώση σφαιρών ή ράβδων (κατάτμηση με κρούσεις)

Δ = Δυνάμεις κατάτμησης

Διάγραμμα 11.19: Εφαρμογή δυνάμεων κατάτμησης και λειτουργία σφαιρόμυλου (ραβδόμυλου)

11.3.4 Συμπεράσματα

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τα 2 μηχανήματα, σε συνδυασμό με τις επιδιώξεις για την κοκκομετρία του υλικού τροφοδοσίας των δοκιμών επίπλευσης προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Ο καταλληλότερος τρόπος λειοτρίβησης είναι η λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο, διότι λαμβάνεται μεγαλύτερο ποσοστό τεμαχιδίων που ανήκουν στο κοκκομετρικό κλάσμα -60 Mesh +200 Mesh.
2. Η λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο, δίνει μικρότερο ποσοστό χονδρομερών τεμαχιδίων (+60 Mesh), δίνει όμως και μικρότερο ποσοστό τεμαχιδίων που ανήκουν στο επιθυμητό κοκκομετρικό κλάσμα (-60 Mesh+200 Mesh) και μεγάλο ποσοστό λεπτομερών τεμαχιδίων μεγέθους (-200 Mesh) μέγεθος τεμαχίων που δυσκολεύει την επίπλευση. Για τους λόγους (1) και (2) προτιμήθηκε ο ραβδόμυλος.
3. Το υλικό τροφοδοσίας ήταν το προϊόν της δευτερογενούς θραύσης με μέγεθος τεμαχίων $-1,7\text{mm}$. Η πυκνότητα του πολφού της λειοτρίβησης στον ραβδόμυλο είναι 65% σε στερεά. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών, που έγιναν για διάφορους χρόνους λειοτρίβησης, διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό τεμαχίων που ανήκουν στο επιθυμητό κλάσμα (-60 Mesh+200 Mesh), λαμβάνεται με χρόνο λειοτρίβησης τα 8 min. Επίσης διαπιστώθηκε ότι τα δύο δείγματα συμπεριφέρονται περίπου ομοιόμορφα κατά τη λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο για τους διάφορους χρόνους αυτής. Τα αποτελέσματα των δοκιμών για διάφορους χρόνους λειοτρίβησης, στον ραβδόμυλο, φαίνονται στον Πίνακα 11.9.

11.4 Επίπλευση

11.4.1 Βασικές αρχές και περιγραφή λειτουργίας

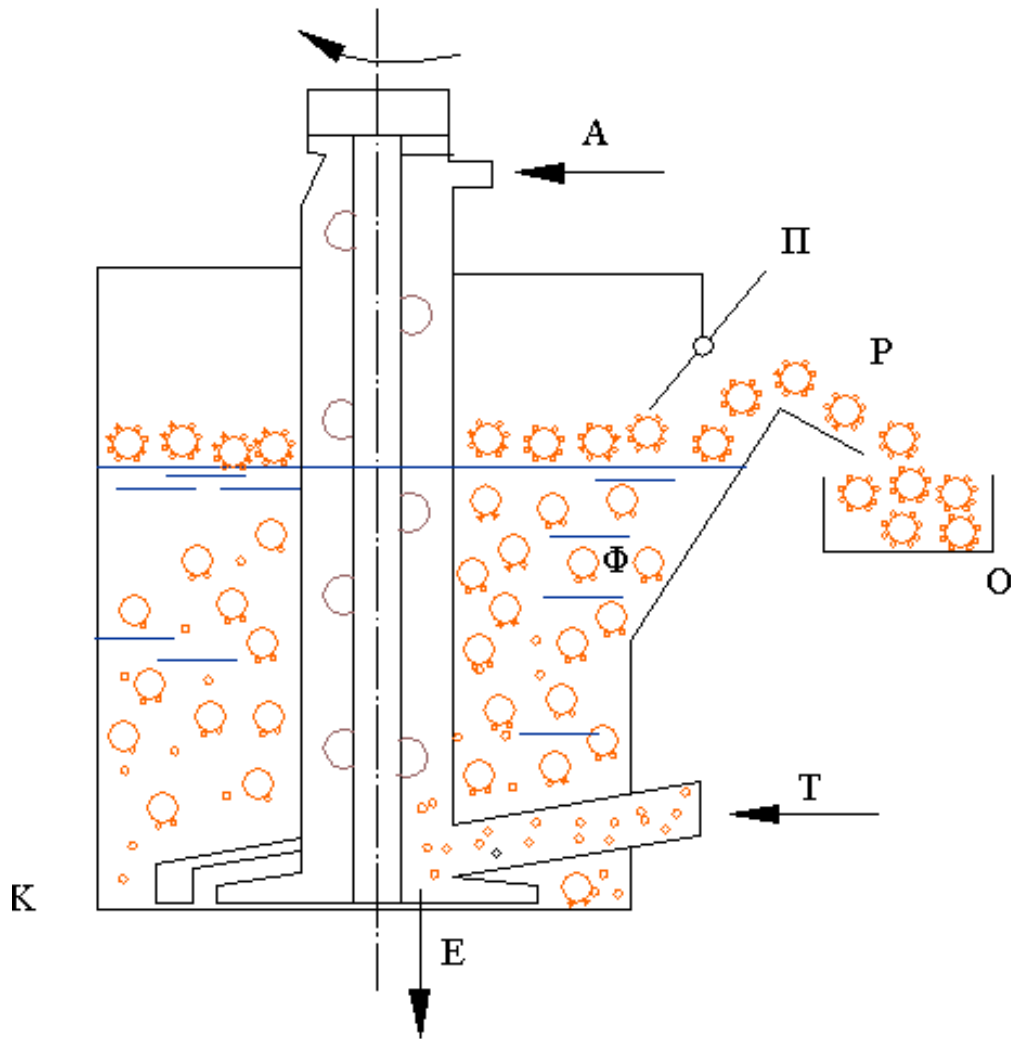
Η επίπλευση και ειδικότερα η επίπλευση με αφρό (froth flotation), αποτελεί φυσικοχημική μέθοδο εμπλουτισμού, στην οποία επιδιώκεται η εκλεκτική συγκέντρωση μεταλλεύματος ή ορυκτού μέσα στο νερό και ο διαχωρισμός αυτού από το στείρο με τη βοήθεια φυσαλίδων αέρα. Η εκλεκτικότητα των φυσαλίδων να συλλέγουν μόνο τα τεμάχια του προς επίπλευση ορυκτού είναι συνάρτηση του φαινομένου της υδροφοβίας των επιφανειών, ενώ το αντίθετο φαινόμενο συνδέεται με την υδροφιλία. Η υδροφοβία των επιφανειών των τεμαχίων σπάνια είναι φυσική (θείο, βόρακας, κλπ), αλλά συνήθως δημιουργείται στα προς επίπλευση τεμαχίδια με τα κατάλληλα αντιδραστήρια, στη φάση της προοδοποίησης ή και της επίπλευσης.

Το κυριότερο πρόβλημα της επίπλευσης είναι η εκλεκτική δημιουργία υδρόφοβων επιφανειών στα προς διαχωρισμό ομοειδή τεμαχίδια ανεξάρτητα του είδους, του περιβάλλοντος και της ποσότητας των υπόλοιπων ορυκτών. Στην επίπλευση, το λεπτομερώς λειοτριβημένο μέταλλευμα ή ορυκτό, προοδοποιείται μέσα στο νερό με τα κατάλληλα αντιδραστήρια. Κατά την προοδοποίηση τα προς επίπλευση (διαχωρισμό) τεμαχίδια γίνονται υδρόφοβα, ενώ τα υπόλοιπα παραμένουν ή γίνονται υδρόφιλα.

Τα τεμάχια του μεταλλεύματος ή του ορυκτού, που απόκτησαν υδρόφοβη επιφάνεια ή επιφάνεια επιπλευσιμότητας, όταν έλθουν σε επαφή με ανερχόμενες φυσαλίδες, προσκολλώνται σε αυτές και μεταφέρονται στην επιφάνεια του νερού, διαχωριζόμενα έτσι από τα υπόλοιπα. Στην επιφάνεια του νερού σχηματίζουν ένα στρώμα αφρού, φορτισμένο με τεμαχίδια το οποίο συνήθως απομακρύνεται με μηχανικά μέσα. Τα μη επιπλέοντα τεμαχίδια (π.χ. του στείρου), σε υδρόφιλη κατάσταση επιφάνειας παραμένουν βυθισμένα μέσα στο νερό και απομακρύνονται με απορροή.

Συνήθως το προϊόν της επίπλευσης είναι το συμπύκνωμα (χρήσιμο συστατικό) και η απορροή το απόρριμμα (στείρο). Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που συμβαίνει το αντίστροφο (αντίστροφη επίπλευση). Η αρχή λειτουργίας της επίπλευσης δίνεται στο

Διάγραμμα 11.20.



A = Αέρας

E = Περιστρεφόμενη πτερωτή

K = Κυψέλη

Π = Πτερύγια απομάκρυνσης αφρού

Φ = Φυσαλίδες φορτισμένες με μέταλλευμα ανέρχονται στην επιφάνεια

P = Αφρός φορτισμένος με μέταλλευμα

O = Οχετός διαρρήξεως αφρού

T = Τροφοδοσία πολφού

Διάγραμμα 11.20: Αρχή λειτουργίας επίπλευσης (σκαρίφημα Denver)

Το μέγεθος των τεμαχιδίων στην επίπλευση πρέπει να είναι πολύ μικρό, αφενός για να μην αποτελεί αιτία αποκόλλησης τεμαχιδίων από την επιφάνεια των φυσαλίδων και αφετέρου για να μπορεί το σύστημα αυτών -φυσαλίδα και τεμαχίδια - να ανέλθει στην επιφάνεια. Το μέγεθος αποτελεί βέβαια και συνάρτηση της αποδέσμευσης από το στείρο ή από άλλα ορυκτά και στις περισσότερες των περιπτώσεων η δεύτερη αναγκαιότητα (μέγεθος αποδέσμευσης) καλύπτει το μέγεθος της επιπλευσιμότητας από άποψη δυνάμεως προσκόλλησης και βάρους τεμαχιδίων.

Το ειδικό βάρος του προς επίπλευση μεταλλεύματος δεν επηρεάζει σημαντικά τη μέθοδο, επειδή το σύστημα "τεμαχίδια - φυσαλίδα" έχει ειδικό βάρος μικρότερο του ε.β. του πολφού και κατά συνέπεια ανέρχεται στην επιφάνεια διαχωριζόμενο από το στείρο. Η μέθοδος της επίπλευσης επιτυγχάνει υψηλή ανάκτηση και απόδοση και εφαρμόζεται ευρέως σε φτωχά ή πολύ φτωχά μεταλλεύματα ή ορυκτά, ιδιαίτερος όταν απαιτείται από την αρχή, λεπτομερής λειοτριβήση για αποδέσμευση. Εφαρμόζεται επίσης για την απομάκρυνση βλαπτικών συστατικών από άλλα σχετικώς πλούσια μεταλλεύματα ή ορυκτά και την παραγωγή τελείως καθαρών (χωρίς βλαπτικά συστατικά) συμπυκνωμάτων.

Η επίπλευση είναι ανεξάρτητη των φυσικών ιδιοτήτων των ορυκτών, διότι η απαιτούμενη διαφορά, υδροφοβία-υδροφιλία, μεταξύ χρήσιμου συστατικού και στείρου, αναπτύσσεται με τεχνητά μέσα στο στάδιο της προοδοποίησης. Θεωρητικά μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε μίγμα τεμαχιδίων, τα οποία είναι επαρκώς αποδεσμευμένα και αρκετά μικρά ώστε να είναι δυνατόν να μεταφερθούν από τις ανερχόμενες φυσαλίδες. Τεμάχια από 0.8 mm μέχρι μερικών μικρών είναι δυνατόν να αποτελέσουν την τροφοδοσία ενός κυκλώματος επίπλευσης [177στ].

11.4.2 Το κύκλωμα της επίπλευσης

Η μέθοδος περιλαμβάνει τις παρακάτω φάσεις επεξεργασίας:

1. Λειοτριβήση του μεταλλεύματος μέχρις ότου επιτευχθεί μέγεθος τεμαχιδίων με τον επιζητούμενο βαθμό αποδέσμευσης, το οποίο εξάλλου πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο του επιτρεπόμενου μέγιστου βάρους επιπλευσιμότητας αυτών.
2. Προοδοποίηση του πολφού με τα κατάλληλα αντιδραστήρια και σε κατάλληλες συνθήκες, ώστε τα προς επίπλευση τεμαχίδια να καταστούν υδρόφοβα και τα υπόλοιπα υδρόφιλα.

3. Δημιουργία συνθηκών επίπλευσης στον πολφό, δηλαδή ενός ρεύματος ανερχόμενων φυσαλίδων αέρα υπό συνεχή ανάδευση. Στο στάδιο αυτό επιτυγχάνεται η εκλεκτική προσκόλληση των τεμαχιδίων με τις φυσαλίδες, η ανύψωσή τους στην επιφάνεια και ο σχηματισμός του στρώματος του αφρού.
4. Απομάκρυνση του αφρού με τα τεμαχίδια τα οποία έχουν επιπλεύσει και απορροή των υπολοίπων.
5. Αποκόλληση των τεμαχιδίων από τις φυσαλίδες με καταιονισμό ύδατος (διάρρηξη των φυσαλίδων).
6. Καταβύθιση των τεμαχιδίων (πύκνωση) με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του νερού.
7. Αφυδάτωση των καταβυθισθέντων τεμαχιδίων με διήθηση υπό κενό.
8. Λήψη τελικού προϊόντος (συμπυκνώματος)-Απόθεση απορρίμματος.

Οι παραπάνω φάσεις διενεργούνται διαδοχικά σε μία σειρά μηχανημάτων τα οποία αποτελούν το κύκλωμα της επίπλευσης. Στο Διάγραμμα 11.20. δίδεται διάγραμμα των φάσεων του εμπλουτισμού μεταλλευμάτων με επίπλευση. Αν και η λειοτρίβηση του μεταλλεύματος ή του ορυκτού στην κυριολεξία δεν αποτελεί φάση της επίπλευσης, εντούτοις αυτή συμβάλλει ουσιαστικά στην επιτυχία της μεθόδου. Στο στάδιο της λειοτρίβησης το προς επίπλευση συστατικό αποδεσμεύεται από το στείρο ή από τα άλλα τυχόν συνυπάρχοντα μεταλλεύματα ή ορυκτά και ελέγχεται αμέσως για την επίτευξη των καλύτερων συνθηκών μεγέθους τεμαχιδίων και πυκνότητας πολφού [177ζ].

11.4.3 Προοδοποίηση - Αντιδραστήρια της επίπλευσης

Η προοδοποίηση του πολφού της επίπλευσης για τη δημιουργία των κατά εκλογή υδρόφοβων επιφανειών επί των τεμαχιδίων περιλαμβάνει:

- Τα αντιδραστήρια της επίπλευσης.
- Τις μηχανές προοδοποίησης.
- Τον υπολογισμό του προοδοποιητή για μία δοθείσα διεργασία.

- Την θέση αυτού στο κύκλωμα της επίπλευσης και την τροφοδότηση των αντιδραστηρίων.

Κατά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων με επίπλευση είναι απαραίτητη η προσθήκη, στον πολφό, ορισμένων αντιδραστηρίων. Χωρίς αυτά η μέθοδος αυτή θα είχε περιορισμένη εφαρμογή λόγω του ότι ελάχιστος μόνο αριθμός ορυκτών, που εμφανίζουν φυσική επιπλευσιμότητα (υδροφοβία) θα μπορούσε να διαχωριστεί με την μέθοδο αυτή.

Τα αντιδραστήρια της επίπλευσης κατατάσσονται γενικά στις εξής κατηγορίες:

- α. Συλλεκτικά αντιδραστήρια - Συλλέκτες
- β. Μετατροποιοτικά και ρυθμιστικά αντιδραστήρια
- γ. Αφριστικά.[177η]

Από τα αντιδραστήρια της επίπλευσης τα σπουδαιότερα είναι οι συλλέκτες. Αυτοί σχηματίζουν εκλεκτικά υδρόφοβες μεμβράνες στις επιφάνειες των προς επίπλευση ορυκτών. Έτσι τεμάχια των εν λόγω ορυκτών μπορούν να προσκολληθούν σε ανερχόμενες φυσαλίδες αέρα. Το μόριο κάθε συλλέκτη αποτελείται από μία πολική και μία μη πολική ομάδα. Όταν τα παραπάνω μόρια προσροφώνται στις επιφάνειες των τεμαχιδίων, προσανατολίζονται έτσι ώστε η μη πολική ομάδα να εκτείνεται προς τα έξω. Ο προσανατολισμός αυτός των μορίων του συλλέκτη δημιουργεί την υδρόφοβη μεμβράνη στις επιφάνειες των τεμαχιδίων.

Στην περίπτωση που δεν υπάρχει συλλέκτης, η φυσαλίδα αν και έρχεται σε επαφή με το μέταλλευμα, δεν προσκολλάται σε αυτό και επομένως η επίπλευση είναι αδύνατη. Αντιθέτως, όταν υπάρχει συλλέκτης, η φυσαλίδα προσκολλάται στην επιφάνεια του μεταλλεύματος [177θ].

Εφόσον αντικειμενικός σκοπός της επίπλευσης είναι να διαχωρίζει διάφορα ορυκτά, πρέπει να ρυθμίζεται η δράση του συλλέκτη, ώστε να είναι εκλεκτική ως προς τις επιφάνειες ενός ορισμένου είδους ορυκτού. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση κατάλληλων πρόσθετων αντιδραστηρίων τα οποία καλούνται μετατροποιοτές. Τα μετατροποιοτικά αντιδραστήρια, χρησιμοποιούνται για την δημιουργία κατάλληλων συνθηκών, δηλαδή, την προετοιμασία των τεμαχιδίων για την εκλεκτική ή μη προσρόφηση του συλλέκτη.

Μερικά μεταλλεύματα ή ορυκτά δεν προσροφούν τον συλλέκτη στην φυσική τους κατάσταση. Η προσρόφηση επιτυγχάνεται μόνο μετά από ενεργοποίηση της επιφάνειας των τεμαχιδίων με κατάλληλα αντιδραστήρια, τα οποία υποβοηθούν ή προκαλούν κατόπιν την προσρόφηση του συλλέκτη. Τα μετατροποποιητικά αντιδραστήρια που ενεργοποιούν την επιφάνεια των τεμαχιδίων για την προσρόφηση του συλλέκτη ονομάζονται ενεργοποιητικά.

Στην επίπλευση ενός μικτού μεταλλεύματος, για το διαδοχικό διαχωρισμό του ενός εκ του άλλου πρέπει κατά την ενεργοποίηση και διαφοροποίηση του πρώτου, το δεύτερο να παραμείνει αμέτοχο, ιδιαιτέρως στην επίδραση του συλλέκτη, γιατί αλλιώς θα επιπλεύσει και αυτό. Για να παραμείνει το δεύτερο αμέτοχο στην επίπλευση, πρέπει ένα άλλο μετατροποποιητικό αντιδραστήριο να δημιουργήσει συνθήκες απώθησης του συλλέκτη, ώστε να μη καταστεί υδρόφοβο δηλαδή να εμφανιστεί (προσωρινά) υδρόφιλο και βυθισμένο στο πολφό. Τα μετατροποποιητικά αντιδραστήρια που επιτυγχάνουν εκλεκτικά προσωρινή ή μόνιμη καταβύθιση (υδροφιλία) των τεμαχιδίων των οποίων δεν επιδιώκεται η επίπλευση, λέγονται καταβυθιστικά.

Αξιοσημείωτη είναι επίσης η επίδραση του pH στην επίπλευση. Η επιπλευσιμότητα ενός μεταλλεύματος, παρουσία συλλέκτη, μεταβάλλεται από θετική σε αρνητική θέση διά μεταβολής μόνο του pH. Τα αντιδραστήρια αυτά, που ρυθμίζουν τις συνθήκες επίπλευσης των μεταλλευμάτων ή ορυκτών για την βελτίωση των αποτελεσμάτων ή του προσανατολισμού του περιβάλλοντος του κυκλώματος, καλούνται ρυθμιστικά [177i].

Τέλος τα αφριστικά αντιδραστήρια είναι επιφανειακώς ενεργές ουσίες οι οποίες λόγω δομής και χημικής σύστασης, προσροφώνται κυρίως στην διεπιφάνεια υγρού-αέρα με αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής τάσης του νερού. Λειτουργικά είναι οι συντελεστές παραγωγής μικρών και πολυάριθμων φυσαλλίδων στο νερό, διατήρησης τους σε διασπορά και παρεμπόδισης ταχείας μεταξύ τους ένωσης και μεγέθυνσης. Τελικά, τα αφριστικά αντιδραστήρια επιτυγχάνουν περιορισμένη σταθερότητα του φορτισμένου από τεμαχίδια αφρού, γεγονός που επιτρέπει ακολούθως την απομάκρυνση τους από τις φυσαλίδες (ευχερής διάρρηξη αφρού) [177κ]. Τόσο οι συλλέκτες όσο και οι μετατροποποιητές χρησιμοποιούνται για τη δράση τους στις επιφάνειες των ορυκτών. Αντίθετα οι παραγωγοί αφρού ενεργούν κατά κύριο λόγο στη διεπιφάνεια αέρα - υγρού. Οι συλλέκτες και οι παραγωγοί αφρού είναι οργανικές ενώσεις.

11.4.4 Επίπλευση γραφίτη

Στη φύση συναντώνται τρεις τύποι κοιτασμάτων κρυσταλλικού γραφίτη, που ταξινομούνται ανάλογα με τις δομικές ιδιομορφίες που προαναφέρθηκαν:

- φυλλώδη κοιτάσματα (flaky)
- μεγάλης πυκνότητας ή συμπαγή κοιτάσματα (close - grained).
- μικροκρυσταλλικά κοιτάσματα (microcrystalline).

Ο πρώτος τύπος είναι και ο πιο αξιόλογος με βάση την οικονομική σημασία. Στα κοιτάσματα αυτά ο γραφίτης παρουσιάζεται με τη μορφή διαχωρισμένων επιμηκών κρυστάλλων διαφορετικού μεγέθους. Στα πυκνόκοκκα (close grained) κοιτάσματα η περιεκτικότητα σε γραφίτη κυμαίνεται πάνω από 60 - 70%, αλλά οι κρύσταλλοι είναι αισθητά μικρότεροι από ότι στα φυλλώδη κοιτάσματα (μικρότεροι από 0.1mm) και η κατεύθυνση τους δεν είναι συγκεκριμένη. Στα μικροκρυσταλλικά κοιτάσματα, οι γραφιτικοί κρύσταλλοι δεν υπερβαίνουν το 1μm σε μέγεθος, ενώ συνήθως είναι 0.01 ως 0.1μm.

Η φυσική υδροφοβία του γραφίτη εξαρτάται από τη δομή του και ποικίλλει ανάλογα με τις υπάρχουσες προσμίξεις και την έκταση της οξειδωσης στην επιφάνεια του. Η κανονική μορφή του γραφίτη, το σχετικά χαμηλό ειδικό βάρος του και η φυσική υδροφοβία καθιστούν δυνατή την επίπλευση σχετικά μεγάλων κρυστάλλων.

Ο πιο συνηθισμένος συλλέκτης για τον γραφίτη είναι η κηροζίνη (0.2-2.5 kg/ton) ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε αφριστικό αντιδραστήριο. Η μόλυνση του συμπυκνώματος από στείρο υλικό μπορεί να οφείλεται σε πολλές αιτίες. Πάνω από όλα, είναι τα δευτερεύοντα ορυκτά εγκλείσματα στους γραφιτικούς κρυστάλλους. Επίσης κατά τη λειοτρίβηση, λόγω της τριβής, μεταξύ του γραφίτη και των στείρων ορυκτών, τα τελευταία αποκτούν μία υψηλής πλαστικότητας γραφιτική επικάλυψη, η οποία τα ενεργοποιεί. Τα στείρα ορυκτά μπορεί επίσης να επιπλέουν σαν αποτέλεσμα αντίδρασης με τα ετεροπολικά μόρια των επιφάνειο-τασικών ενώσεων που περιέχονται στην κηροζίνη (ναφθενικά οξέα κλπ.).

Τα κοιτάσματα φυλλώδη τύπου είναι πιο εύκολο να υποστούν εμπλουτισμό σε σχέση με τους άλλους τύπους κοιτασμάτων. Συνήθως κατά την επίπλευση δεν είναι απαραίτητα ρυθμιστικά αντιδραστήρια, αλλά χρησιμοποιούνται όταν εύκολα επιπλεύσιμα

ορυκτά (π.χ. ασβεστίτης) περιέχονται σε σημαντικές ποσότητες. Αυτά τα ορυκτά καταβυθίζονται με υδρύαλο ή κάποιο άλλο καταβυθιστικό αντιδραστήριο.

Η αποδέσμευση για τα περισσότερα γραφίτικα κοιτάσματα επιτυγχάνεται σε μέγεθος -0.8 ή -0.6mm . Οι ελεύθεροι κόκκοι γραφίτη μπορούν να ανακτηθούν στην, χονδροειδή, επίπλευση, αλλά υψηλής ποιότητας συμπυκνώματα (τέφρα $\approx 4\%$) μπορούν να παραχθούν μόνο μετά από πολλές επιπλεύσεις καθαρισμού και διαδοχική (σταδιακή) κατάτμηση.

Η ίδια μέθοδος επίπλευσης χρησιμοποιείται και για τα πυκνόκοκκου τύπου κοιτάσματα, όμως η ταχύτητα επίπλευσης είναι σαφώς μικρότερη απ' ότι στα φυλλώδη. Οι Α. Φραγκίσκος και Σ. Κατράκης [177] υποθέτουν ότι αυτό οφείλεται στην παρουσία σε ποσοστό 15 - 25% λεπτοκρυσταλλικού γραφίτη που απαιτεί πιο λεπτομερή κατάτμηση.

Τα μικροκρυσταλλικά κοιτάσματα συνήθως περιέχουν οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν καταβυθιστικές ιδιότητες και για αυτό δεν μπορούν να παραχθούν καλής ποιότητας συμπυκνώματα.

Η πρακτική της επίπλευσης γραφίτη από χώρα σε χώρα δεν διαφέρει αρκετά. Η γενική δυσκολία που παρουσιάζεται οφείλεται στην διαρκή "ενεργοποιητική" επαφή του γραφίτη με το στείρο κατά τις σταδιακές λειοτριβήσεις πριν από τις επιπλεύσεις καθαρισμού. Ένα τυπικό παράδειγμα διαγράμματος ροής είναι αυτό της American Graphite Co Plant που δίνεται στο Διάγραμμα 11.21.

Α. Επιπλευσιμότητα ορυκτών και εκλογή συλλέκτη: Η εκλογή συλλέκτη είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του ορυκτού. Δηλαδή η χημική σύνθεση και ο χαρακτήρας της επιφάνειας ενός ορυκτού είναι ζωτικής σημασίας στην εκλογή του συλλέκτη. Στις επιφάνειες των ορυκτών κατά τη λειοτριβήση και κατά την επαφή με το νερό γίνονται αντιδράσεις τόσο με τα μόρια του νερού όσο και με τον διαλυμένο αέρα. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν μεγάλη σημασία για τον βαθμό επιπλευσιμότητας του ορυκτού.

Η φύση και η έκταση των αντιδράσεων εξαρτώνται κυρίως από την ελεύθερη ενέργεια των δεσμών των κρυσταλλικών επιφανειών, οι οποίες ακολούθως προσδιορίζουν τον χαρακτήρα της επιφάνειας των τεμαχιδίων.

Τα ορυκτά γενικά εξεταζόμενα από την άποψη της επίπλευσης διακρίνονται σε δύο κυρίως κατηγορίες:

A. Ορυκτά χωρίς πολικές επιφάνειες.

B. Ορυκτά με πολικές επιφάνειες.

Η παραπάνω κατάταξη προέκυψε από την υδροφοβία ή υδροφιλία και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των επιφανειών τους [177λ].

B. Επιλογή συλλέκτη για την επίπλευση γραφίτη: Σύμφωνα με την κατάταξη που προηγήθηκε ο γραφίτης συγκαταλέγεται στα μη πολικά ορυκτά. Τα μόρια των ορυκτών αυτών συνδέονται κυρίως με δυνάμεις "Van der Waals". Η επιφάνεια τους χαρακτηρίζεται από ασθενείς μάλλον μοριακούς δεσμούς. Οι ασθενείς κρυσταλλικοί δεσμοί και η μη πολική επιφάνεια των παραπάνω ορυκτών δεν δημιουργούν ευνοϊκές συνθήκες για την προσρόφηση των δίπολων του νερού [177μ].

Τα μη πολικά ορυκτά επιπλέουν ευχερώς με απλά ορυκτέλαια ή αφριστικά αντιδραστήρια. Για την επίπλευση του γραφίτη χρησιμοποιήθηκε πετρέλαιο ή κηροζίνη τα οποία ανήκουν στους μη ιονικούς συλλέκτες και μάλιστα στον τύπο των μη πολικών ιονικών συλλεκτών. Για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιήθηκε και αλκοόλη. Οι μη πολικοί συλλέκτες είναι πρακτικά αδιάλυτοι στο νερό και απαιτούν γαλακτωματοποίηση και προσθετικά ή αφριστικά για μια αποδοτική επίπλευση. Επιπλέον, οι μη πολικοί συλλέκτες δεν σχηματίζουν προσανατολισμένη μεμβράνη, στην επιφάνεια του ορυκτού. Δεν περιέχουν πολικές λειτουργικές ομάδες και δεν δημιουργούν αντιδράσεις με τα δίπολα του νερού. Η προσκόλληση αυτή γίνεται προοδευτικά ευχερέστερα όσο η επιφάνεια του ορυκτού γίνεται περισσότερο πολική και λιγότερο υγροσκοπική.

Γ. Επιλογή μετατροποιητικού αντιδραστήριου για την επίπλευση γραφίτη: Η επίπλευση των μεταλλευμάτων ή ορυκτών ελέγχεται ή καθοδηγείται παράλληλα με την επίδραση των συλλεκτών και από τα μετατροποιητικά αντιδραστήρια. Τα μετατροποιητικά διακρίνονται σε:

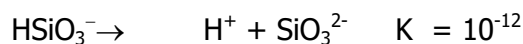
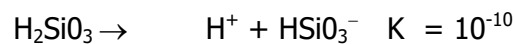
α. Ενεργοποιητικά αντιδραστήρια

β. Καταβυθιστικά αντιδραστήρια

γ. Ρυθμιστικά αντιδραστήρια

Σαν μετατροποιητής χρησιμοποιήθηκε για την επίπλευση του γραφίτη το Na_2SiO_3 (υδρύαλος). Το πυριτικό νάτριο ανήκει στα ρυθμιστικά αντιδραστήρια διασποράς. Χρησιμοποιείται σαν “υδρύαλος” υπό την γνωστή ημίρρευστη κατάσταση. Το Na_2SiO_3 χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της επίπλευσης του χαλαζία και των πυριτικών ορυκτών, όταν δείχνουν υπερβολική τάση επίπλευσης. Επίσης προκαλεί διασπορά στα τεμαχίδια του πολφού. Ο μηχανισμός επίδρασης του αντιδραστηρίου αυτού στην επίπλευση είναι ακόμη άγνωστος. Κατά τον Gaudin οι σημερινές γνώσεις στο θέμα αυτό είναι ότι “το αντιδραστήριο αυτό φαίνεται να έχει πολλές φορές θεραπευτική αξία σε μια πάσχουσα λειτουργία”

Το Na_2SiO_3 ως γνωστό υδρολύεται σε μεγάλο βαθμό. Υδατικό διάλυμα Na_2SiO_3 περιέχει ως εκ τούτου, αφ’ ενός NaOH και αφ’ ετέρου κολλοειδές H_2SiO_3 , το οποίο κατά τους Schwarz-Richter πολυμεριζόμενο σχηματίζει μόρια $(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$. Το κολλοειδές H_2SiO_3 , είναι αρνητικά φορτισμένο. Οι σταθερές ιονισμού του, που προσδιορίστηκαν από τους Joseph-Oakley είναι:



Το Na_2SiO_3 μπορεί να διαλυθεί τελείως στο νερό μετά από θέρμανση και παρουσία καυστικού αλκαλίου. Στην περίπτωση αυτή το H_2SiO_3 , βρίσκεται σε πλήρη διασπορά. Η μεγάλη επιφάνεια την οποία παρουσιάζει το H_2SiO_3 έναντι του διαλύματος, καθώς και ο μεγάλος βαθμός του διαμερισμού του, παρέχει την δυνατότητα ρόφησης των περιεχομένων στο πολφό κατιόντων ή των θετικά φορτισμένων κολλοειδών υδροξειδίων τους.

Από τα προαναφερθέντα κατιόντα τα: Mg^{2+} Ca^{2+} Al^{3+} κ.λ.π. έλκονται ιδιαίτερα από το κολλοειδές H_2SiO_3 με χημικές δυνάμεις επιπλέον των ηλεκτροστατικών. Με τη δέσμευση των κατιόντων που περιέχονται στον πολφό, από το H_2SiO_3 , απαλλάσσονται οι επιφάνειες των τεμαχιδίων του μεταλλεύματος από αυτά και έτσι προκαλείται διασπορά.

Η δέσμευση κάποιας ποσότητας κατιόντων από το H_2SiO_3 είναι μερική ή ολική, ανάλογα με την ποσότητα Na_2SiO_3 που προστίθεται στον πολφό. Μετά την ολική δέσμευση των κατιόντων από το H_2SiO_3 , η επιπλέον ποσότητά του προσροφάται από τις επιφάνειες των τεμαχιδίων του μεταλλεύματος. Γενικά το H_2SiO_3 σε περίσσεια δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα κατά την επίδρασή του επί των επιφανειών των διαφόρων

ορυκτών του μεταλλεύματος. Με τον τρόπο αυτό, το H_2SiO_3 σαν λυόφιλο κολλοειδές ασκεί "προστατευτική επίδραση" στο λυόφοβο αιώρημα του πολφού, με την επικάλυψη των επιφανειών όλων των τεμαχιδίων του, με στιβάδα H_2SiO_3 που προσροφήθηκε. Μετά από αυτό επέρχεται πλήρης διασπορά του μεταλλεύματος.

Δ. Εκλογή αφριστικού για την επίπλευση του γραφίτη: Τα αφριστικά αντιδραστήρια είναι επιφανειακά ενεργές ουσίες οι οποίες λόγω δομής και χημικής σύνθεσης προσροφώνται κύρια στην διεπιφάνεια του αέρα-υγρού με αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής τάσης του νερού. Λειτουργικά είναι οι συντελεστές παραγωγής μικρών και πολυάριθμων φυσαλίδων στο νερό, διατήρησής τους σε διασπορά και παρεμπόδισης της ένωσης και μεγέθυνσής τους.

Το αφριστικό που κύρια χρησιμοποιήθηκε είναι το πευκέλαιο. Ο γραφίτης αποκτάει υδρόφοβη επιφάνεια και με την επίδραση της κηροζίνης. Το πευκέλαιο είναι φυσικό προϊόν. Είναι ετεροπολική οργανική ένωση. Η κατανάλωση του πευκέλαιου κυμαίνεται συνήθως περί τα 50 g/ton.

Ε. Επιλογή αντιδραστηρίων ρύθμισης του pH: Η σημασία της συγκέντρωσης των υδρογονοϊόντων, δηλαδή της τιμής του pH στο κύκλωμα της επίπλευσης είναι μεγάλη. Η μεταβολή της τιμής του pH και μόνο αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα επίπλευσης ή όχι ενός ορυκτού. Για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα χρησιμοποιήθηκε H_2SO_4 .

ΣΤ. Επίδραση του θαλασσινού νερού στην επίπλευση του γραφίτη: Το θαλασσινό νερό αποτελεί ένα φυσικό διάλυμα ανόργανων ηλεκτρολυτών. Από έρευνες που άρχισαν πριν το 1930 έχει αποδειχθεί ότι με την χρησιμοποίηση θαλασσινού νερού επιτυγχάνεται επίπλευση υψηλής απόδοσης για όλα τα μη πολικά ορυκτά (λιγνίτες, γραφίτη, τάλκη, θείο) χωρίς να χρησιμοποιούνται οργανικά αντιδραστήρια.

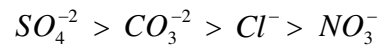
Αποδείχθηκε δηλαδή ότι:

α) Το θαλασσινό νερό εκτός από την αφριστική ικανότητα αυξάνει και την φυσική υδροφοβία όλων των μη πολικών ορυκτών κατά συνέπεια και του γραφίτη.

β) Το θαλασσινό νερό περιέχει διαφορετικής μορφής, σθένους, ακτίνας κ.λ.π. ιόντα. Γι' αυτό η επίπλευση γίνεται με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απ' ότι σε διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη.

γ) Στο θαλασσινό νερό μειώνεται η διάρκεια επίπλευσης κατά 30-40%.

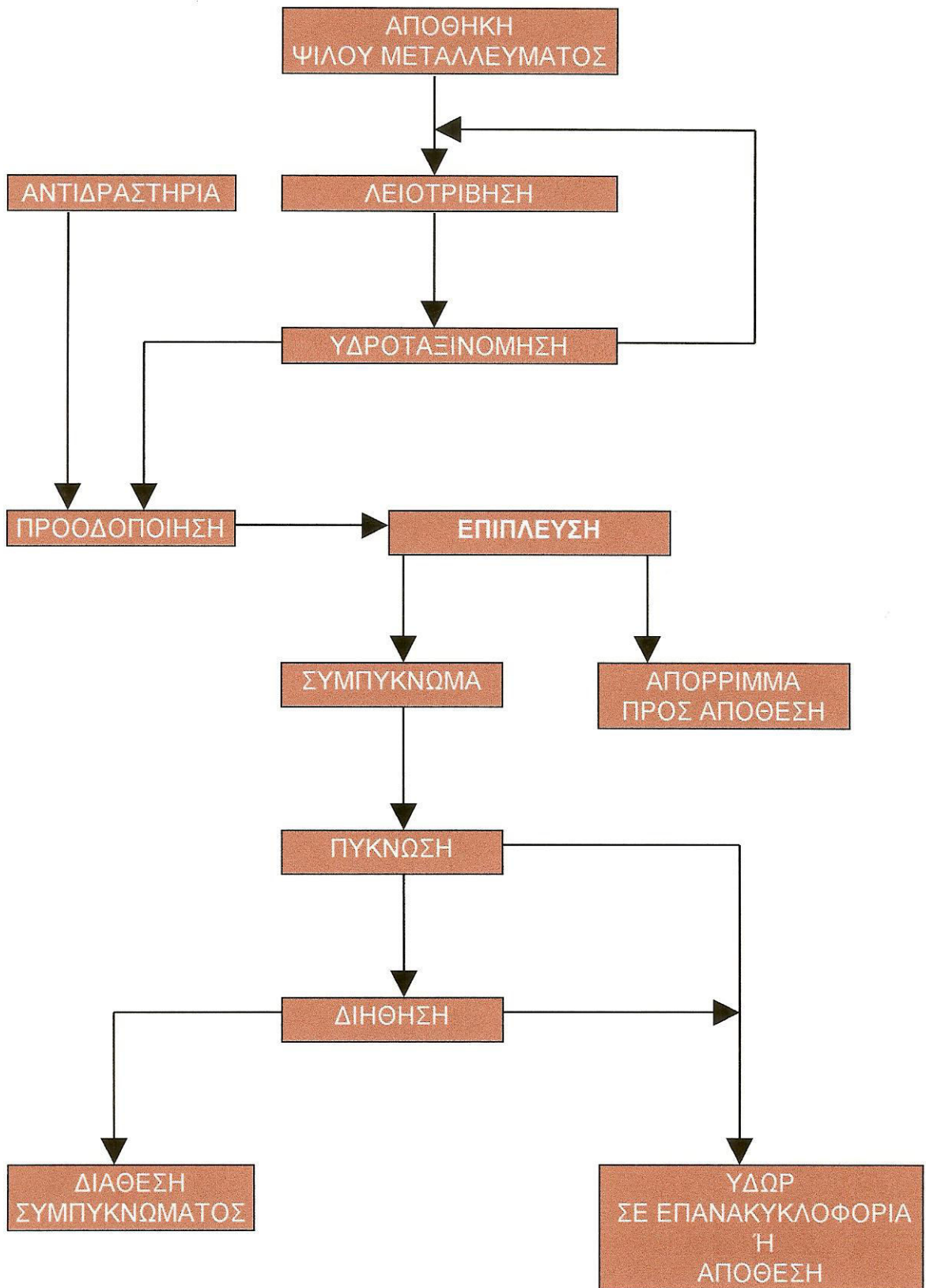
δ) Η επιπλευστική ικανότητα των διαφόρων ηλεκτρολυτών εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ανιόντος. Τα ανιόντα με βάση την ικανότητα για επιπλευστική ενεργοποίηση ταξινομούνται με την ακόλουθη σειρά:



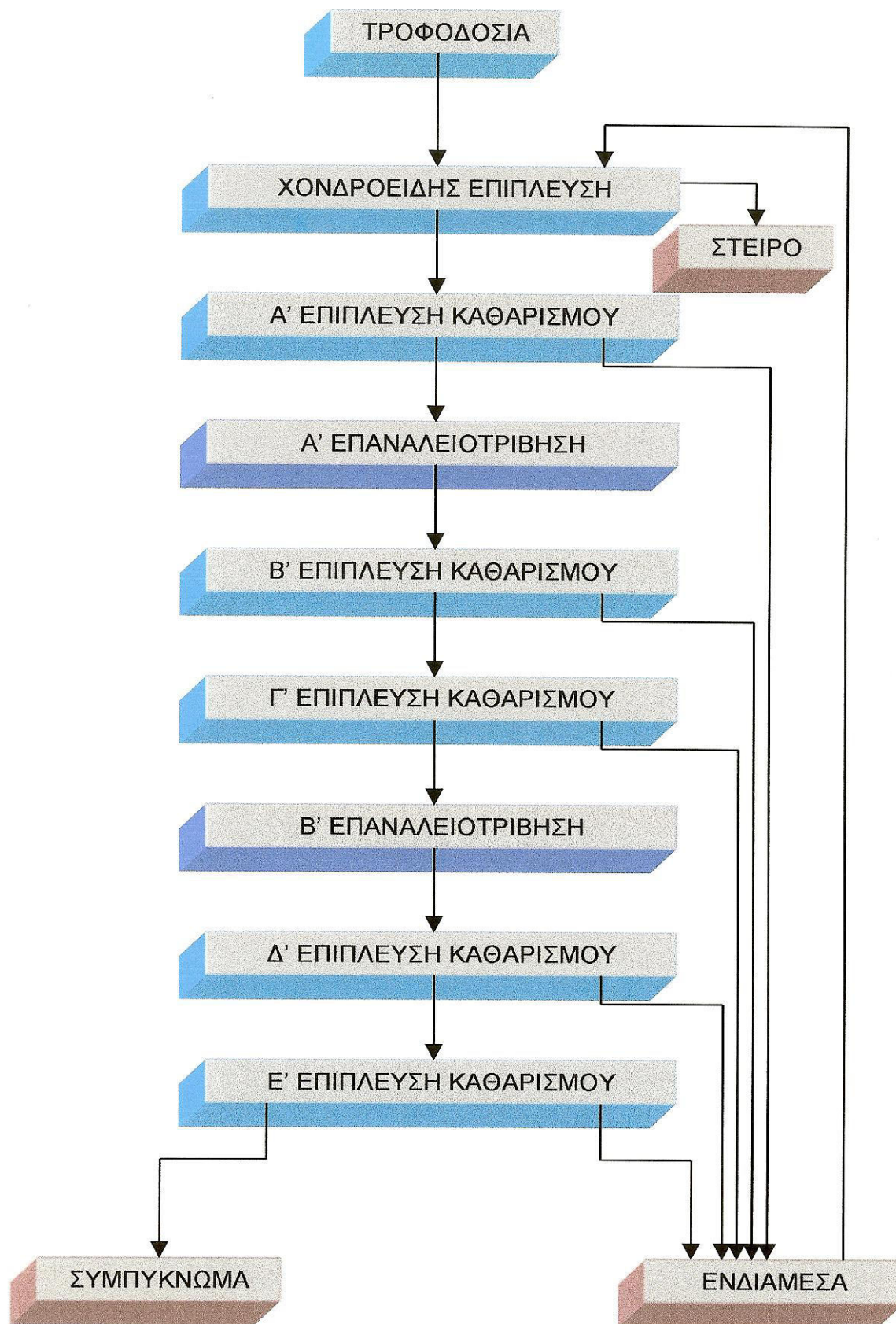
δηλαδή με ελάττωση της ιοντικής ακτίνας ελαττώνεται και η ενεργοποιητική τους ικανότητα.

Παρ' ότι το θαλασσινό νερό έχει ισχυρή αφριστική ικανότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα οργανικά αφριστικά αντιδραστήρια (και συλλέκτες) που άλλα αυξάνουν και άλλα μειώνουν αυτή την αφριστική ικανότητα. Ανάλογα με τη φύση του στείρου ίσως χρειάζεται να προστίθεται ένας συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης έτσι ώστε η μεγαλύτερη συγκέντρωση των ανιόντων του να δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

Συμπερασματικά, μπορεί να λεχθεί ότι, η αποτυχημένη εφαρμογή της επίπλευσης ως μεθόδου ανάκτησης του γραφίτη, οφείλεται στην παρουσία χαλαζία στο μητρικό ορυκτό. Ο τελευταίος, ακόμη και μετά τη θραύση και λειοτρίβηση του υλικού, συγκρατεί με ισχυρούς δεσμούς τον γραφίτη, εμποδίζοντας τελικά την ανάκτησή του.



Διάγραμμα 11.21: Παραστατικό Διάγραμμα φάσεων εμπλουτισμού μεταλλευμάτων με Επίπλευση



Διάγραμμα 11.22: Τυπικό διάγραμμα ροής επιπλευσης Γραφίτη φυλλώδους τύπου (FLAKE) της American Graphite Co Plant

11.5. Δοκιμές επίπλευσης

Πραγματοποιήθηκαν 30 δοκιμές επίπλευσης, οι οποίες διαιρέθηκαν σε κατηγορίες ανάλογα με τον παράγοντα ο οποίος μεταβαλλόταν κάθε φορά.

Ακολουθώς παρατίθενται οι 13 πιο αντιπροσωπευτικές, (10 από το 1^ο δείγμα και 3 από το 2^ο), οι οποίες είναι ενδεικτικές του αποτελέσματος της επίπλευσης και της δυνατότητας ανάκτησης του γραφίτη.

Σημειώνεται ότι, η κοκκομετρία του υλικού τροφοδοσίας σε όλες τις δοκιμές ήταν - 0,25 +0,074 mm, (-60 +200 mesh), ενώ η κυψέλη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα επίπλευσης ήταν χωρητικότητας 1 lt, της Denver D -12.

Η τροφοδοσία των δοκιμών επίπλευσης φαίνεται στα αντίστοιχα Διάγραμματα.

1^ο Δείγμα

1^η Κατηγορία

Παρουσιάζουμε 3 δοκιμές επίπλευσης από το σύνολο αυτών που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη κατηγορία.

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές αυτής της κατηγορίας ήταν θαλασσινό.

Οι παράγοντες που μεταβλήθηκαν ήταν ο *χρόνος προοδοποίησης* και η *ποσότητα του συλλέκτη* που χρησιμοποιήθηκε.

Οι μεταβολές που έγιναν σε κάθε δοκιμή στο χρόνο προοδοποίησης φαίνονται παρακάτω:

1^η δοκιμή: Χρόνος προοδοποίησης : 30 min

2^η δοκιμή: Χρόνος προοδοποίησης : 45 min

3^η δοκιμή: Χρόνος προοδοποίησης : 30 min

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και η σειρά που προστέθηκαν είναι η ακόλουθη:

Αντιδραστήρια	Δοκιμές		
	1 ^η	2 ^η	3 ^η
1. Αλκοόλη	: 0,3	- 0,5	- 0,0 ml
2. Κηροζίνη	: 0,4	- 0,4	- 0,9 ml
3. Υδρύαλος	: 20	- 20	- 20 ml
4. Αφριστικό	: 0,25	- 0,25	- 0,25 ml

Το **pH** κυμάνθηκε γύρω στο **8,6-8,7**. Για την διατήρηση του pH στις τιμές αυτές προστέθηκαν:

1^η δοκιμή: 0,5 ml H₂SO₄

2^η δοκιμή: 0,8 ml H₂SO₄

3^η δοκιμή: 0,7 ml H₂SO₄

Τα αντίστοιχα βάρη των συμπυκνωμάτων των δοκιμών επίπλευσης ήταν:

1^η δοκιμή επίπλευσης	Βάρος συμπυκνώματος	: 36 g
2^η δοκιμή "	" "	: 19 g
3^η δοκιμή "	" "	: 46 g

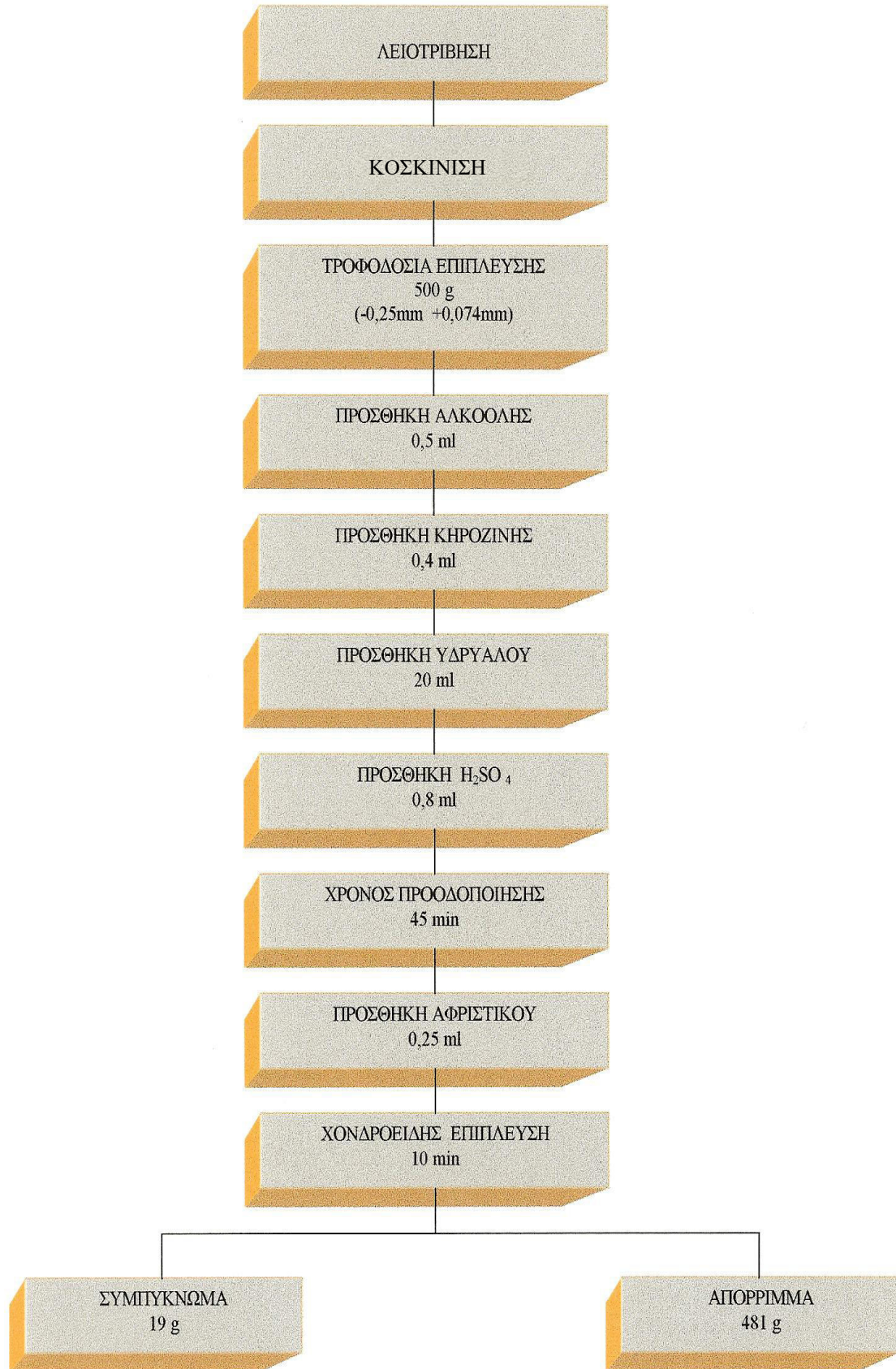
Τα στάδια των δοκιμών παρουσιάζονται στα **Διάγραμματα 11.23, 11.24, 11.25**

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων φαίνονται στους **πίνακες 11.10, 11.11, 11.12.**

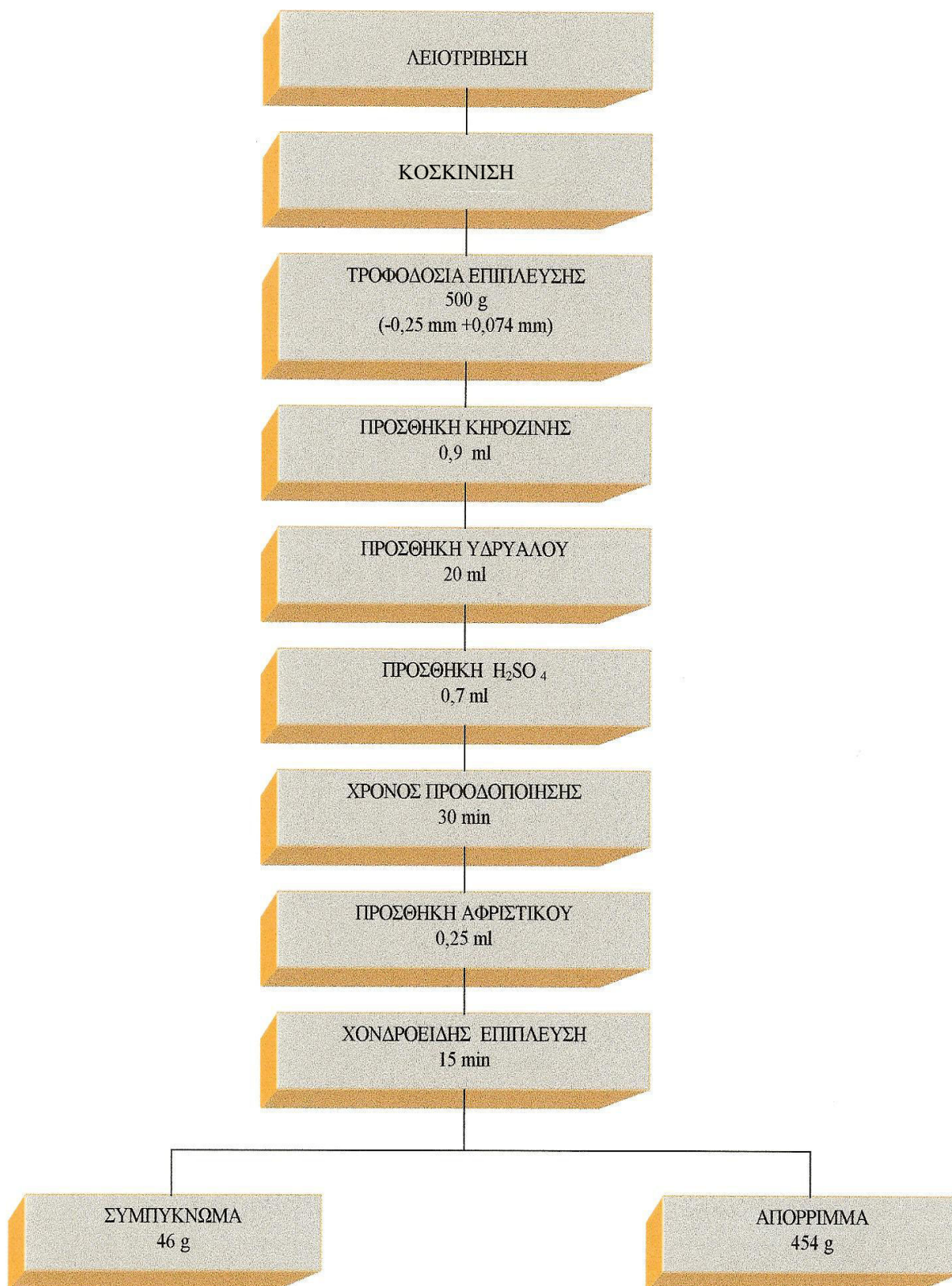
Οι χημικές αναλύσεις όλων των δοκιμών που ακολουθούν διεξήχθησαν στα εργαστήρια χημικών αναλύσεων της ΓΕΜΕΕ.



Διάγραμμα 11.23: Στάδια 1^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.24: Στάδια 2^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.25: Στάδια 3^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

Πίνακας 11.10
Αποτελέσματα 1^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	36,00	7,20	4,31	13,36
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	464,00	92,80	2,17	86,64
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	500,00	100,00	2,32	100,00

Πίνακας 11.11
Αποτελέσματα 2^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	19,00	3,80	3,95	6,47
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	481,00	96,20	2,56	93,53
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	500,00	100,00	2,32	100,00

Πίνακας 11.12
Αποτελέσματα 3^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	46,00	9,20	4,39	17,42
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	454,00	90,80	2,11	82,58
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	500,00	100,00	2,32	100,00

2^η Κατηγορία

Στην κατηγορία αυτή χρησιμοποιήθηκε ως συλλέκτης πετρέλαιο και αλκοόλη. Η ποσότητα της αλκοόλης παρέμενε σταθερή, ενώ ο παράγοντας που μεταβαλλόταν ήταν η ποσότητα του πετρελαίου.

4^η δοκιμή: Χρόνος προοδοποίησης 30 min

5^η δοκιμή: " 30 min

6^η δοκιμή: " 30 min

Τα αντιδραστήρια και η σειρά με την οποία προστέθηκαν είναι η παρακάτω:

Αντιδραστήρια	Δοκιμές		
	4 ^η	5 ^η	6 ^η
1. Αλκοόλη :	0,4	- 0,4	- 0,4 ml
2. Πετρέλαιο :	0,3	- 0,2	- 0,4 ml
3. Αφριστικό :	0,25	- 0,25	- 0,25 ml

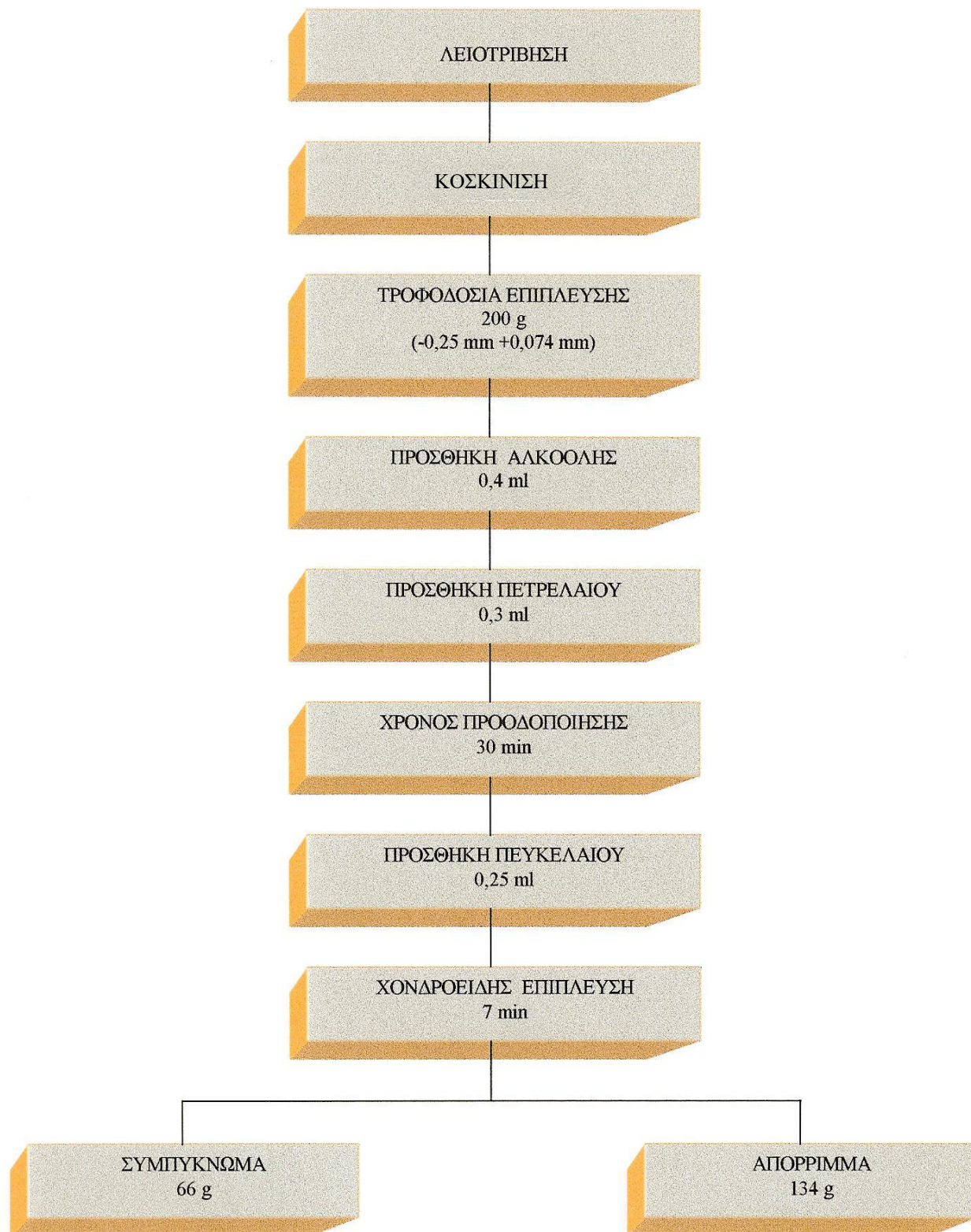
Το **pH** κατά την διάρκεια του χρόνου προοδοποίησης διατηρήθηκε στην περιοχή του **8**.

Τα αντίστοιχα βάρη των συμπυκνωμάτων των πειραμάτων επίπλευσης ήταν:

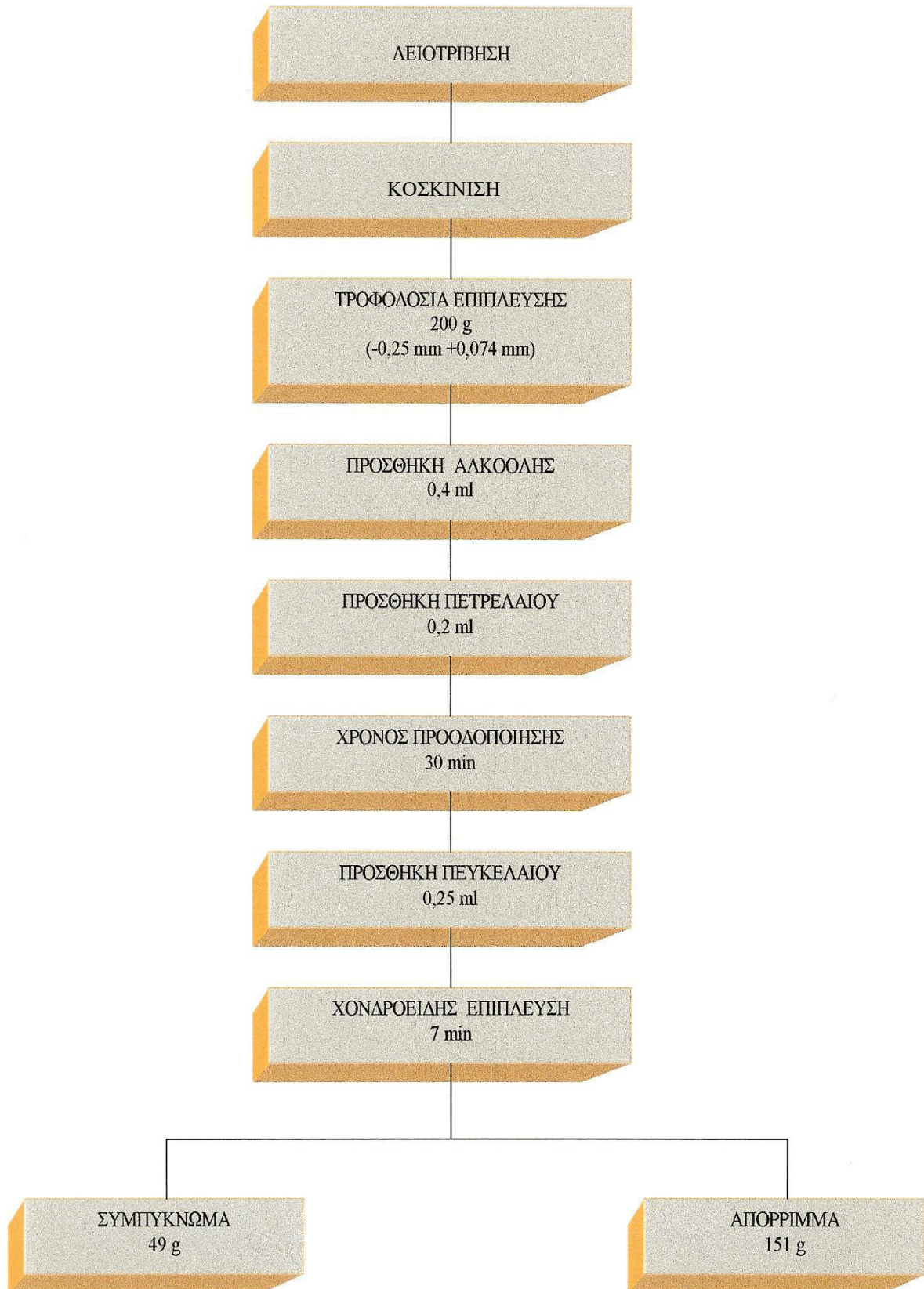
4^η δοκιμή επίπλευσης	Βάρος συμπυκνώματος : 66 g		
5^η δοκιμή "	"	"	" : 49 g
6^η δοκιμή "	"	"	" : 70 g

Ο χρόνος επίπλευσης στις παραπάνω δοκιμές ήταν 7 min.

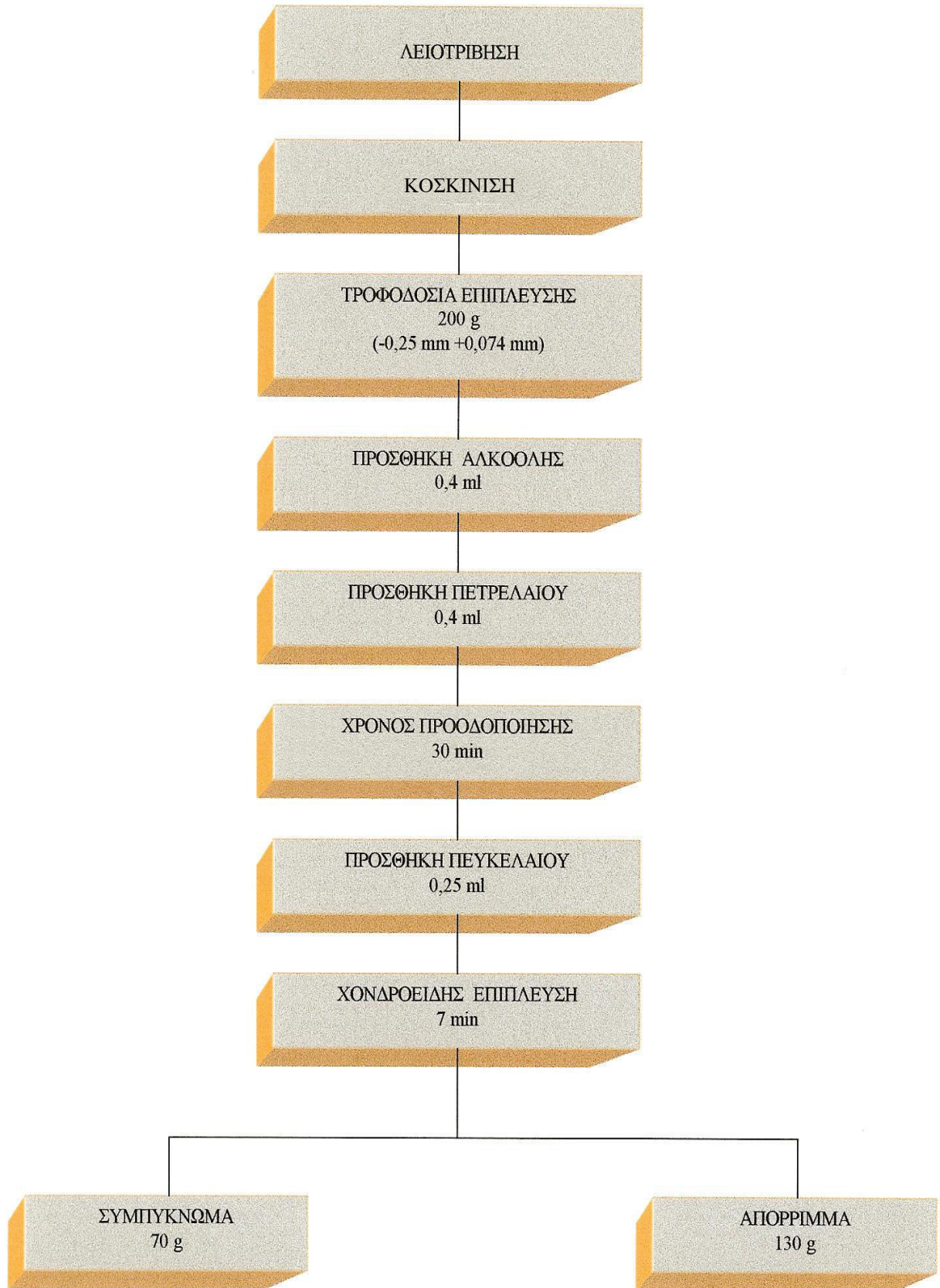
Τα διάφορα στάδια των δοκιμών αυτών φαίνονται στα **Διάγραμματα 11.26, 11.27, 11.28**. Επίσης έγιναν χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό του γραφιτικού άνθρακα. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στους **πίνακες 11.13, 11.14, 11.15**.



Διάγραμμα 11.26: Στάδια 4^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.27: Στάδια 5^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.28: Στάδια 6^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

Πίνακας 11.13
Αποτελέσματα 4^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	66,00	33,00	2,89	41,11
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	134,00	67,00	2,04	58,89
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	200,00	100,00	2,32	100,00

Πίνακας 11.14
Αποτελέσματα 5^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	49,00	24,50	2,82	29,78
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	151,00	75,50	2,16	70,22
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	200,00	100,00	2,32	100,00

Πίνακας 11.15
Αποτελέσματα 6^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	70,00	35,00	2,35	35,50
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	130,00	65,00	2,30	64,50
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	200,00	100,00	2,32	100,00

3^η κατηγορία

Παρουσιάζονται 2 από τις δοκιμές επίπλευσης αυτής της κατηγορίας στις οποίες ο παράγοντας που μεταβαλλόταν ήταν η ποσότητα της αλκοόλης, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αφριστικό.

Τα αντιδραστήρια που προστέθηκαν και η σειρά η οποία ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

Αντιδραστήρια	Δοκιμές	
	7 ^η	8 ^η
1. Κηροζίνη	: 0,5	- 0,5 ml
2. Υδρύαλος	: 10,0	- 10,0 ml
3. Αφριστικό(αλκοόλη)	: 0,5	- 0,7 ml

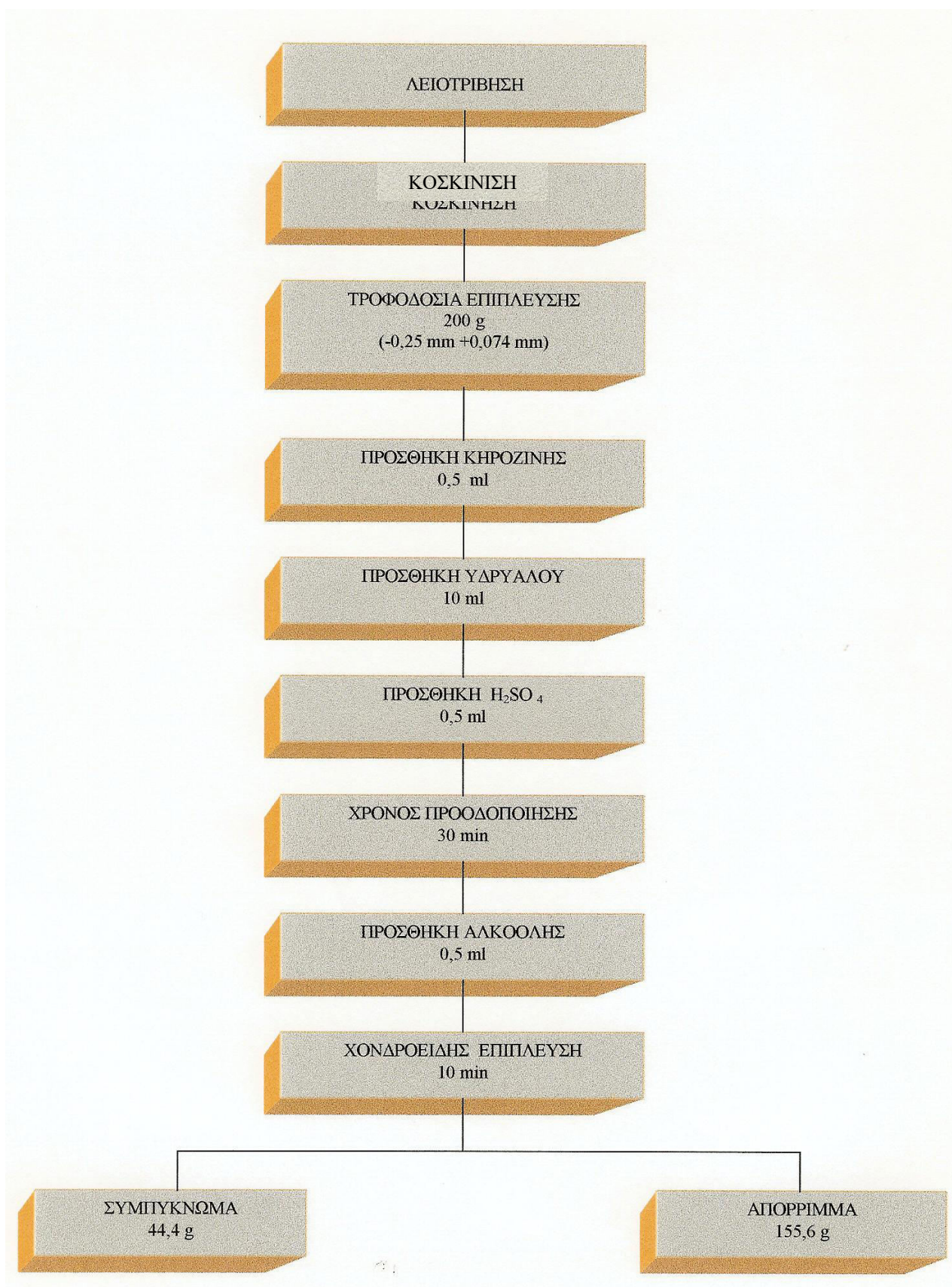
Το **pH** κατά την διάρκεια του χρόνου προοδοποίησης διατηρήθηκε γύρω στο **8,60** με την προσθήκη **H₂SO₄**.

Τα αντίστοιχα βάρη των συμπυκνωμάτων που πήραμε ήταν:

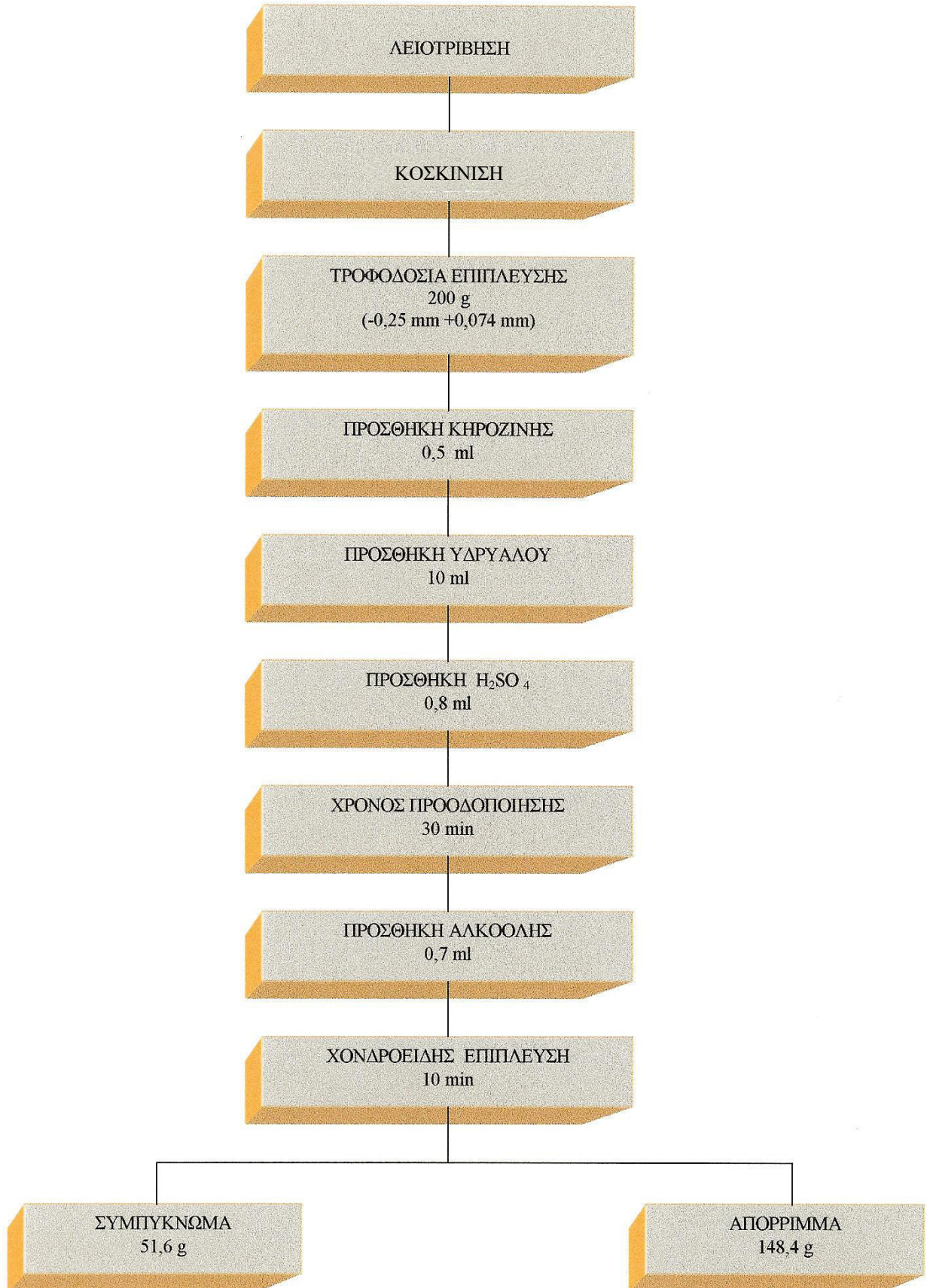
7 ^η δοκιμή επίπλευσης	Βάρος συμπυκνώματος :	44,4 g
8 ^η δοκιμή	"	" : 51,6 g

Ο χρόνος επίπλευσης στις παραπάνω δοκιμές ήταν περίπου 10 min. Τα διάφορα στάδια των δοκιμών αυτών φαίνονται στα **Διάγραμματα 11.29, 11.30**. Επίσης έγιναν χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό του γραφιτικού άνθρακα.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων φαίνονται στους **πίνακες 11.16, 11.17**.



Διάγραμμα 11.29: Στάδια 7^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.30: Στάδια 8^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

Πίνακας 11.16
Αποτελέσματα 7^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	44,40	22,20	4,45	42,54
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	155,60	77,80	1,71	57,46
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	200,00	100,00	2,32	100,00

Πίνακας 11.17
Αποτελέσματα 8^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	51,60	25,80	3,94	43,81
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	148,40	74,20	1,76	56,19
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	200,00	100,00	2,32	100,00

4^η Κατηγορία

Παρουσιάζουμε μόνο μία δοκιμή αυτής της κατηγορίας.

Ο χρόνος προοδοποίησης ήταν 30 min.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και η σειρά που προστέθηκαν είναι η παρακάτω:

ΝαOH : 1,5 ml

Πετρέλαιο : 8,5 ml

Υδρύαλος : 20 ml

Αφριστικό (πευκέλαιο) : 1 ml

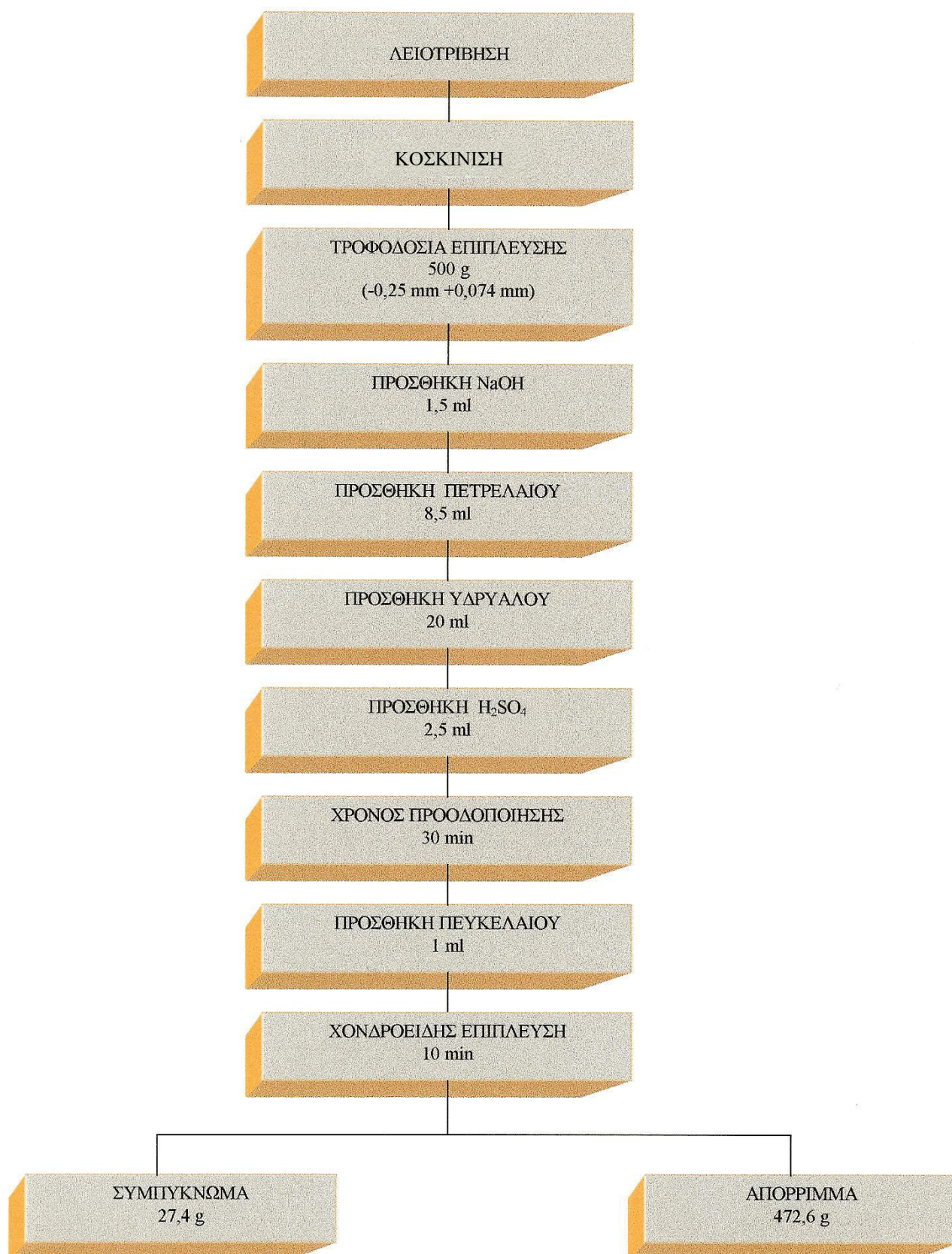
Το **pH** διατηρήθηκε γύρω στο **8.40** με προσθήκη **2,5 ml H₂SO₄**.

Ο χρόνος επίπλευσης έφτασε στα 10 min.

Το **βάρος του συμπυκνώματος** του πειράματος αυτού ήταν: **27.4 g**. Τα στάδια της δοκιμής αυτής φαίνονται στο **Διάγραμμα 11.31** και οι χημικές αναλύσεις φαίνονται στον **πίνακα 11.18**.

Πίνακας 11.18
Αποτελέσματα 9^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ R % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	27.40	5.48	3.47	8.20
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	472.60	94.52	2.25	91.80
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	500.00	100.00	2.32	100.00



Διάγραμμα 11.31: Στάδια 9^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

5η Κατηγορία

Παρουσιάζουμε μόνο μία ενδεικτική δοκιμή επίπλευσης από το σύνολο αυτών που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη κατηγορία.

Ο χρόνος προοδοποίησης ήταν 30 min. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και η σειρά που προστέθηκαν ήταν η παρακάτω:

Πετρέλαιο : 8,5 ml

Υδρύαλος : 20 ml

Αφριστικό (πευκέλαιο) : 0,25 ml

Η τιμή του **pH** παρέμεινε σταθερή γύρω στο **8**.

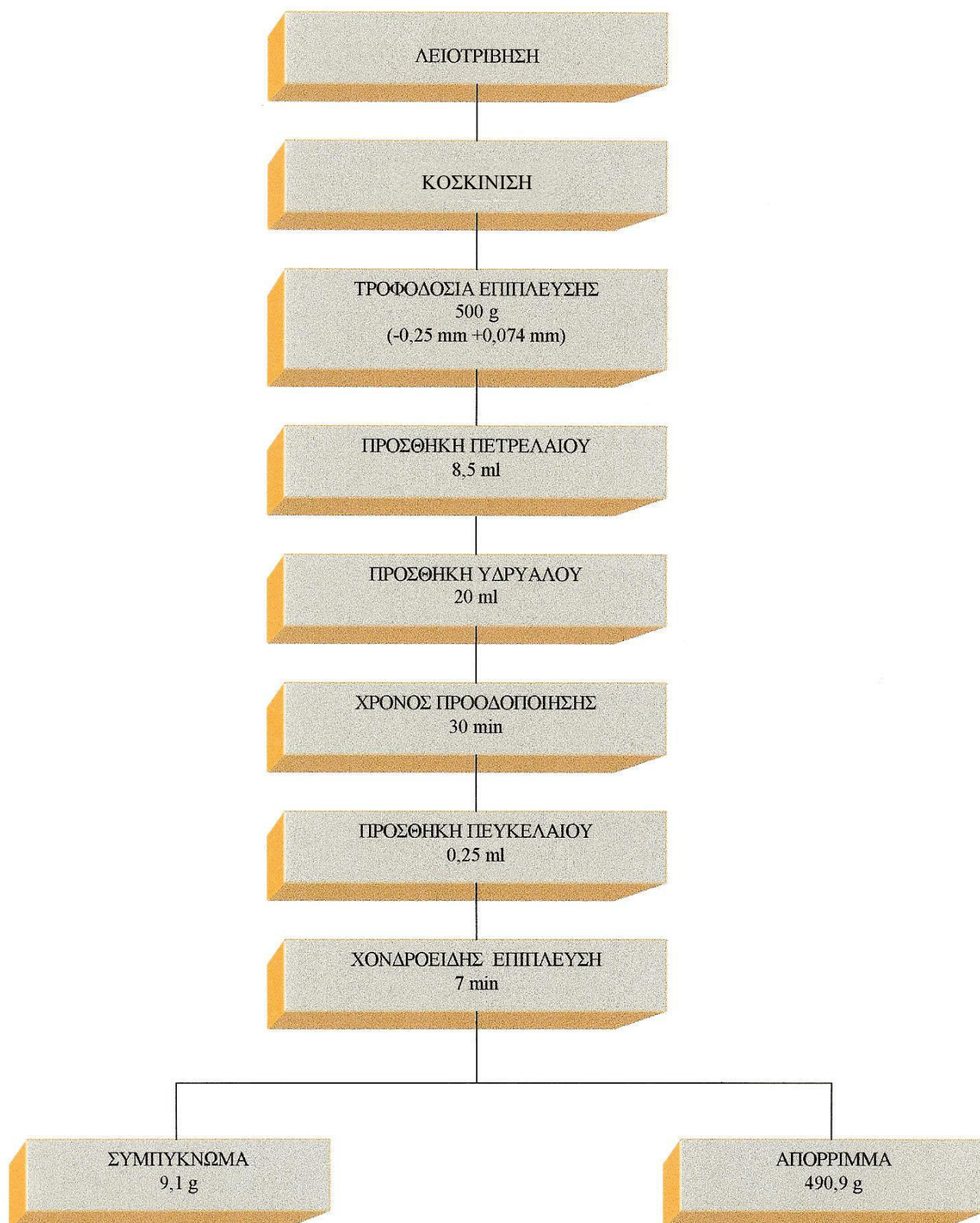
Ο χρόνος της επίπλευσης έφτασε τα 7 min.

Το **βάρος του συμπυκνώματος** της δοκιμής αυτής ήταν : **9,1 g**.

Τα στάδια της δοκιμής αυτής φαίνονται στο **Διάγραμμα 11.32** και οι χημικές αναλύσεις παρουσιάζονται στον **πίνακα 11.19**.

Πίνακας 11.19
Αποτελέσματα 10^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

ΠΡΟΪΟΝ	ΒΑΡΟΣ g	ΒΑΡΟΣ %	ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.	ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	9.10	1.82	3.85	2.58
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ	490.90	98.18	2.69	97.42
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	500.00	100.00	2.32	100.00



Διάγραμμα 11.32: Στάδια 10^{ης} δοκιμής 1^{ου} δείγματος

2° Δείγμα

Παρουσιάζουμε τις 3 αντιπροσωπευτικότερες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με το δεύτερο δείγμα, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε συλλέκτης αλκοόλη και πετρέλαιο με την ποσότητα της πρώτης να παραμένει σταθερή ενώ μεταβάλλονταν η ποσότητα του δεύτερου. Επίσης ως αφριστικό χρησιμοποιήθηκε πευκέλαιο και αλκοόλη.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και η σειρά που προστέθηκαν είναι η παρακάτω:

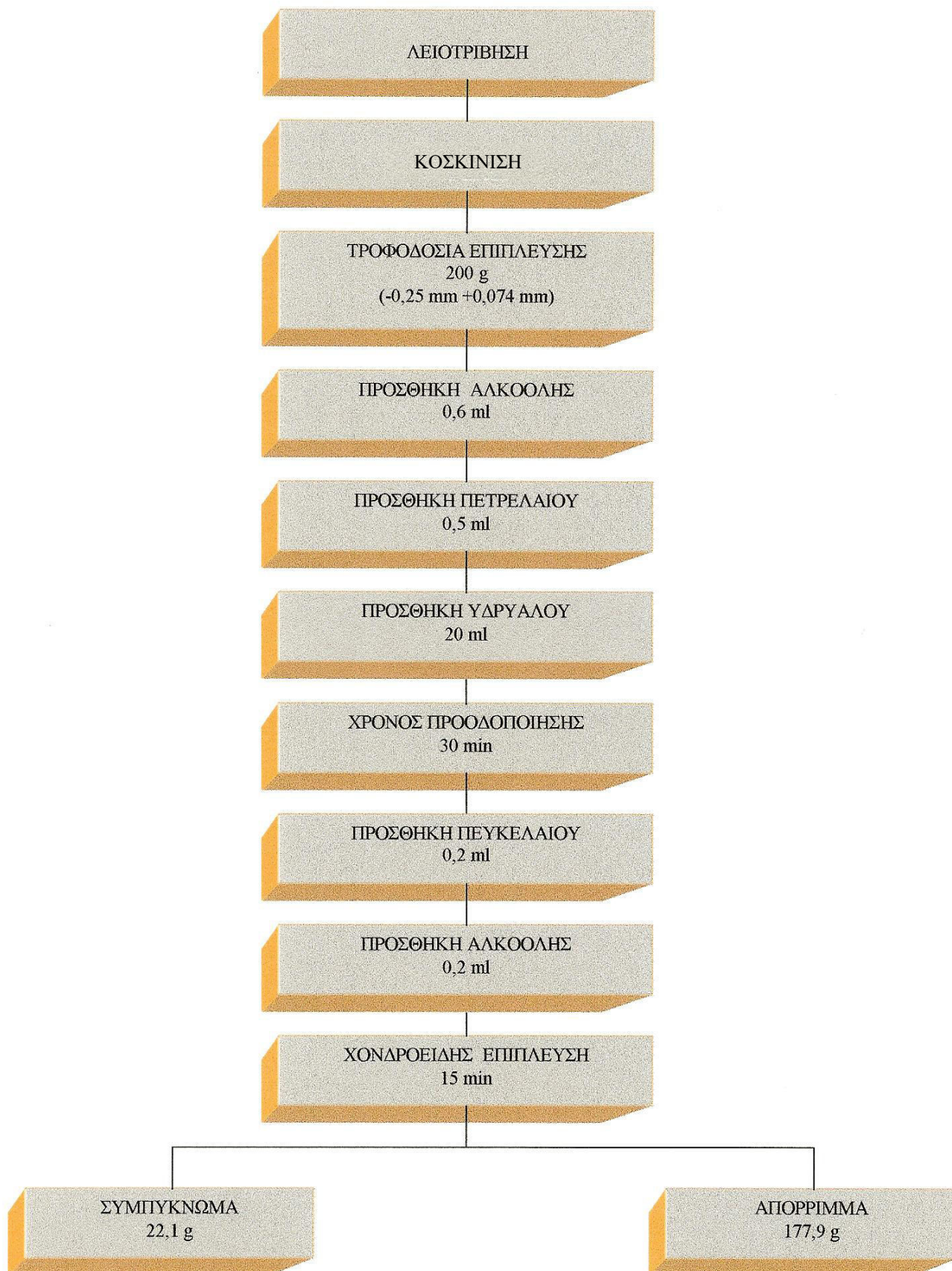
Αντιδραστήρια	Δοκιμές		
	1 ^η	2 ^η	3 ^η
1. Αλκοόλη	: 0,6	- 0,6	- 0,6 ml
2. Πετρέλαιο	: 0,5	- 0,4	- 0,2 ml
3. Υδρύαλος	: 20	- 20	- 20 ml
4. Πευκέλαιο	: 0,2	- 0,2	- 0,2 ml
5. Αφριστικό (αλκοόλη)	: 0,2	- 0,2	- 0,1 ml

Ο χρόνος προοδοποίησης ήταν σε όλες τις δοκιμές ο ίδιος και ίσος με 30 min.

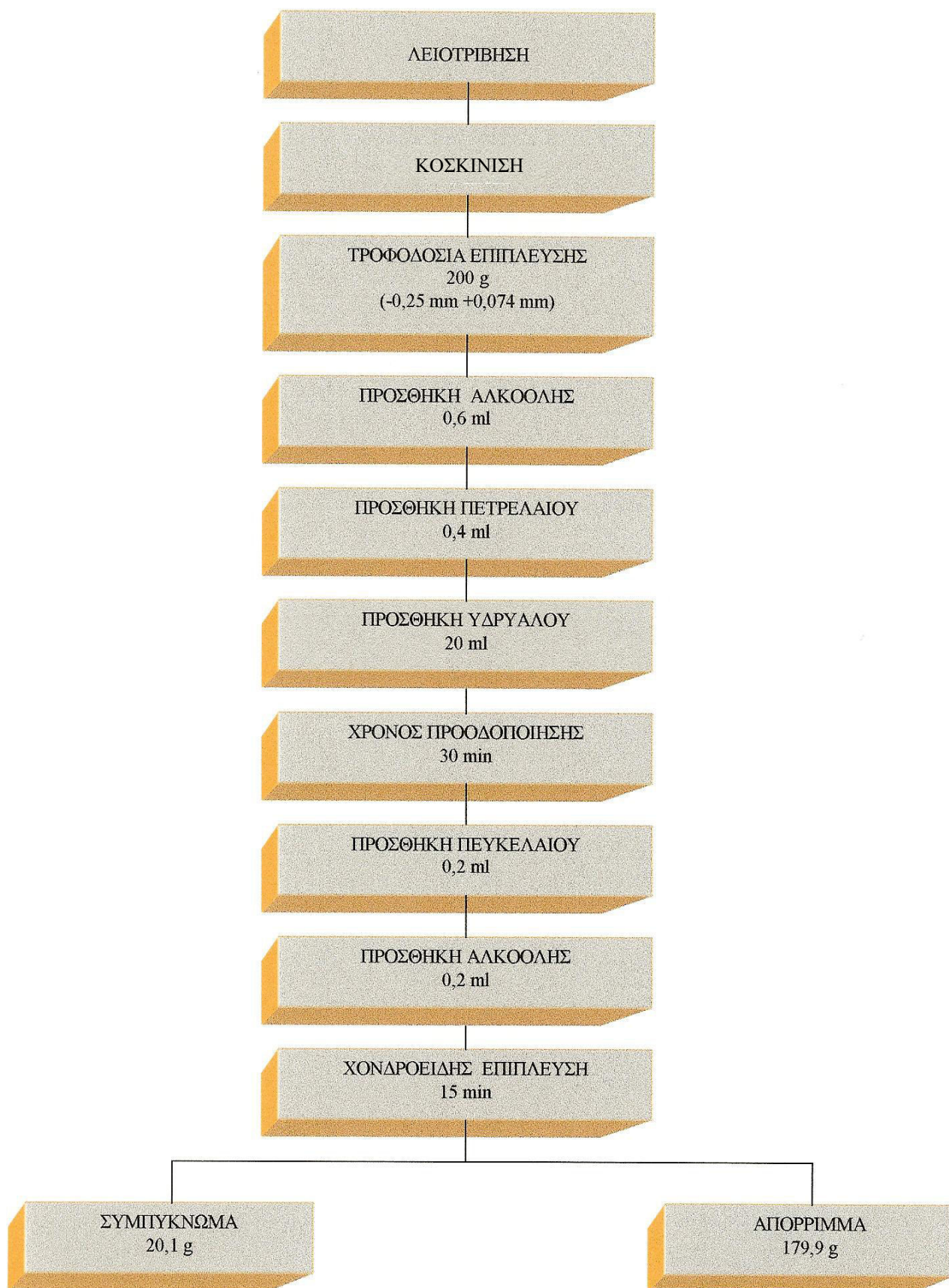
Τα βάρη των συμπυκνωμάτων των πειραμάτων επίπλευσης ήταν:

1^η δοκιμή	επίπλευσης	Βάρος συμπυκνώματος :	22,1 g
2^η δοκιμή	"	"	: 20,1 g
3^η δοκιμή	"	"	: 8,8 g

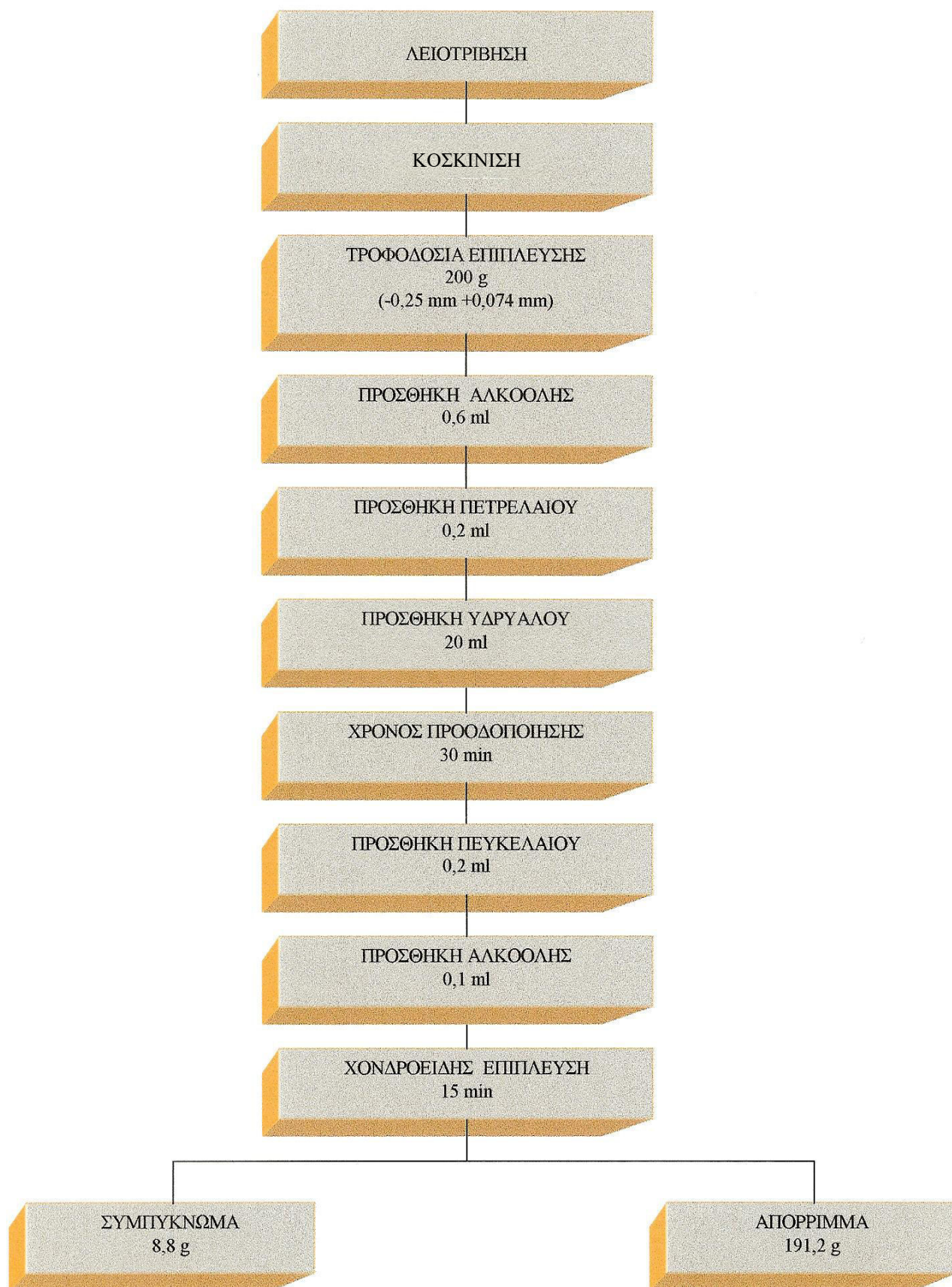
Τα στάδια των δοκιμών παρουσιάζονται στα **Διάγραμματα 11.33, 11.34** και **11.35**, ενώ τα αποτελέσματα των χημικών ανάλυσεων στους **πίνακες 11.20, 11.21** και **11.22** αντίστοιχα.



Διάγραμμα 11.33: Στάδια 1^{ης} δοκιμής 2^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.34: Στάδια 2^{ης} δοκιμής 2^{ου} δείγματος



Διάγραμμα 11.35: Στάδια 3^{ης} δοκιμής 2^{ου} δείγματος

Πίνακας 11.20
Αποτελέσματα 1^{ης} δοκιμής 2^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
<i>ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ</i>	22.10	11.05	3.80	18.10
<i>ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ</i>	177.90	88.95	2.14	81.90
<i>ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ</i>	200.00	100.00	2.32	100.00

Πίνακας 11.21
Αποτελέσματα 2^{ης} δοκιμής 2^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
<i>ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ</i>	20.10	10.05	4.18	18.10
<i>ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ</i>	179.90	89.95	2.11	81.90
<i>ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ</i>	200.00	100.00	2.32	100.00

Πίνακας 11.22
Αποτελέσματα 3^{ης} δοκιμής 2^{ου} δείγματος

<i>ΠΡΟΪΟΝ</i>	<i>ΒΑΡΟΣ g</i>	<i>ΒΑΡΟΣ %</i>	<i>ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. άνθρακ.</i>	<i>ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.</i>
<i>ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ</i>	8.80	4.40	5.00	9.48
<i>ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ</i>	191.20	95.60	2.20	90.52
<i>ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ</i>	200.00	100.00	2.32	100.00

11.6. Ανακεφαλαίωση

Εκτιμώντας τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που έγιναν τόσο στα συμπυκνώματα όσο και στα απορρίμματα των πειραμάτων επίπλευσης που διενεργήθηκαν, είναι φανερό ότι δεν επιτεύχθηκε επί μέρους διαχωρισμός του γραφίτη από το στείρο υλικό.

Οι παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της επίπλευσης και ερευνήθηκαν είναι οι εξής:

- Η πυκνότητα του πολφού της επίπλευσης, η οποία άλλοτε ήταν περί τα 4 % κατά βάρος στον πολφό (για 500 g τροφοδοσία) και άλλοτε περίπου 18,4 % (για 200 g τροφοδοσία)
- Το είδος, η ποσότητα και ο συνδυασμός προσθήκης των αντιδραστηρίων.
- Ο χρόνος προδοποίησης.
- Η επίδραση του θαλασσινού νερού.
- Η επίδραση του pH.

Τα αποτελέσματα όμως των αναλύσεων έδειξαν ότι καμία μεταβολή των παραγόντων δεν επηρέασε θετικά την επίπλευση του γραφίτη. Αναζητώντας τα αίτια που οδήγησαν σε αρνητικά αποτελέσματα τις δοκιμές επίπλευσης, κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τομές από τα προϊόντα ορισμένων δοκιμών

11.6.1. Μικροσκοπία προϊόντων εμπλουτισμού

Οι τομές που κατασκευάστηκαν προέρχονταν από τα προϊόντα των δοκιμών εκείνων στις οποίες επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη ανάκτηση γραφίτη. Συνολικά κατασκευάστηκαν έξι τομές, τρεις λεπτές και τρεις στιλπνές, οι οποίες εξετάστηκαν με διερχόμενο και ανακλώμενο φως αντίστοιχα. Η εξέταση στο πολωτικό μικροσκόπιο των τομών οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Καταρχήν δεν παρουσιάζεται σημαντική διαφορά ως προς την ποσοστιαία ορυκτολογική σύσταση του συμπυκνώματος και του απορρίμματος εμπλουτισμού.

Τα μικροτεμάχια που προέκυψαν από την θραύση του γραφιτικού σχιστόλιθου μεγέθους 0.25 - 0.074mm, δεν αποτελούνται από μεμονωμένους κόκκους ορυκτών, αλλά από τεμάχια πετρώματος με σχεδόν ίδια ορυκτολογική σύσταση με εκείνη του αρχικού δείγματος. Είναι οφθαλμοφανές ότι δεν έχει επιτευχθεί αποδέσμευση των αδιαφανών ορυκτών από τα λοιπά ορυκτά του μητρικού πετρώματος. Η λανθασμένη εκτίμηση του βαθμού αποδέσμευσης που είχε γίνει αρχικά με στερεοσκοπικό μικροσκόπιο, οφείλεται κύρια στο γεγονός ότι ο γραφιτούχος σχιστόλιθος είναι μικροκρυσταλλικός, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα πλήρως κατανεμημένο στις εξωτερικές επιφάνειες των πυριτικών ορυκτών. Έτσι κατά τη μελέτη του υλικού επί βαθμιαία ελαττωμένης κοκκομετρίας με τη βοήθεια στερεοσκοπίας και εξαιτίας της επικάλυψης του στείρου υλικού από το λεπτομερή γραφίτη δεν υπήρχε η δυνατότητα οπτικού διαχωρισμού μεταξύ στείρου και γραφίτη με αποτέλεσμα η εικόνα που έδινε το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο να οδηγήσει σε πλάνη ως προς τον ακριβή προσδιορισμό του βαθμού αποδέσμευσης.

Για να διαπιστωθεί το μέγεθος του κοκκομετρικού κλάσματος στο οποίο θα επιτυγχάνονταν αποδέσμευση του γραφίτη από το πέτρωμα μετρήθηκε, με τη βοήθεια μικρομετρικής κλίμακας, το μέγεθος των κρυστάλλων του γραφίτη. Μετρήθηκαν συνολικά 30 κόκκοι γραφίτη των οποίων το μήκος κυμαίνεται μεταξύ 0,014 – 0,17 mm και το πλάτος μεταξύ 0,002 – 0,11 mm. Ανάμεσα σε αυτούς επικρατούν οι μικροί κόκκοι των οποίων το μήκος κυμαίνεται μεταξύ 0,014 – 0,028 mm και το πλάτος μεταξύ 0,002 – 0,008 mm.

11.7. Εμπλουτισμός υλικού πολύ μικρής κοκκομετρίας

11.7.1 Γενικά

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μικροσκοπική εξέταση των προϊόντων της επίπλευσης, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά υλικού πολύ μικρής κοκκομετρίας και η δυνατότητα ανάκτησης του άνθρακα.

Η μέθοδος που ενδείκνυται για την ανάκτηση άνθρακα από υλικά πολύ μικρής κοκκομετρίας κατά τους M.Pires και J.A.Solari, [178] έχει να κάνει με το σταδιακό καθαρισμό του υλικού και την απόληψη ενός τελικού προϊόντος το οποίο είναι οργανική φάση απαλλαγμένη από το στείρο υλικό. Ως συλλέκτης της οργανικής ύλης χρησιμοποιείται κηροζίνη, η οποία λόγω του μικρότερου ειδικού βάρους δημιουργεί με το νερό ένα σύστημα δύο διακριτών φάσεων, της οργανικής και της ανόργανης. Η επαναλαμβανόμενη απομάκρυνση της ανόργανης φάσης και η συνεχής προσθήκη νερού οδηγεί σταδιακά στον καθαρισμό του υλικού από το στείρο και την ανάκτηση του άνθρακα.

11.7.2. Ανάκτηση οργανικής ύλης

Ως καταλληλότερο μηχάνημα λειοτρίβησης για να αποκτηθεί υλικό της επιθυμητής κοκκομετρίας [$\chi < 10 \mu\text{m}$] κρίνεται ο σφαιρόμυλος διότι, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, η λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο δίνει μεγαλύτερο ποσοστό λεπτομερών τεμαχιδίων συγκριτικά με αυτό που προκύπτει από τη λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο, υπό τις ίδιες πάντα συνθήκες πραγματοποίησης των δοκιμών.

Λειοτριβήθηκε δείγμα βάρους 500 g με πυκνότητα πολφού 50% σε στερεά. Ο χρόνος λειοτρίβησης ήταν 30 min. Η κοκκομετρική ανάλυση του υλικού έγινε με τη βοήθεια αναλυτή μεγέθους λεπτομερών τεμαχιδίων (Mastersizer) και τα αποτελέσματα αυτής δίδονται στο **Διάγραμμα 11.36**. Ας σημειωθεί ότι το ποσοστό του υλικού με μέγεθος τεμαχίων κάτω από 10 μm αποτελούσε το 58,8% του συνόλου.

Τη λειοτρίβηση διαδέχτηκε το στάδιο της προοδοποίησης του πολφού της επίπλευσης. Το λειοτριβημένο υλικό τοποθετήθηκε σε μια τετραγωνικής διατομής κυψέλη χωρητικότητας 3 lt. που κατασκευάστηκε ειδικά για τις ανάγκες του πειράματος. Η κυψέλη έχει τη δυνατότητα απορροής από τον πυθμένα. Συγκεκριμένα τοποθετήθηκαν 100 g υλικού σε 1 lt. νερού και ανάδευση του πολφού για 2 min στις 1500 rpm. Ακολούθησε η προσθήκη 500 ml κηροζίνης και εκ νέου ανάδευση για 10 min με την ίδια ταχύτητα.

Μετά το πέρας των 10 min απομακρύνθηκε και ογκομετρήθηκε η υγρή ανόργανη φάση, διαμέσου της απορροής του πυθμένα μέχρι την διεπιφάνια νερού-κηροζίνης.

Αφού προστέθηκε η απαραίτητη ποσότητα νερού ίση με αυτήν που απομακρύνθηκε, επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία μέχρις ότου η υγρή ανόργανη φάση αποκτήσει διαφάνεια.

Πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμές έως ότου τελειοποιηθεί η κυψέλη και να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες υλικού στα διάφορα στάδια των δοκιμών.

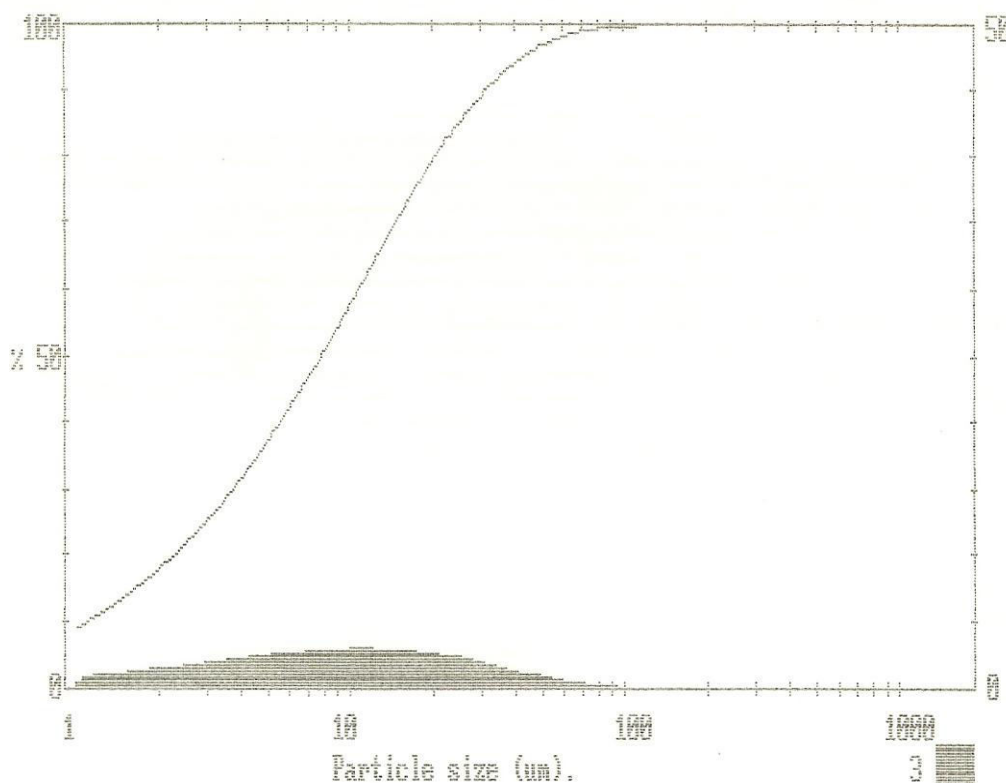
Τελειοποιώντας της συνθήκες πραγματοποίησης των δοκιμών παρατίθενται τα αποτελέσματα μιας άριστα κατά το δυνατό επιτυχημένης δοκιμής, τα οποία, συγκριτικά με αυτά των υπολοίπων δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, δεν είχαν μεγάλες αποκλίσεις ούτε ως προς τα βάρη των προϊόντων που λήφθηκαν, ούτε ως προς τη αναλογία συμμετοχής του γραφίτη σ'αυτά.

Λήφθηκαν συνολικά τρία απορρίμματα και ένα συμπύκνωμα. Τόσο στο συμπύκνωμα όσο και στα απορρίμματα έγινε έκπλυση της κηροζίνης με ακετόνη. Τα βάρη των προϊόντων καθώς και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον **πίνακα 11.23**. Παρατηρείται ότι ούτε σ'αυτή την περίπτωση επιτεύχθηκε ικανοποιητική ανάκτηση του γραφίτη από το στείρο υλικό.

Πίνακας 11.23

ΠΡΟΪΟΝ	ΒΑΡΟΣ g	ΒΑΡΟΣ %	ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ % Γραφίτ. Άνθρακ.	ΚΑΤΑΝΟΜΗ % Γραφίτ. Άνθρακ.
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ	2,50	2,53	17,97	15,79
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ 1^ο	74,50	75,40	2,49	64,91
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ 2^ο	14,50	14,60	2,56	12,98
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑ 3^ο	7,30	7,39	2,49	6,32
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	98,80	100.00	2,32	100.00

MALVERN MasterSizer/E SB.0D Easy Mode 02 Dec 1996 6:16 pm



7276 std Im10606s / 0/ 0/0.00/1.00/
Kokoris I

000000183

MALVERN MasterSizer/E SB.0D Easy Mode 02 Dec 1996 6:16 pm

Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Span
				39.1	3.2	32.3	90.8	3.95	4.3	3.27	27.1	3.85
				32.3	4.0	26.7	86.8	3.27	3.9	2.70	23.2	D[4,3]
				26.7	4.7	22.0	82.1	2.70	3.5	2.23	19.7	12.836m
				22.0	5.3	18.2	76.7	2.23	3.1	1.84	16.6	
180	0.0	149	100	18.2	5.8	15.1	70.9	1.84	2.7	1.52	13.9	D[3,2]
149	0.0	123	99.9	15.1	6.1	12.4	64.9	1.52	2.3	1.26	11.6	2.716m
123	0.1	102	99.8	12.4	6.1	10.3	58.8	1.26	2.1	1.04	9.5	
102	0.3	83.9	99.5	10.3	6.1	8.48	52.7	1.04	1.8	0.86	7.7	D[v,0.9]
83.9	0.6	69.3	99.0	8.48	5.8	7.01	46.9	0.86	1.6	0.71	6.1	31.006m
69.3	1.0	57.3	98.0	7.01	5.5	5.79	41.3	0.71	1.3	0.59	4.8	
57.3	1.6	47.3	96.3	5.79	5.1	4.79	36.2	0.59	1.3	0.48	3.5	D[v,0.1]
47.3	2.4	39.1	94.0	4.79	4.8	3.95	31.4	0.48	3.5	0.20	0.0	1.096m
Source = :Sample				Beam length = 2.4 mm				Rosin-Ramm				D[v,0.5]
				Residual = 0.489 %				X= 11.35 ,N= 0.84				7.776m
Focal length = 100 mm				Obscuration = 0.2157				Volume Conc. = 0.0118%				
Presentation = std				Volume distribution				Sp.S.A 2.2116 m ² /cc.				Shape OFF

7276 std Im10606s / 0/ 0/0.00/1.00/
Kokoris I

000000183

Διάγραμμα 11.36. Κοκκομετρική ανάλυση με τη βοήθεια αναλυτή μεγέθους λεπτομερών τεμαχιδίων

11.8. Συμπεράσματα

Εκτιμώντας τα αποτελέσματα των ποσοτικών αναλύσεων που έγιναν, τόσο στα συμπυκνώματα όσο και στα απορρίμματα των δοκιμών επίπλευσης που διενεργήθηκαν, είναι φανερό ότι δεν επιτεύχθηκε επί μέρους διαχωρισμός του γραφίτη από το στείρο. Παρατηρώντας δε τις ποσοτικές αναλύσεις διαπιστώθηκε ότι ο γραφίτης κατανέμεται στα συμπυκνώματα και τα απορρίμματα, με την ίδια σχεδόν αναλογία με εκείνη που κατανέμεται το αρχικό δείγμα, της εκάστοτε δοκιμής, στα προϊόντα της επίπλευσης.

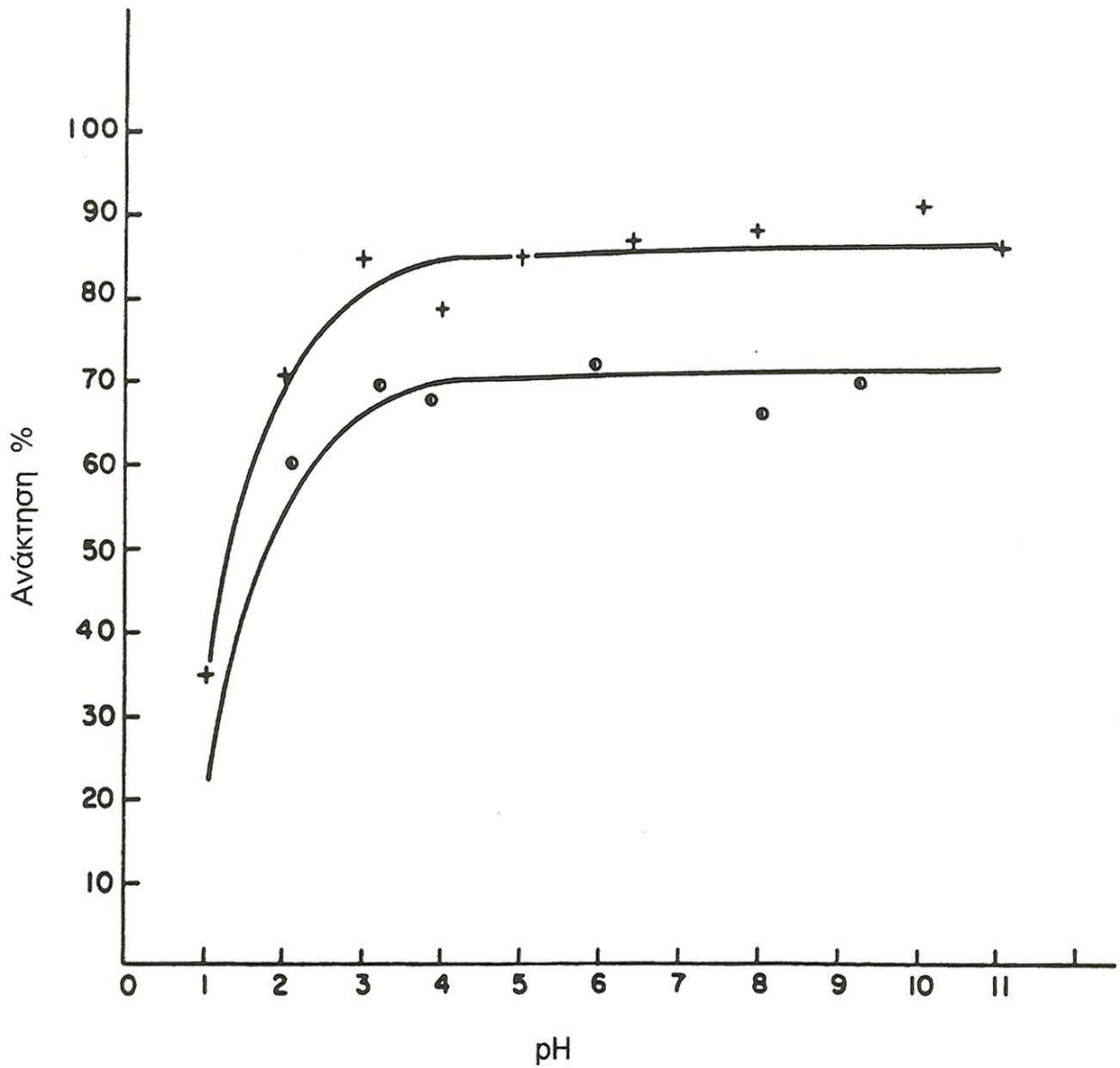
Οδηγούμαστε λοιπόν στο συμπέρασμα, ότι καμία μεταβολή των παραγόντων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της επίπλευσης, δεν επέδρασε θετικά στην επίπλευση του γραφίτη.

Συμπληρωματικές Δοκιμές στη Ρωσία: Για την επιβεβαίωση των παραπάνω συμπερασμάτων, έγιναν δοκιμές με δείγματα από το σχιστόλιθο της Στεφάνης και κατά την δίμηνη επίσκεψη στο Πολιτειακό Πανεπιστήμιο, στο Μεταλλευτικό Ινστιτούτο της Αγίας Πετρούπολης στην Ρωσία.

Για τις δοκιμές αυτές της επίπλευσης, χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια αντιδραστήρια με αυτά των δοκιμών που έγιναν στο Ε.Μ.Π. και τα συμπεράσματα στα οποία οδηγηθήκαμε είναι τα εξής:

Οπτικά υπήρχε ένα συμπύκνωμα, το οποίο διοχετευόμενο σε διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) έπαιρνε τελείως λευκή απόχρωση, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι και η ελάχιστη ποσότητα γραφίτη που υπήρχε στο συμπύκνωμα, χάνονταν εντελώς, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα ανάκτησης της.

Η τιμή του pH δεν επηρεάζει καθόλου τα αποτελέσματα. Ειδικότερα, έγιναν προσπάθειες να διατηρηθεί στην περιοχή του 8 (οκτώ), έτσι ώστε η επίπλευση του γραφίτη να διενεργείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Τελικά όμως, αποδείχθηκε ότι η μεταβολή της τιμής του pH δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα αφού η τιμή του μπορεί να κυμαίνεται μέσα σε ευρύτατα όρια όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 11.37**.



(+) Δείγμα 1°

Τροφοδοσία με ξηρό υλικό,
μεγέθους τεμαχίων (-48 +65 mesh)
Χρόνος επίπλευσης = 70 sec

(o) Δείγμα 2°

Τροφοδοσία με διάλυμα
περιεκτικότητας 30% σε στερεά,
μεγέθους τεμαχίων (-65 +100 mesh)
Χρόνος επίπλευσης = 120 sec

Διάγραμμα 11.37. Ανάκτηση γραφίτη με τη μέθοδο της επίπλευσης σε συνάρτηση με το pH.

Όσον αφορά στις προσπάθειες ανάκτησης της οργανικής ύλης από το υλικό πολύ μικρής κοκκομετρίας παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του γραφίτη στο συμπύκνωμα, χωρίς όμως αυτή να είναι ικανή να οδηγήσει σε θετικά συμπεράσματα.

Επιπλέον, κατάτμηση του υλικού σε τεμαχίδια τόσο μικρού μεγέθους θα αύξανε σημαντικά το κόστος άλεσης, (σε βιομηχανική εφαρμογή), λόγω της κατανάλωσης μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης κατά τη λειοτρίβηση, λόγω της τριβής μεταξύ του γραφίτη και των στείρων ορυκτών, τα τελευταία θα αποκτούσαν μία υψηλής πλαστικότητας γραφιτική επικάλυψη η οποία θα τα ενεργοποιούσε.

Τα κύρια αίτια που οδήγησαν σε αρνητικά αποτελέσματα τις προσπάθειες ανάκτησης του γραφίτη από το σχιστόλιθο της Στεφάνης είναι τα εξής:

- Η χαμηλή περιεκτικότητα σε C της αρχικής τροφοδοσίας.
- Η μικροκρυσταλλική δομή του γραφίτη, ο οποίος βρίσκεται με τη μορφή διάχυτης μάζας μέσα στο στείρο υλικό.
- Η μεγάλη ευθρυπτότητα του υλικού τροφοδοσίας, που είχε ως αποτέλεσμα κατά την φάση της λειοτρίβησης, την επικάλυψη των πυριτικών υλικών από το λεπτομερή γραφίτη, οδηγώντας έτσι στη “μόλυνση” του χρήσιμου υλικού από το στείρο υλικό.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επίπλευσης και σε δείγματα που λήφθηκαν από εμφανίσεις γραφιτικού σχιστόλιθου στην περιοχή των Ποταμών Αμαρίου στο Ρέθυμνο της Κρήτης. Από αναλύσεις που έγιναν στο σχιστόλιθο διαπιστώθηκε ότι, είναι της ίδιας υφής και της ίδιας περίπου περιεκτικότητας και μορφής σε γραφίτη. Τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι ούτε και σε αυτή τη περίπτωση επιτεύχθηκε ανάκτηση του γραφίτη από το στείρο υλικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12^ο: ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΟ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΟ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (ΠΥ)

Μετά τα αρνητικά αποτελέσματα των δοκιμών επίπλευσης και την αδυναμία διαχωρισμού και ανάκτησης του γραφίτη, εξετάστηκε η δυνατότητα αξιοποίησης του υλικού στη φυσική του μορφή. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μέτρηση πορώδους δομής του υλικού και διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης του ως πορώδους φορέα για την παρασκευή καταλυτών.

12.1 Βασικές αρχές της μεθόδου

Η αρχή της ποροσιμετρίας υδραργύρου προτάθηκε από τον Washburn 1921 και το πρώτο ποροσίμετρο κατασκευάστηκε από τους Ritter and Drake το 1945. Επειδή ο υδράργυρος δεν διαβρέχει το τοίχωμα των πορωδών στερεών ($\theta > 90^\circ$, όπου θ η γωνία επαφής υγρού στερεού), σύμφωνα με την εξίσωση Washburn για να πληρωθεί ένα κυλινδρικό τριχοειδές (πόρος) διαμέτρου D_p πρέπει να εφαρμοσθεί πίεση ίση με [179]:

$$P = \frac{-4\gamma \cos \theta}{D}$$

όπου γ : επιφανειακή τάση υδραργύρου (490 dyn/cm)

θ : γωνία επαφής στερεού υδραργύρου (140°)

P : εφαρμοζόμενη πίεση

D: διάμετρος τριχοειδούς

Αν $[P] = \text{bar}$ και $[D] = \text{nm}$ τότε $P(\text{bar}) = \frac{15000}{D(\text{nm})}$

12.2 Περιγραφή τυπικής μέτρησης πορώδους δομής με το Ποροσίμετρο Υδραργύρου

Μια τυπική μέτρηση πορώδους δομής με το ΠΥ περιλαμβάνει τα εξής:

12.2.1 Πείραμα συμπίεσης υδραργύρου

- Μετά από ξήρανση σε πυριατήριο ($\approx 100 - 110$ °C), ψύξη σε ξηραντήρα μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζύγιση μέχρι σταθερού βάρους, τοποθέτηση του ξηραμένου δείγματος σε γυάλινη κυψελίδα.
- Δημιουργία κενού (≈ 0.1 torr) στην κυψελίδα που φέρει το δείγμα.
- Πλήρωση της κυψελίδας με Hg και τοποθέτηση στο θάλαμο συμπίεσης του ποροσίμετρου υδραργύρου.
- Εφαρμογή και καταγραφή πίεσης και του όγκου του υδραργύρου που εισχωρεί στους πόρους του δείγματος στην αντίστοιχη πίεση. Η μέτρηση του όγκου αυτού γίνεται με την μέτρηση της κατακόρυφης μετατόπισης της ελεύθερης στάθμης του Hg στο κατακόρυφο τμήμα σταθερής διαμέτρου της κυψελίδας.
- Η πίεση, καθώς και ο όγκος των πόρων που αντιστοιχούν στην υπόψη πίεση, καταγράφονται με τη βοήθεια κατάλληλου καταγραφικού.

Η διαγραμματική παρουσίαση των μετρήσεων συμπίεσης υδραργύρου σε διάγραμμα V-P παρέχει τον κλάδο συμπίεσης του βρόχου υστέρησης ΠΥ.

12.2.2 Πείραμα εκτόνωσης υδραργύρου

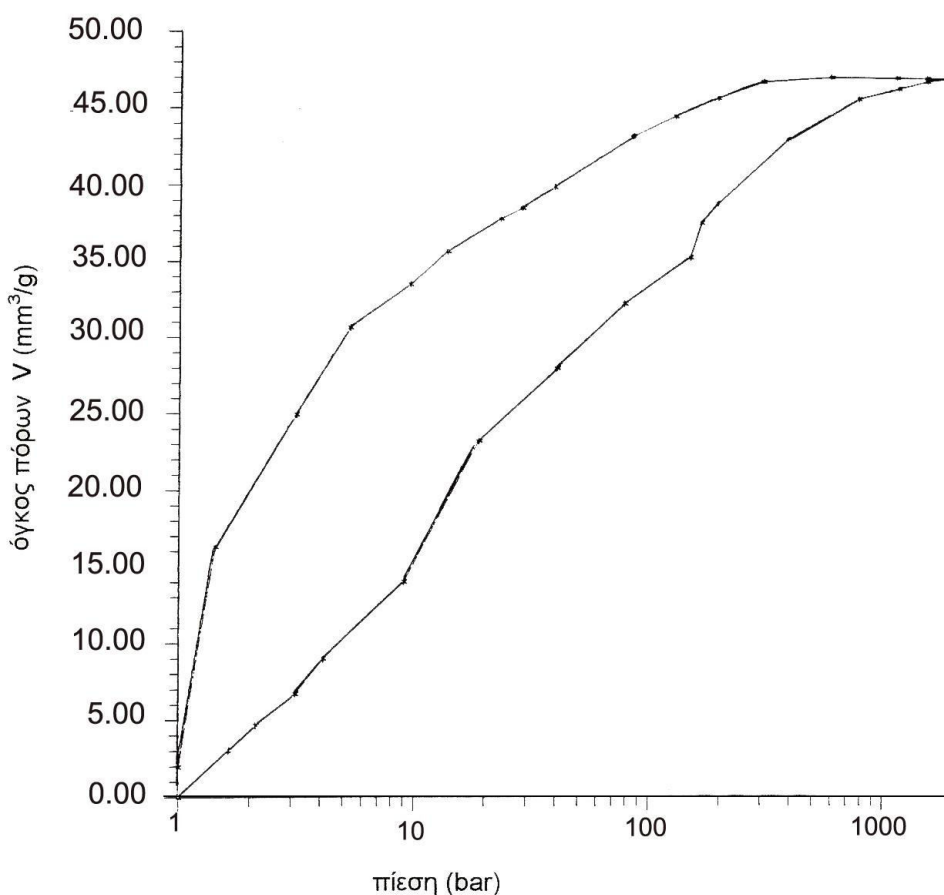
Μετά τον τερματισμό του σταδίου της συμπίεσης ($P_{\max} \approx 2000$ bar) υπάρχει δυνατότητα εκτόνωσης της πίεσης που συνοδεύεται από την αυθόρμητη εξαγωγή του υδραργύρου από τους πόρους του υλικού λόγω ενεργοποίησης τριχοειδών δυνάμεων.

Από τα δεδομένα όγκου υδραργύρου που παρέμεινε στους πόρους (κορεσμός) κατά την εκτόνωση του υδραργύρου προκύπτει σε διάγραμμα V-P ο κλάδος εκτόνωσης του βρόχου υστέρησης.[180]

12.2.3 Βρόχος Υστέρησης Ποροσιμέτρου Υδραργύρου ΠΟΥ

Η απεικόνιση του κλάδου συμπίεσης με τον κλάδο εκτόνωσης σε κοινό διάγραμμα P-V καλείται βρόχος υστέρησης που είναι ανοικτός καθόσον λόγω φαινομένων παγίδευσης του υδραργύρου μέσα στην πορώδη δομή, η εξαγωγή του δεν ολοκληρώνεται. Το ποσοστό παγίδευσης του υδραργύρου στους πόρους του υλικού συνδέεται με την πολυπλοκότητα και ανομοιογένεια της πορώδους δομής. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε ολοκληρωμένη (συμπίεση και εκτόνωση του δείγματος) μέτρηση με το ποροσίμετρο υδραργύρου και οι μετρήσεις απεικονίζονται στους Πίνακες 12.1. και 12.2., ενώ ο βρόχος υστέρησης που προέκυψε απεικονίζεται στο Διάγραμμα 12.1.

Πίνακας 12.1			Πίνακας 12.2		
Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων συμπίεσης δείγματος			Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων εκτόνωσης δείγματος		
P (bar)	D (Å)	V (mm ³ /g)	P (bar)	D (Å)	V(mm ³ /g)
			2000,0	75,00	47,2
4,13	36319	9,0	1587,5	94,49	47,2
9,13	16429	14,0	1175,0	127,66	47,2
19,13	7841	23,2	612,5	244,90	47,2
41,13	3647	28,0	312,5	480,00	46,88
80,00	1875	32,3	200,0	750,00	45,82
152,00	987	35,3	131,43	1141,29	44,61
170,00	882	37,6	87,96	1705,32	43,33
200,00	750	38,9	40,13	3737,85	39,90
400,00	375	43,17	29,26	5126,45	38,50
800,00	187	45,8	23,61	6353,24	37,80
1200,00	125	46,5	14,04	10683,76	35,68
1600,00	94	47,0	9,70	15463,92	33,54
1980,00	75	47,2	5,38	27881,04	30,68
			3,17	47318,612	24,94
			1,43	104895,10	16,33
			1,00	150000,00	1,96



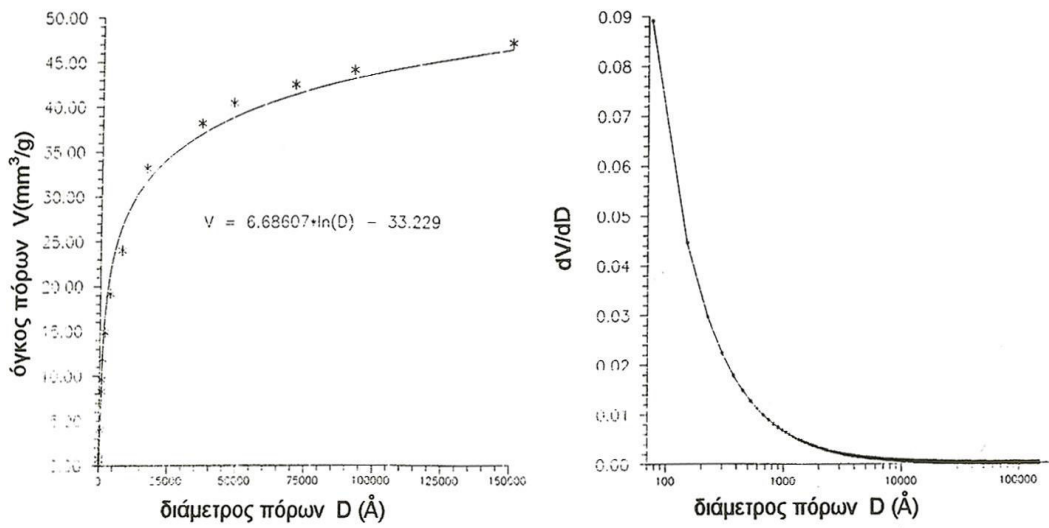
Διάγραμμα 12.1: Βρόχος πειραματικής μέτρησης ποροσιμέτρου υδραργύρου.

Ο μέγιστος ειδικός όγκος των πόρων που ανιχνεύθηκε με την μέτρηση ΠΥ - ίσως με $0.047 \text{ cm}^3/\text{g}$ είναι πολύ μικρός συγκρινόμενος με άλλα μικροπορώδη υλικά π.χ. πορώδης φορείς καταλυτών (που εμφανίζουν ειδικούς όγκους $\approx 0.4\text{-}0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$). Η μέτρηση με το ΠΥ έδειξε ότι το υλικό έχει μια μακροπορώδη δομή και το 80-85% του όγκου των πόρων βρίσκεται σε διαμέτρους $D_p > 40 \text{ nm}$.

Λεπτομερέστερα στοιχεία σε σχέση με την πορώδη δομή φαίνονται στα **Διάγραμματα 12.2 α, β** και **12.3 α, β** όπου απεικονίζονται οι ολοκληρωμένες και οι διαφορικές κατανομές όγκου και επιφάνειας πόρων αντίστοιχα.

12.3 Κατανομή όγκου πόρων

Η κατανομή όγκου πόρων (**Διάγραμμα 12.2 α, β**) προκύπτει από την καμπύλη συμπίεσης του υδραργύρου:



Διάγραμμα 12.2. (α): Ολοκληρωμένη κατανομή

Διάγραμμα 12.2. (β): Διαφορική κατανομή όγκου

όγκου πόρων με βάση την

πόρων με βάση την καμπύλη

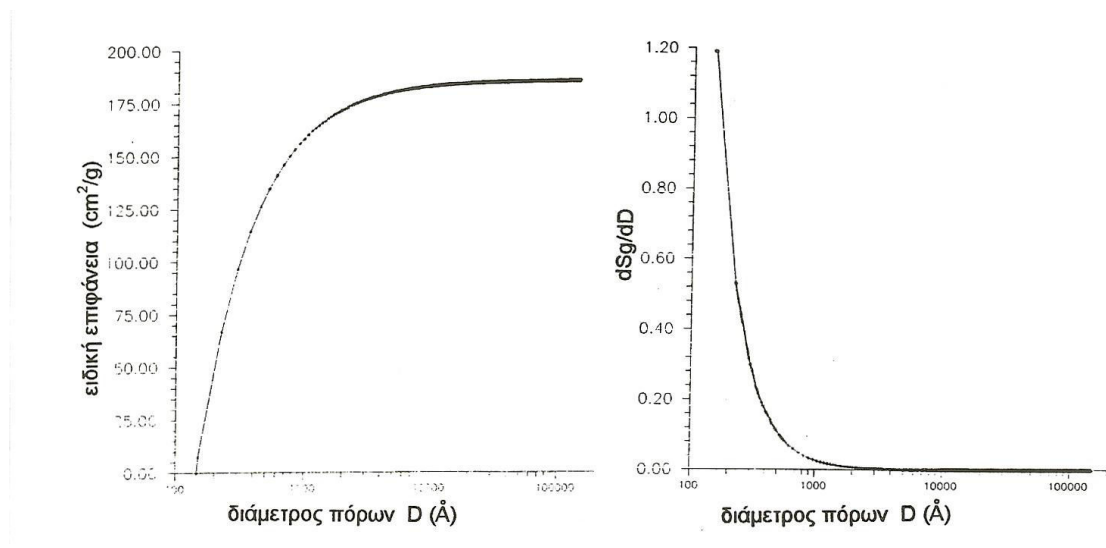
καμπύλη συμπίεσης του

συμπίεσης του υδραργύρου

υδραργύρου

Από τη διαφορική κατανομή **Διάγραμμα 12.2 β** φαίνεται η ύπαρξη μιας κορυφής.

12.4 Κατανομή Ειδικής Επιφάνειας Πόρων



Διάγραμμα 12.3 (α): Ολοκληρωμένη κατανομή επιφάνειας πόρων

Διάγραμμα 12.3 (β): Διαφορική κατανομή επιφάνειας πόρων

Η κατανομή της ειδικής επιφάνειας των πόρων **Διάγραμμα 12.3. α, β.** προέκυψε από την καμπύλη συμπίεσης του βρόχου υστέρησης (**Διάγραμμα 12.1.**) με βάση τη μέθοδο Rootare and Prenzlow [181]. Όπως το Διάγραμμα 12.3 φανερώνει, η ειδική επιφάνεια πόρων του υλικού είναι σημαντικά περιορισμένη με μέγιστη τιμή $\approx 1,5\text{m}^2/\text{g}$. Είναι φανερό ότι, η ελάχιστη αυτή τιμή δεν συνιστά τη χρήση του υλικού ως πορώδους φορέα για την παρασκευή καταλυτών. Ας σημειωθεί ότι οι εμπορικά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες με βάση τη $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ έχουν ειδικές επιφάνειες $\approx 200 - 300\text{m}^2/\text{g}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13^ο: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΧΡΗΣΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Στα πλαίσια διερεύνησης της δυνατότητας αξιοποίησης του γραφιτικού σχιστόλιθου και με κίνητρο την αργιλοπυριτική του σύσταση, εξετάστηκε η δυνατότητα χρήσης του υλικού αυτού ως πρώτης ύλης για την παραγωγή τσιμέντου και η επίδραση του περιεχόμενου γραφίτη στην εφαρμογή αυτή. Η βιβλιογραφική έρευνα και οι εργαστηριακές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, έγιναν στην Υπηρεσία Έρευνας και Ανάπτυξης Προϊόντων της εταιρείας "TITAN A.E."

13.1 Γενικά περί πρώτων υλών

Τα κύρια συστατικά του μίγματος των πρώτων υλών για την παραγωγή του τσιμέντου είναι CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 . Τα συστατικά αυτά σπάνια βρίσκονται με την απαιτούμενη αναλογία σε μια πρώτη ύλη. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο τουλάχιστον πρώτες ύλες, μια με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO και μια με μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO_2 και Al_2O_3 . Πολλές φορές, ανάλογα με τα ποσοστά των περιεχομένων οξειδίων χρησιμοποιείται και τρίτο ή τέταρτο υλικό σαν διορθωτικό των δύο αρχικών πρώτων υλών. Αν για παράδειγμα το μίγμα είναι φτωχό σε σίδηρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απόφρυγμα σιδηροπυρίτη, αν το μίγμα είναι φτωχό σε Al_2O_3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί βωξίτης, ενώ αν είναι φτωχό σε SiO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμμος, ή άλλο διορθωτικό πυριτικό υλικό.

Εκτός από τα τέσσερα βασικά οξείδια που αναφέρθηκαν προηγούμενα, υπάρχουν και άλλα στις συνηθισμένες πρώτες ύλες τα οποία, αν και περιέχονται σε μικρό ποσοστό, παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος, αλλά και στη λειτουργία του παραγωγικού κυκλώματος της τσιμεντοβιομηχανίας.

13.1.1 Υλικά πλούσια σε CaO

Η πιο συνηθισμένη πηγή CaO είναι το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), που είναι ευρύτατα διαδεδομένο στη φύση κάτω από διάφορες γεωλογικές μορφές, που είναι όλες κατάλληλες για την παραγωγή του τσιμέντου. Οι πιο κοινές μορφές ανθρακικού ασβεστίου είναι ο ασβεστόλιθος και η κιμωλία. Οι καθαρότερες μορφές ασβεστόλιθου

είναι ο καλσίτης που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και ο αραγωνίτης που κρυσταλλώνεται στο ρομβικό. Οι κυριότερες προσμίξεις στον ασβεστόλιθο είναι το SiO_2 , ελεύθερο σαν χαλαζίας ή ενωμένο με διάφορα στοιχεία όπως, το MgO , το Fe_2O_3 και τα αλκάλια [182].

13.1.2 Υλικά πλούσια σε SiO_2 και Al_2O_3

Μάργες: Μάργα είναι ο ασβεστόλιθος με αναμίξεις από SiO_2 , αργιλώδεις ουσίες και οξείδιο του σιδήρου. Οι μάργες αποτελούν το μεταβατικό στάδιο για τις αργίλους και χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία τσιμέντου διότι από τη φύση τους έχουν όλα τα απαραίτητα οξείδια για την παραγωγή του. Γεωλογικά είναι ιζηματογενή πετρώματα που δημιουργήθηκαν από καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου και αργιλωδών υλικών. Θεωρούνται άριστα υλικά για την παραγωγή τσιμέντου, γιατί περιέχουν την άσβεστο και την άργιλο σε ήδη ομοιογενοποιημένη μορφή. Επίσης, συχνά περιέχουν CaO σε τέτοια αναλογία ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς ή με ελάχιστη ποσότητα διορθωτικού υλικού για την παραγωγή του τσιμέντου. Δυστυχώς αποθέματα σε τέτοιες μάργες είναι σπάνια [182].

Άργιλοι: Αποτελούν την πιο συνηθισμένη πηγή SiO_2 και Al_2O_3 που χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία. Σχηματίζονται από την γήρανση αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, που περιέχουν αργιλοπυριτικές ενώσεις και τη μετατροπή τους σε προϊόντα όπως η μίκα και οι άστριοι. Οι άργιλοι χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

I. Ομάδα Καολίνη	II. Ομάδα Μοντμοριλονίτη	III. Ομάδα αργίλων με αλκάλια
	Μοντμοριλονίτης	
Καολινίτης	Μπαϊντελίτης	Αργιλώδης μίκα που
Ντικίτης	Νοντρονίτης Σαπωνίτης	περιέχει ιλλίτη
Νακρίτης		
Αλουσίτης		

Η χημική σύσταση των αργίλων μπορεί να ποικίλει από την καθαρή άργιλο μέχρι εκείνη που περιέχει σημαντικά ποσά προσμίξεων CaCO_3 , SiO_2 , Fe, FeS κλπ. Το υδροξείδιο του σιδήρου είναι το κύριο συστατικό που δίνει το χρώμα στις αργίλους. Οι καθαρές άργιλοι είναι λευκές [182]. Η χημική ανάλυση του γραφιτικού σχιστόλιθου στο XRF καταδεικνύει μια άργιλο, με κοινή χημική σύσταση, κατάλληλη να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου.

13.2 Παραγωγή διαδικασία

Οι φάσεις των εργασιών που ακολουθούνται για την παραγωγή του τσιμέντου αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

13.2.1 Εξόρυξη α' υλών

Τα βασικά κριτήρια για τη σωστή επιλογή της θέσεως ενός λατομείου είναι η ποιότητα και η ποσότητα του προς εκμετάλλευση υλικού. Όταν αυτά πληρούνται τότε εξετάζονται και άλλοι παράγοντες όπως η θέση του, η ευκολία εκμεταλλεύσεως του και ο αναγκαίος μηχανολογικός εξοπλισμός.

Για την περιοχή του γραφιτικού σχιστόλιθου έχουν γίνει γεωλογικοί και τοπογραφικοί χάρτες που καταδεικνύουν σημαντικά αποθέματα ενώ η περιοχή βρίσκεται αρκετά κοντά στη μονάδα παραγωγής της Α.Ε. ΤΙΤΑΝ, με αποτέλεσμα τα έξοδα μεταφοράς να ανέρχονται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Οι πρώτες ύλες κατατάσσονται στη κατηγορία των ημισκληρών έως σκληρών υλικών και ανάλογα εξορύσσονται. Ο σχιστόλιθος αυτός μπορεί να εξορυχτεί με άρωση και προώθηση (με κοινούς εκσκαφείς), χωρίς την χρήση εκρηκτικών. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι, δεν χρειάζεται αποκάλυψη του πετρώματος και απομάκρυνση υπερκείμενου στρώματος που θα αύξανε σημαντικά το κόστος παραγωγής.

13.2.2 Θραύση α' υλών

Η ελάττωση του μεγέθους περιλαμβάνει τα κάτωθι στάδια:

- της θραύσεως (150cm έως 30cm)
- του θρυμματισμού (3-7 cm έως 0,5-2cm)

- της αλέσεως (από 2cm έως μέγεθος μικρών)

Στην τσιμεντοβιομηχανία παραλείπεται συνήθως το ενδιάμεσο στάδιο και χρησιμοποιούνται τα δύο άλλα. Οι θραυστήρες ανάλογα με το ποια είναι η δρώσα δύναμη που θραύει το υλικό είναι δυνατόν να χωρισθούν σε μηχανήματα στα οποία η θραύση γίνεται με συμπίεση και σε μηχανήματα όπου η θραύση γίνεται με δυνάμεις κρούσης. Η επιλογή του θραυστήρα εξαρτάται βασικά από τους εξής παράγοντες:

- ◆ τη φύση του υλικού που πρόκειται να θραυσθεί
- ◆ την υγρασία του υλικού
- ◆ το αρχικό μέγεθος τροφοδοσίας
- ◆ το επιδιωκόμενο τελικό μέγεθος του υλικού
- ◆ την επιδιωκόμενη παραγωγή [182]

Όπως φαίνεται για τον σχιστόλιθο απαιτείται ένας Roll Crusher που διαθέτει ήδη η τσιμεντοβιομηχανία TITAN, στον οποίο δεν δημιουργούνται προβλήματα από την υγρασία του υλικού κατά τη χειμερινή περίοδο. Επιπλέον, όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση, το υλικό δεν είναι πολύ σκληρό και άρα δεν απαιτεί πρωτογενή θραύση με Jaw Crusher.

13.2.3 Προομοιογενοποίηση

Οι διεργασίες που γίνονται στο στάδιο της προετοιμασίας του μίγματος των α' υλών αποσκοπούν στην δημιουργία ενός μίγματος όσο το δυνατόν πιο κατάλληλου για έψηση. Ενός μίγματος δηλαδή που θα μπορεί να ψηθεί με τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και το οποίο θα έχει τις ίδιες ιδιότητες σε όλη του τη μάζα. Η καταλληλότητα του μίγματος στηρίζεται βασικά σε δύο παράγοντες.

- στη λεπτότητα του μίγματος
- στην ομοιογένεια του μίγματος

Το θέμα της ομοιογένειας είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον αν λάβουμε υπ' όψη ότι το μίγμα αποτελείται από τρία ή και τέσσερα υλικά τελείως διαφορετικής σύστασης. Πέραν όμως των διαφορετικών ιδιοτήτων μεταξύ των α' υλών δεν είναι σπάνιο το φαινόμενο να υπάρχουν διαφοροποιήσεις και στη σύσταση της κάθε μιας χωριστά. Αυτό οφείλεται βασικά σε μερικά όχι τόσο κατάλληλα στρώματα τα οποία συναντά η λατόμευση. Παλαιότερα αν συνέβαινε κάτι τέτοιο το πιθανότερο ήταν να παρακαμφθεί το ακατάλληλο κοίτασμα. Σήμερα όπου το κόστος παραγωγής ολοένα κι αυξάνεται, η εκλεκτική αυτή εκμετάλλευση των λατομείων κρίνεται ως αντιοικονομική και αποφεύγεται. Στην περίπτωση της Στεφάνης δεν παρουσιάζονται ενδιάμεσα στρώματα με ακατάλληλο υλικό που να τροποποιούν κατά περίπτωση την χημική σύσταση και ποιότητα της πρώτης ύλης.

Μια ακόμα σημαντική προϋπόθεση για την απρόσκοπτη λειτουργία των εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου, είναι η δημιουργία αποθεμάτων α' υλών πριν από κάθε διεργασία και ιδιαίτερα πριν από την έψηση. Με αυτό τον τρόπο η εγκατάσταση δύναται να αντεπεξέλθει σε τυχόν ανωμαλίες κατά την φάση της λατόμευσης και της θραύσης χωρίς να σταματήσει η λειτουργία των φούρνων. Στις περισσότερες λοιπόν περιπτώσεις υπάρχει η ανάγκη της ανάμιξης των υλικών και λύνεται με τη δημιουργία σωρών.

Η προομοιογενοποίηση των υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- Με συνδυασμένη προομοιογενοποίηση όλων των συστατικών του μίγματος των α' υλών
- Με χωριστή προομοιογενοποίηση κάθε συστατικού και ανάμιξή τους ακολούθως, στους μύλους άλεσης.

Συνήθως στην τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποιείται η χωριστή προομοιογενοποίηση και ανάλογα με το σχήμα του σωρού διακρίνονται σε δύο είδη προομοιογενοποίησης:

- επιμήκεις σωροί (Longitudinal stockpiles)
- κυκλικοί σωροί (Circular stockpiles)

Όπως φάνηκε από τις αναλύσεις των δύο δειγμάτων του σχιστόλιθου, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Για παράδειγμα το SiO₂ κυμαίνεται από 52% έως 65% και άρα το υλικό απαιτεί προομοιογένεια με κατασκευή σωρού όπου το υλικό θα αποτίθεται με τη μέθοδο Windrow. Σύμφωνα μ' αυτή το υλικό αποτίθεται κατά μήκος πολλών αξόνων παραλλήλων με τον κεντρικό άξονα του σωρού. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μια κίνηση του αποθέτη κατά δύο διευθύνσεις και δεν δημιουργούνται προβλήματα από την υγρασία του υλικού και το πέσιμο των μεγάλων κομματιών κατά μήκος των εξωτερικών πλευρών διότι, αυτά εγκλωβίζονται στο εσωτερικό του σωρού [182].

Η απόληψη πρέπει να γίνεται εγκάρσια ως προς τον τρόπο απόθεσης, ώστε κάθε παραλαμβανόμενη ποσότητα να περιέχει υλικό από όλα τα στρώματα. Με τον τρόπο αυτό θα εξομαλυνθούν οι διαφορές που αναφέρθηκαν προηγούμενα και θα τροφοδοτείται στους μύλους για άλεση, υλικό σταθερής σύστασης. Η αναγκαία αυτή διάταξη διατίθεται σήμερα στο εργοστάσιο Καμαρίου της τσιμεντοβιομηχανίας TITAN για την προομοιογενοποίηση άλλων αργίλων, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον σχιστόλιθο.

13.2.4 Άλεση

Ο ρόλος της άλεσης είναι σημαντικότερος στη βιομηχανία τσιμέντου και αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η διεργασία της άλεσης γίνεται δύο φορές κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου. Στην πρώτη φάση αλέθονται οι πρώτες ύλες που έρχονται από τους σωρούς της προομοιογένειας με τη σωστή αναλογία και στη δεύτερη φάση αλέθεται το προϊόν παραγωγής των κλιβάνων (κλίνκερ) με το ανάλογο ποσοστό γύψου για την παραγωγή του τσιμέντου.

Η τελική λεπτότητα την οποία έχει ένα αλεσμένο υλικό, καθώς και η αλεστικότητα του είναι οι δύο πιο βασικές έννοιες στις οποίες στηρίζεται ολόκληρη η διαδικασία της αλέσεως. Η λεπτότητα του προϊόντος της άλεσης προσδιορίζεται με κοκκομετρική ανάλυση. Από την κοκκομετρική ανάλυση φαρίνας (που παρασκευάστηκε σε εργαστηριακή κλίμακα), με περιεκτικότητα σε γραφίτικο σχιστόλιθο 18% περίπου διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό υπολείμματος στο κόσκινο των 90μm είναι μέσα στα επιτρεπτά από τους ισχύοντες κανονισμούς όρια.

13.2.5 Έψηση

Η έψηση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέρη της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου για τους εξής τρεις λόγους:

- κατά την έψηση γίνονται γενικά όλοι οι χημικοί μετασχηματισμοί
- η έψηση είναι εκείνη που καθορίζει κατά μεγάλο ποσοστό την ποιότητα του τελικού προϊόντος
- η έψηση μετέχει με ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 30% στο κόστος παραγωγής του τσιμέντου

Για την παραγωγή καλής ποιότητας προϊόντος είναι απαραίτητο να αναμειχθούν οι πρώτες ύλες με την σωστή αναλογία. Η αναλογία καθορίζεται από τους ποιοτικούς στόχους που έχουν τεθεί. Για την κατανόηση των στόχων που τίθενται αναφέρουμε τις αντιδράσεις μεταξύ των οξειδίων που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή του κλίνκερ στους περισσότερους κλιβάνους (Πίνακας 13.1)

Πίνακας 13.1: Αντιδράσεις κατά την παραγωγή του κλίνκερ

Θερμοκρασία	
600-700 °C	Διάσπαση ανθρακικού μαγνησίου
700-800 °C	Διάσπαση ανθρακικού ασβεστίου
800-900 °C	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$
900-1000 °C	Μετατροπή των Al_2O_3 , SiO_2 από άμορφα σε κρυσταλλικά
1100-1000 °C	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$ $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF})$
1250-1300 °C	Εμφάνιση υγρής φάσεως
1300-1450 °C	$\text{CaO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$

Οι ενώσεις που σχηματίζονται από τα τέσσερα κύρια οξείδια που υπάρχουν στις πρώτες ύλες είναι:

- Το πυριτικό τριασβέστιο ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ή C_3S)
- Το πυριτικό διασβέστιο ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ή C_2S)

- Το αργιλικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ή C_3A)
- Το αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ή C_4AF)

Η αναλογία των παραπάνω συστατικών έχει επίδραση στην ταχύτητα ανάπτυξης της αντοχής και στην τελική αντοχή του τσιμέντου μετά από 28 ημέρες. Το ποσοστό αυτών των ενώσεων καθορίζεται από τη σύσταση των α' υλών και την αναλογία ανάμειξης τους. Για τον καθορισμό της αναλογίας χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία οι παρακάτω δείκτες:

$$LSF = \frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_2} \quad (\text{δείκτης κορεσμού σε άσβεστο})$$

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{πυριτικός δείκτης})$$

$$MA = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{αργιλικός δείκτης})$$

Με τον αργιλικό δείκτη καθορίζονται τα ποσοστά του C_4AF και του C_3A που θα δημιουργηθούν στον κλίβανο κατά την έψηση, ενώ, με τον πυριτικό δείκτη και τον δείκτη κορεσμού, καθορίζεται το ποσοστό των ασβεστοπυριτικών φάσεων C_3S και C_2S . Για τσιμέντα υψηλών αντοχών ο δείκτης κορεσμού πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 95 και 100. Ο δείκτης αυτός εκφράζει το λόγο του CaO που υπάρχει στο κλίνκερ προς το μέγιστο ποσοστό του CaO που απαιτείται από τα υπόλοιπα οξειδία για να αντιδράσει με αυτά. Όταν πάρει τιμή 100 σημαίνει ότι όλο το ποσοστό του CaO μπορεί να είναι ενωμένο με τα SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 .

Ο πυριτικός δείκτης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1,8-3,4. Αύξηση του πυριτικού δείκτη χειροτερεύει την εφρησιμότητα του κλίνκερ γιατί ελαττώνει το ποσοστό της υγρής φύσης και την τάση επικάλυψης του υλικού μέσα στον κλίβανο.

Ο αργιλικός δείκτης πρέπει κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 2,5. Τσιμέντα με υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 έχουν δείκτη πάνω από 2,5, ενώ εκείνα με χαμηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 έχουν αργιλικό δείκτη μικρότερο του 1,5. Ο αργιλικός δείκτης καθορίζει τη σύνθεση της υγρής φάσης στο κλίνκερ.

Συνεπώς, ένα από τα βασικότερα κριτήρια για τη χρήση ενός υλικού ως πρώτης ύλης στην παραγωγή τσιμέντου είναι να μπορεί να δώσει κλίνκερ για το οποίο οι παραπάνω δείκτες θα κυμαίνονται σε προκαθορισμένα όρια. Με βάση το σκεπτικό που αναφέρθηκε έγιναν δοκιμαστικές συνθέσεις με τη χρήση του κατάλληλου software και τα αποτελέσματα δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 13.2: ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΦΑΡΙΝΑΣ									
ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Α' ΥΛΕΣ									
Ασβεστόλιθος	77.51	78.89	78.84	79.91	79.48	79.36	78.78	79.17	79.04
Γραφτικός σχιστολ. 1	22.49	15.21	10.01						
Γραφτικός σχιστολ. 2				20.09	19.74	16.29			
Μίγμα Γραφ.1+Γραφ.2							21.22	18.41	12.41
Πυρίτης			1.75		0.78	1.54			1.67
Ψαμμίτης		5.90	9.39			2.82		2.42	6.89
Χημική ανάλυση									
SiO ₂	12.24	13.18	13.35				12.90		
Al ₂ O ₃	5.84	4.37	3.28				4.76		
Fe ₂ O ₃	1.70	1.36	2.52				1.56		
CaO	41.43	42.10	42.04				41.89		
MgO	1.22	1.10	1.01				1.17		
K ₂ O	0.99	0.73	0.53				0,75		
Na ₂ O	0.10	0.06	0.05				0.18		
Δείκτες									
LSF	98	98	98.02	98	98	98.02	98	98	98
MS	1.62	2.3	2.30	2.58	2.30	2.30	2.04	2.30	2.30
MA	3.43	3.2	1.30	2.64	1.82	1.30	3.05	2.99	1.30

Από τις συνθέσεις αυτές συνάγουμε τις παρακάτω παρατηρήσεις:

- Η φαρίνα που μπορεί να παραχθεί με ασβεστόλιθο και τον γραφικό σχιστόλιθο Νο1 (σύνθεση 1), έχει πολύ μικρό πυριτικό δείκτη και πολύ αυξημένο αργιλικό, άρα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία επειδή το παραγόμενο κλίνκερ θα δώσει μειωμένες αντοχές και θα δημιουργήσει λειτουργικά προβλήματα στους φούρνους εξαιτίας της αυξημένης υγρής φάσης. Άλλο χαρακτηριστικό της σύνθεσης είναι η αυξημένη περιεκτικότητα σε αλκάλια.

- Από τη σύνθεση 2 παρατηρούμε ότι με προσθήκη ψαμμίτη που υπάρχει σε γειτονική περιοχή και χρησιμοποιείται ήδη στην τσιμεντοβιομηχανία βελτιώνεται ο πυριτικός δείκτης και φθάνει σε άριστη περιοχή αλλά παραμένει το πρόβλημα του αργιλικού. Αυτό τελικά λύνεται με προσθήκη 1,75% πυρίτη όπως φαίνεται στη σύνθεση 3.
- Το δείγμα του γραφιτικού σχιστόλιθου Νο2 μπορεί ν' αναμειχθεί με ασβεστόλιθο και να δώσει φαρίνα που έχει το αντίθετο πρόβλημα από την αντίστοιχη που μπορεί να παραχθεί με το σχιστόλιθο Νο1. Το πρόβλημα δηλαδή είναι ο αυξημένος πυριτικός δείκτης που οφείλεται στο αυξημένο πυρίτιο του σχιστόλιθου Νο2. Η σύνθεση διορθώνεται με μικρή προσθήκη πυρίτη (σύνθεση 5) ή και με ταυτόχρονη χρήση πυρίτη και ψαμμίτη (σύνθεση 6).
- Οι συνθέσεις 7,8 και 9 έγιναν χρησιμοποιώντας σχιστόλιθο που προκύπτει από την ανάμειξη των δύο δειγμάτων σε αναλογία 1:1.
- Παρατηρούμε ξανά ότι με προσθήκη ψαμμίτη ή ψαμμίτη και πυρίτη μπορεί να παραχθεί φαρίνα με δείκτες που να κυμαίνονται σε επιτρεπτά όρια.

Τονίζεται επίσης ότι, για δεδομένο μίγμα πρώτων υλών και για δοθείσες τεχνικοοικονομικές συνθήκες έψησης, πρέπει πάντοτε και προκειμένου η διαδικασία της έψησης να είναι όσο το δυνατό πιο λειτουργική, να ικανοποιούνται οι παρακάτω στόχοι:

- Ελάττωση του κόστους παραγωγής
- Αριστοποίηση της αποδόσεως του προϊόντος της έψησης
- Ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας
- Ελαχιστοποίηση της αστάθειας της ποιότητας

Τόσο στην αριστοποίηση της αποδόσεως του προϊόντος της έψησης όσο και στην εξοικονόμηση ενέργειας μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά η παρουσία του περιεχόμενου στο σχιστόλιθο γραφίτη. Ειδικότερα, στη θερμοκρασία έψησης της φαρίνας και συγκεκριμένα στους 600°C έχουμε την καύση του γραφίτη (όπως

φαίνεται και στα διαγράμματα D.S.C), με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας στο εσωτερικό της καμίνου, συμβάλλοντας ουσιαστικά στην καλύτερη έψηση του υλικού και πιθανότατα στην εξοικονόμηση ενέργειας. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι, αν λάβουμε ως ελάχιστο ποσοστό γραφίτη στο σχιστόλιθο το 0,43%, που προκύπτει από τη διαφορική θερμική ανάλυση του υλικού και ποσοστό συμμετοχής του σχιστόλιθου στη φαρίνα το 18% που αποτελεί το μέσο όρο των συνθέσεων 5 και 6, έχουμε τελικά ποσοστό 0,08% άνθρακα στη φαρίνα. Με δεδομένη θερμογόνο δύναμη του άνθρακα τα 8080kcal/kg έχουμε εκλυόμενη θερμότητα στο εσωτερικό της φαρίνας από την καύση του γραφίτη 6,46 kcal/kg φαρίνας ή 10 kcal/kg παραγόμενου κλίνκερ. Γνωρίζοντας ότι, για την έψηση της φαρίνας χρειαζόμαστε 850 kcal/kg παραγόμενου κλίνκερ, έχουμε εξοικονόμηση ενέργειας κατά 1,2% από την καύση του περιεχόμενου στο σχιστόλιθο γραφίτη. Το ποσοστό αυτό δύναται να φτάσει ή και να ξεπεράσει το 4,5% καθώς η μέση περιεκτικότητα γραφίτη στο σχιστόλιθο κυμαίνεται από 1,7% έως και 2%.

13.4 Συμπεράσματα

Ο σχιστόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς πρόβλημα στην παραγωγή τσιμέντου. Το γεγονός ότι τα περισσότερα αποθέματα του υλικού έχουν τα χαρακτηριστικά του δείγματος No2 σημαίνει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τη σύνθεση 5 ή 6 που πλεονεκτούν επειδή χρησιμοποιούν μικρό ποσοστό πυρίτη και ψαμμίτη. Ο πυρίτης αυξάνει το κόστος παραγωγής και ο ψαμμίτης περιέχει μεγάλο ποσοστό χαλαζία δημιουργώντας προβλήματα τόσο στη θραύση, όσο και στην άλεση και έψηση του υλικού. Επιπλέον, ο περιεχόμενος στο σχιστόλιθο γραφίτης συμμετέχει ουσιαστικά, με την καύση του στη θερμοκρασία κλινκεροποίησης, στην βελτιστοποίηση της αποδόσεως του προϊόντος της έψησης προσφέροντας σημαντικά ποσά ενέργειας τα οποία με την κατάλληλη διαχείριση του υλικού θα μπορούσαν να συμβάλλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας και συνεπώς στο κόστος παραγωγής του τσιμέντου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14^ο: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΟ

Η ιδιότητα του γραφίτη να κατανέμεται ομοιόμορφα στις επιφάνειες των στείρων υλικών και να τις επικαλύπτει σε τέτοιο βαθμό ώστε να μην είναι ορατός ο διαχωρισμός αυτών, ακόμα και με το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο (όπως παρατηρήθηκε στο κεφάλαιο του εμπλουτισμού), θα μπορούσε να δώσει στο υλικό μία ξεχωριστή εφαρμογή, όπως χρωματισμός υλικών και κονιαμάτων. Ειδικότερα στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης του σχιστόλιθου ως πληρωτικό υλικό στην βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων.

14.1 Γενικά

Με τον όρο "πληρωτικά" χαρακτηρίζονται τα σχετικά αδρανή υλικά, που προστίθενται κατά την παραγωγή ενός προϊόντος και επηρεάζουν την τελική σύσταση του, εξυπηρετώντας κάποιον λειτουργικό ρόλο. Ο ρόλος αυτός μπορεί να είναι απλά η μείωση του κόστους του τελικού προϊόντος όταν τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται μόνο για να καταλαμβάνουν κάποιον όγκο στη σύνθεση του (filler), αλλά ακόμα και η βελτίωση της ποιότητας του όταν εκτός των άλλων βελτιώνουν κάποια ιδιότητα του [183]. Τα πληρωτικά παρουσιάζουν μεγάλη οικονομική σημασία, γεγονός που οφείλεται κυρίως στο πολύ μεγάλο και συνεχώς διευρυνόμενο εύρος εφαρμογών και στις υψηλές τιμές πώλησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνει διαρκώς η ζήτηση τους και να μεγαλώνουν οι απαιτήσεις σε σχέση με την ποιότητά τους. Πέραν της βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων που αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους καταναλωτές πληρωτικών ο τομέας εφαρμογής τους περιλαμβάνει πολλούς κλάδους της παραγωγής όπως πλαστικά, φαρμακευτικά προϊόντα, ελαστικά, συγκολλητικά και στεγανοποιητικά υλικά, βιτουμειούχες συνθέσεις, χαρτί, λιπάσματα, υφάσματα κ.λ.π.

Η συντριπτική πλειοψηφία των υλικών που χρησιμοποιούνται ως πηγή πληρωτικών ανήκει στα βιομηχανικά ορυκτά. Άλλα φυσικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι τα οργανικά όπως ο φελλός και το ξύλο. Σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιούνται και συνθετικά υλικά όπως χημικά παρασκευασμένα άλατα, τσιμέντο, fiberglass κ.λ.π. [183].

Πίνακας 14.1: Τα σπουδαιότερα ορυκτά που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά

ΟΡΥΚΤΟ	ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ
Ασβεστόλιθος	λιπάσματα, ασφαλτικά, εντομοκτόνα, χρώματα, πλαστικά, ελαστικά και πολλές άλλες χρήσεις
Αμίαντος	πλακίδια δαπέδου, πλαστικά, μονωτικά, ελαστικά
Άστριοι	χρώματα, πλαστικά
Βαρύτης	χρώματα, ελαστικά
Βερμικουλίτης	λιπάσματα
Γύψος	χρώματα, χαρτί, βαμβακερά
Γη διατομών	χρώματα, χαρτί, πλαστικά
Καολίνης	χρώματα, χαρτί, πλαστικά, συγκολλητικά, ελαστικά
Κίσηρη	στόκος, χρώματα
Μίκα	χρώματα, ελαστικά
Μπεντονίτης	εντομοκτόνα, απορρυπαντικά
Πυριτικό	βιτουμενιούχες συνθέσεις, χρώματα, πλαστικά
Περλίτης	χρώματα, πλαστικά
Τάλκης	χρώματα, ελαστικά, χαρτί, φαρμακευτικά, υφάσματα, ασφαλτικά

14.2 Λειτουργία και επίδραση των πληρωτικών στις διάφορες εφαρμογές

Η βασική λειτουργία των πληρωτικών, που τα ανάγει σε έναν από τους πιο δυναμικά αναπτυσσόμενους κλάδους των βιομηχανικών ορυκτών σε παγκόσμιο επίπεδο, είναι η μείωση του κόστους του παραγόμενου προϊόντος. Αυτή επιτυγχάνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

Άμεσα, με την παρουσία δηλαδή και μόνο του πληρωτικού στη σύνθεση του τελικού προϊόντος και έμμεσα, με την αντικατάσταση μέρους ενός συστατικού του προϊόντος από το πληρωτικό, που έχει σαφώς μικρότερη τιμή με ταυτόχρονη διατήρηση ή και βελτίωση των ιδιοτήτων του προϊόντος. Εκτός της βασικής αυτής λειτουργίας, η προσθήκη των πληρωτικών στα διάφορα προϊόντα μπορεί να βελτιώνει ορισμένα χαρακτηριστικά τους και να οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων με αναβαθμισμένες λειτουργικές ιδιότητες. Η επίδραση τους μπορεί να είναι σημαντική, πολλαπλή, αρκετά πολύπλοκη ενώ μερικές φορές ακόμα και αντιφατική. Είναι επίσης συνηθισμένο το φαινόμενο να απαιτείται συνδυασμός περισσότερων από ένα πληρωτικών στην παραγωγή ενός προϊόντος.

Γενικά τα πληρωτικά συμβάλλουν στη διαμόρφωση των εξής ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων: [183]

- Δημιουργούν τον «σκελετό» των προϊόντων και προσδίδουν την απαιτούμενη ελαστικότητα.
- Βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες.
- Ρυθμίζουν την πυκνότητα.
- Ρυθμίζουν τα χαρακτηριστικά ροής.
- Βελτιώνουν την αντοχή στις καιρικές επιδράσεις.
- Μεταβάλλουν τη σκληρότητα.
- Επιδρούν στις θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Αυξάνουν την αντίσταση στις ακτινοβολίες του ηλιακού φωτός.
- Μεταβάλλουν το χρώμα και τη λάμψη.
- Επιδρούν σε προβλήματα που εμφανίζονται στην επεξεργασία των προϊόντων.
- Επιδρούν στη σταθερότητα των συνθέσεων και την ταχύτητα καθίζησης κατά την διάρκεια της αποθήκευσης.

Η σωστή επιλογή ενός πληρωτικού είναι κυρίως θέμα στάθμισης των βασικών επιδράσεων πάνω στις ιδιότητες του προϊόντος σε συνάρτηση με το κόστος. Επομένως απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η έρευνα της συμπεριφοράς ενός πληρωτικού σε συγκεκριμένες συνθήκες παραγωγής ενός προϊόντος.

14.3 Ιδιότητες των πληρωτικών

Η επίδραση ενός πληρωτικού σε μία ορισμένη εφαρμογή είναι αποτέλεσμα του συνόλου των ιδιοτήτων του και του ιδιαίτερου συνδυασμού τους. Για την παραγωγή λοιπόν ενός προϊόντος είναι απαραίτητη η έρευνα και η γνώση της πιθανής φυσικής συμπεριφοράς που έχουν τα πληρωτικά καθώς και οι χημικές αναλύσεις και τεχνικές προδιαγραφές αυτών. Οι κυριότερες ιδιότητες των πληρωτικών που ενδιαφέρουν για την παραγωγή ενός προϊόντος είναι οι εξής:

1. Η ορυκτολογική και χημική σύσταση

2. Το Διάγραμμα των κόκκων
3. Η κοκκομετρία
4. Η σκληρότητα
5. Το χρώμα
6. Ο δείκτης διάθλασης
7. Η υδατοδιαλυτότητα
8. Το ειδικό βάρος
9. Η διασπορά
10. Η απορρόφηση συνδετικού μέσου
11. Η διαβροχή

Στον **Πίνακα 14.2** παρουσιάζονται μερικές ιδιότητες των σπουδαιότερων ορυκτών που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά.

Υπάρχουν ακόμα πολλές επιπλέον ιδιότητες που ενδιαφέρουν ιδιαίτερους τομείς εφαρμογών των πληρωτικών όπως, η τιμή του pH υδατικού αιωρήματος, η ειδική αντίσταση υδατικού διαλύματος κ.ά.

Πίνακας 14.2 Μερικές ιδιότητες των σπουδαιότερων ορυκτών που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά

ΟΡΥΚΤΟ	ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (gr/cm ³)	ΦΑΙΝΟΜΕΝΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (Ib/Cuft)	ΣΚΛΗΡΟ ΤΗΤΑ (Mohs)	ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ	PH	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΕΛΑΙΟΥ (cc/100gr)	ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΚΚΩΝ
Ασβεστόλιθος	2,7	40-60	3	1,63-1,66	7,8-8,5	6-30	Διάφορα μεγέθη κόκκων, ρομβόεδρα
Αμιάντος	2,5-2,6	10-40	2,5-4	1,51-1,55	8,5-10,3	40-90	Ινώδης υφή
Βαρύτης	4,3-4,6	80-150	2.5-3.5	1,64	7	6-10	Σχεδόν ισομεγέθεις κόκκοι
Βερμικουλίτης	2,2-2,7	6-20	1,5	1,56	7	-	Μικρονώδεις, φυλλώδης υφή
Γύψος	2,3	25-40	1,5-2	1,52	6.5-7	17-25	Ακανόνιστοι κόκκοι
Γη διατομών	2-2,35	6-20	4.5-6	1,42-1,49	6-8,5	100-300	Μοναδική υφή, μεγάλο πτορώδες
Καολίνης	2,6	20-40	2-2,5	1,56-1,58	4,5-7	25-50	Λεπτές επίπεδες εξαγωνικές πλάκες

Κίσηρη	2,2-2,3	40-50	5-6	1,49-1,5	7-9	30-40	Φυσαλιδοειδής δομή
Μίκα	2,7-3	12-20	2-3	1,59	7.4-9.4	25-50	Φυλλοειδής δομή
Μπεντονίτης	2,3-2,8	50-60	1,5	1,55-1,56	6,2-9	20-30	Ακανόνιστοι κόκκοι μικροσυσσωματώματα
Πυριτικό	2,6-2,65	50-80	6,5-7	1,53-1,54	6-7	20-50	Ποικίλα μεγέθη, διάφορα Διάγραμματα
Πυροφιλίτης	2,8-2,9	25-30	1-2	1,57-1,59	6-8	40-70	Μικροφυλλώδης δομή, επιμήκεις κόκκοι
Περλίτης	2,5-2,6	4-20	5	1,48-1,49	9	50-275	Υαλώδεις, διογκούμενες φυσαλίδες
Τάλκης	2,6-3	26-60	1-1,5	1,57-1,59	8,1-9	20-50	Φυλλοειδής, μικροϊνώδης

14.4 Επεξεργασία των πληρωτικών

Η μεγάλη διαφορά τιμής που υπάρχει ανάμεσα στα πληρωτικά και τα υλικά στα οποία προσθέτονται, επιτρέπει την επένδυση σοβαρών κεφαλαίων για την επεξεργασία τους, αν με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται αντίστοιχα αποτελέσματα. Η επεξεργασία μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κυρίως τομείς: τη λειοτρίβηση και τη βελτιστοποίηση της ποιότητας του πληρωτικού. Οι απαιτούμενες κοκκομετρικές κατανομές ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες των εφαρμογών. Κατά κανόνα τα πληρωτικά είναι λεπτότατες σκόνες (micronised minerals). Σήμερα στη διεθνή αγορά οι κοκκομετρίες τους κυμαίνονται από 0,1 μm έως λίγες εκατοντάδες μm.

Η απαιτούμενη κοκκομετρία του πληρωτικού υλικού επιτυγχάνεται με την λειοτριβήση του σε συσκευές jet. Η θραύση του υλικού στα jet πραγματοποιείται με την αντίθετη περιστροφή των στροβίλων που σχηματίζονται μέσα στον λειοτριβέα με αποτέλεσμα οι κόκκοι του υλικού να συγκρούονται μεταξύ τους και να θραύονται. Η χρήση των μηχανών jet για την λειοτριβήση του υλικού προσφέρει, πέραν των άλλων, δύο βασικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις κλασικές συσκευές άλεσης (μύλους).

- παράγονται πληρωτικά πολύ μικρής κοκκομετρίας
- δεν ρυπαίνεται το πληρωτικό από τη φθορά του μύλου και του φορτίου

Ο δεύτερος βασικός τομέας επεξεργασίας των πληρωτικών είναι η βελτιστοποίηση της ποιότητας τους που επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους εμπλουτισμού ή με χημικές κατεργασίες.

Η υψηλή τιμή προστιθέμενης αξίας που χαρακτηρίζει τον τομέα των πληρωτικών υλικών επιτρέπει την εφαρμογή ακόμα και των πιο σύνθετων και δαπανηρών μεθόδων εμπλουτισμού ή χημικών κατεργασιών, ανάλογα βέβαια με το αποδιδόμενο οικονομικό όφελος.

14.5. Τα πληρωτικά στην παραγωγή χρωμάτων

Ο κλάδος της παραγωγής χρωμάτων παρουσιάζεται σταθερά αναπτυσσόμενος τόσο στην Ελληνική όσο και στη παγκόσμια βιομηχανία. Στον Ελλαδικό χώρο χαρακτηρίζεται από μια αυξητική τάση που φτάνει, με δυνατότητες να ξεπεράσει, το 6% το χρόνο. Τα σημαντικότερα προϊόντα είναι τα βερνικοχρώματα και τα ελαιοχρώματα, που αντιστοιχούν στο 80% της συνολικής παραγωγικής δραστηριότητας. Ακολουθούν τα υποστρώματα, τα στιλβωτικά και οι χρωστικές για πλαστικά. [184]

Η χρήση των πληρωτικών ως πρώτη ύλη στην βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων είναι ευρέως διαδομένη. Ο κλάδος διαθέτει σημαντική εμπειρία και επαρκή γνώση στη χρήση των πληρωτικών, αναδεικνύοντας τον ως ένα, εν δυνάμει, ελκυστικό πεδίο των ορυκτών πληρωτικών υλικών, με πρόθεση αύξησης της κατανάλωσης. Ιδιαίτερα τα ανθρακικά πληρωτικά, με τον ασβεστόλιθο να κατέχει την πρώτη θέση, αντιμετωπίζονται ως διακριτή πρώτη ύλη από το σύνολο των παραγωγών χρωμάτων. Επίσης ευρεία εφαρμογή βρίσκουν τάλκης, каолинίτης, βαρύτης, μαρμαρόσκονη και πυριτικά. Όσον αφορά στο ποσοστό συμμετοχής ενός πληρωτικού στο τελικό προϊόν, αυτό ποικίλλει σημαντικά. Από τα προϊόντα της χρωματοβιομηχανίας η μεγαλύτερη κατανάλωση παρουσιάζεται στην παραγωγή του στόκου όπου μπορεί να φτάσει και το 80%. Σημειώνεται ότι πληρωτικά χρησιμοποιούνται στην παραγωγή όλων των χρωμάτων, εκτός των στιλβωτικών. Τα σπουδαιότερα κριτήρια, με βάση τα οποία αξιολογούνται τα πληρωτικά προκειμένου να αποτελέσουν πρώτη ύλη για την παραγωγή χρωμάτων είναι η τυποποίηση της κοκκομετρίας και η λευκότητα. Ειδικότερα για την κοκκομετρία του υλικού το συνηθέστερο ζητούμενο κοκκομετρικό κλάσμα είναι από 5 έως 10μπι. Τα προϊόντα που απαιτούν λεπτότερα πληρωτικά είναι τα μελάνια, οι ρεπουλίνες και ορισμένα πλαστικά χρώματα, στόκοι και υποστρώματα. [184]

Επίσης εξετάζονται το χρώμα, η απορρόφηση ελαίου καθώς και η χημική καθαρότητα, σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες. Η σημαντικότερη ανεπιθύμητη πρόσμιξη φαίνεται να είναι τα οξειδία του σιδήρου. Άλλες ανεπιθύμητες ουσίες είναι ο μόλυβδος, το χρώμιο, το μαγγάνιο, το τιτάνιο και το ασβέστιο.

14.6 Εργαστηριακός έλεγχος δυνατότητας χρήσης του γραφιτικού σχιστόλιθου ως πληρωτικό υλικό

Στα πλαίσια διερεύνησης της δυνατότητας χρήσης του υλικού ως πληρωτικό στην παραγωγή χρωμάτων, πραγματοποιήθηκαν αρχικά εργαστηριακές δοκιμές χρωματισμού υλικών. Για το σκοπό αυτό αναμείχθηκαν σε διάφορες αναλογίες, υλικό κοκκομετρίας -0,300 mm από το προϊόν της δευτερογενούς θραύσης του κωνικού θραυστήρα, με μαρμαρόσκονη, όπως αυτή διατίθενται στο εμπόριο. Η κοκκομετρική ανάλυση της μαρμαρόσκονης παρουσιάζεται ακολούθως (Πίνακας 14.3).

Πίνακας 14.3: Κοκκομετρική Ανάλυση Μαρμαρόσκονης

ΜΕΓΕΘΟΣ ΒΡΟΧΙΔΑΣ (mm)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (g)	ΠΑΡΑΜΕΝΟΝ ΒΑΡΟΣ ΣΤΟ ΚΟΣΚΙΝΟ (%)
+1,168	85,58	5,72
-1,180 +0,710	131,16	8,77
-0,710 +0,500	95,70	6,40
-0,500 +0,300	236,78	15,83
-0,300 +0,150	446,75	29,87
-0,150	499,61	33,41
ΣΥΝΟΛΟ	1495,58	100,00

Δημιουργήθηκαν 6 μίγματα από τα δύο υλικά με περιεκτικότητες 5,10,20,40,50 και 80% αντίστοιχα σε γραφιτικό σχιστόλιθο. Το οπτικό αποτέλεσμα αυτής της ανάμειξης, όπως αυτό παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 14.1** είναι η ομοιόμορφη κατανομή του γραφίτη στα μίγματα με πλήρη κάλυψη των κόκκων της μαρμαρόσκονης δημιουργώντας μια χρωματική διαβάθμιση του γαιομέλανου .



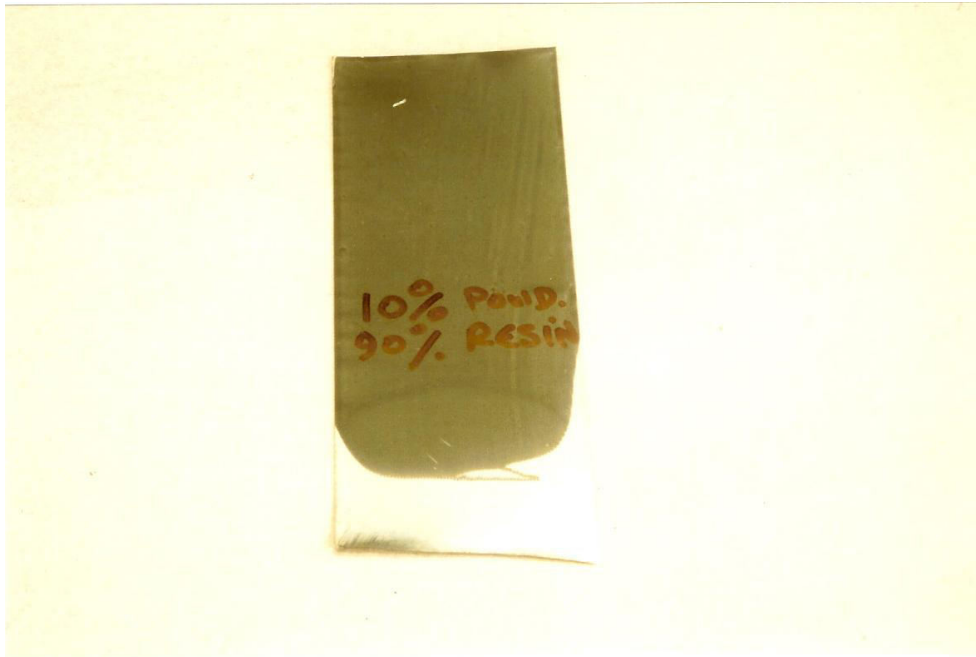
Διάγραμμα 14.1: Οπτικό αποτέλεσμα ανάμειξης γραφιτικού σχιστόλιθου με μαρμαρόσκονη

Ακολούθως τα παρασκευασμένα μείγματα υπέστησαν καταιονισμό ύδατος. Μετά την ξήρανση αυτών το οπτικό αποτέλεσμα δεν είχε καμία χρωματική διαφορά, με αυτό που παρουσίαζαν τα μείγματα αρχικά. Το εργαστηριακό αποτέλεσμα του μόνιμου χρωματισμού της μαρμαρόσκονης διαπιστώθηκε και στη βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων. Συγκεκριμένα δείγμα υπερλειοτριβμένου υλικού (μέγεθος κόκκων μικρότερο των 10μπι), εστάλη σε εταιρεία παραγωγής χρωμάτων προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης του, για την παρασκευή χρωμάτων σε βιομηχανική κλίμακα.

Με βάση τις μετρήσεις που ελήφθησαν από τον κοκκομετρικό αναλυτή ακτινών Χ και τη χημική ανάλυση του υλικού, πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική εκτίμηση του δείγματος με την προοπτική χρήσης του, ως υλικό πληρώσεως σε χρώματα. Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα άνθρακα ως έχει, προσδίδει μια μελανή απόχρωση και η περιεκτικότητα πυριτίου επιτρέπει τη χρήση χρωμάτων για υποθαλάσσιες εφαρμογές ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Πραγματοποιήθηκε επιπρόσθετη υγρή κοσκίνιση της σκόνης του δείγματος υποβοηθούμενη από τα κατάλληλα υγραντικά αντιδραστήρια και ρητίνη.

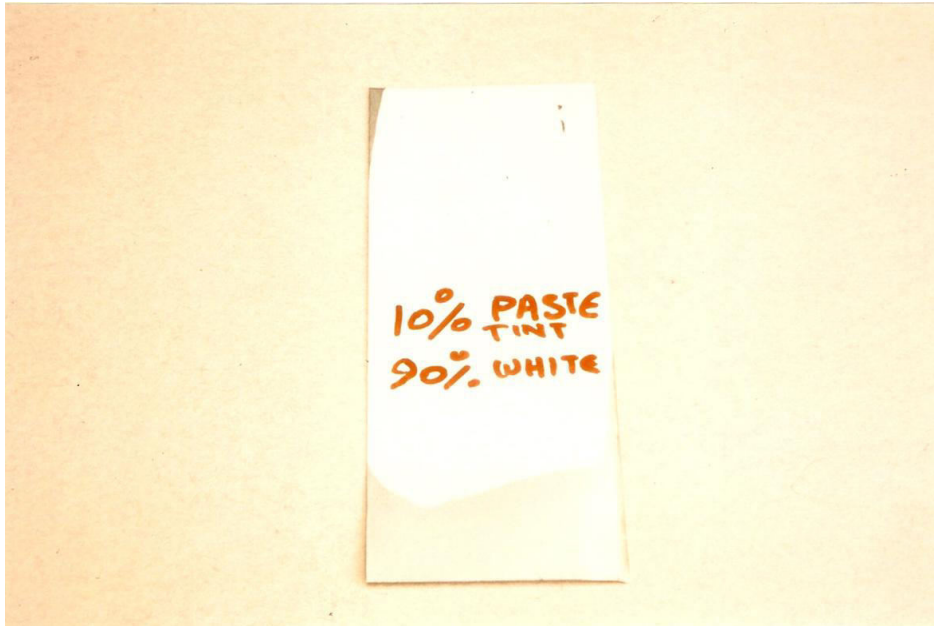
Η πάστα που δημιουργήθηκε αποτελείται από 10% filler (σκόνη σχιστόλιθου) και 90% συνθετικής ρητίνης (**Διάγραμμα 14.2**)



Διάγραμμα 14.2: Οπτικό αποτέλεσμα μίγματος (10% σκόνη υλικού και 90% συνθετική ρητίνη)

- Στη συνέχεια η πάστα που δημιουργήθηκε έχοντας την ικανότητα να προσδίδει μαύρο χρώμα δοκιμάστηκε σαν χρωματίζουσα σε άσπρο χρώμα (με βάση τη συνθετική ρητίνη).

Το τελικό μίγμα αποτελείται από 10% της πάστας που δημιουργήθηκε προηγούμενα και 90% έτοιμο για χρήση άσπρο χρώμα (**Διάγραμμα 14.3**).



Διάγραμμα 14.3: Οπτικό αποτέλεσμα μίγματος 10% πάστας (αποτελούμενη από 10% filler και 90% συνθετική ρητίνη), με 90% έτοιμο για χρήση άσπρο χρώμα.

Η ανωτέρω δοκιμή χρωματισμού με χρησιμοποιούμενο ως υλικό πλήρωσεως το γραφικό σχιστόλιθο καταδεικνύει την οικονομικότητα παρασκευής χρωμάτων συγκρινόμενα με αυτά που παράγονται με οξείδιο του τιτανίου και οξείδιο μαύρου σιδήρου.

Διαπιστώθηκε λοιπόν εργαστηριακά ότι η ανάμειξη του γραφικού σχιστολιθου της Στεφάνης με άλλα υλικά δημιουργεί μόνιμη αλλαγή στο χρώμα αυτών.

Η ιδιότητα μόνιμου χρωματισμού διαπιστώθηκε στην βιομηχανία χρωμάτων όταν το υλικό προστιθέμενο, σε διάφορες αναλογίες, δημιουργεί διαφορετικές αποχρώσεις. Επίσης η προσθήκη λειοτριβημένου υλικού σε μεγάλη κλίμακα κόκκου από 0,5 mm μέχρι 10 μ. σε αργιλικό μίγμα παραγωγής κεραμικών ειδών δίνει χρωματισμούς ανάλογα με την περιεκτικότητα.

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε κεραμική ύλη μπορεί να φτάσει μέχρι και 10% χωρίς πρόβλημα και ίσως με μεταβολές περιεκτικότητας και σε άλλα υλικά να αυξηθεί.

Διαπιστώθηκε ότι πέρα του χρωματισμού στα κεραμικά η περιεκτικότητά τους σε γραφικό υλικό δίνει καλύτερη μορφοποίηση στα παραγόμενα προϊόντα και ευκολότερη αποκόλληση από τα καλούπια διαμόρφωσης τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15^ο: ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΠΙΕΣΗΣ

15.1. Εισαγωγή

Τα αδρανή υλικά μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο σε εφαρμογές ενδιαφέροντος μηχανικού [185]. Εκτός από την χρήση τους στην μεταλλευτική και στα δομικά υλικά, ως πρόσθετα στο τσιμέντο και στην ανάπτυξη των κτηρίων, δύνανται να βρουν εφαρμογή σε πεδία της χημικής μηχανικής, όπως τα πρόσθετα χρωμάτων [186].

Ο Γραφικός Σχίστης αποτελεί ένα από τα προαναφερόμενα υλικά με χρήση στα ανωτέρω πεδία. Γενικά αποτελείται από λεπτόκοκκα ανθρακώδη υλικά, χαλαζία, μίκα, σιδηροχλωρίτη, ρουτίλιο και γραφίτη σε διάφορες αναλογίες, με μικρές ποσότητες θειικών ορυκτών [187]. Πολλές ορυκτολογικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την μετατροπή της οργανικής ύλης σε γραφίτη κατά τη διάρκεια του μεταμορφισμού. Όλες οι ενδιάμεσες μορφές από τον άμορφο άνθρακα ως το καλά διατεταγμένο γραφίτη έχουν ενδελεχώς εξετασθεί [188].

Οι σχετικές εφαρμογές του ορυκτού που εξετάζεται στην παρούσα εργασία, έχουν να κάνουν με την τσιμεντοβιομηχανία και τη χρήση του ως πρόσθετο [189]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπ' όψη την δυναμική της βιομηχανίας χρωμάτων στην Ελλάδα και το εξωτερικό, η εφαρμογή του εν λόγω ορυκτού ως προσθέτου χρωμάτων, δείχνει πολλά υποσχόμενη. Τα περισσότερο σημαντικά προϊόντα χρωμάτων αφορούν στα επιχρίσματα και στα ελαιοχρώματα, καταλαμβάνοντας το 80% της συνολικής δραστηριότητας στον τομέα των χρωμάτων, ακολουθούμενα από τα γυαλιστικά και από τα πιγμέντα πλαστικών. Τα πρόσθετα του γραφίτη θεωρούνται ως ξεχωριστή πρώτη ύλη στην ανάπτυξη των χρωμάτων, ακολουθούμενα από τον τάλκη, τον καολίνη, τον βαρύτη, τη μαρμαρόσκονη και τα πυριτικά (βλ. Κεφάλαιο 14).

Στοχεύοντας σε εναλλακτικές δυνατότητες χρήσης του ορυκτού σε άλλα πεδία, ο σκοπός της παρούσης ερευνητικής προσπάθειας ήταν να διαχωρισθεί εξ' ολοκλήρου ο άνθρακας από το ορυκτό, με τρόπο ώστε η στοιχειομετρία των υπολοίπων ενώσεων να μην αλλάξει. Το κίνητρο για αυτόν τον διαχωρισμό ήταν η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του ελεύθερου από άνθρακα υλικού, ώστε να αξιολογηθεί η

πιθανή χρήση του σε εφαρμογές ηλεκτρονικών αισθητήρων και ειδικότερα σε αισθητήρες πίεσης.

Τα γραφικά ορυκτά αποτελούν τους πιο αποδοτικούς μεταλλευτικούς αγωγούς. Το νερό που βρίσκεται στους πόρους των υλικών στο εσωτερικό του εδάφους, άγουν επίσης πολύ καλά τον ηλεκτρισμό, κάτι που καθιστά τις αντίστοιχες εφαρμογές εφικτές. Στα περισσότερα βραχώδη υλικά, η έκταση του πορώδους και η χημεία του περιεχόμενου στους πόρους νερού έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην αγωγιμότητα σε σχέση με την κοκκομετρία. Όταν το νερό αυτό περιέχει άλατα (όπως χλωριούχο νάτριο) εν διαλύσει, οι μέθοδοι εφαρμόζονται πολύ καλά. Τα αργιλικά ορυκτά που περιέχουν μόνο μια μικρή ποσότητα νερού, ιονίζονται το ίδιο εύκολα [187] (βλ. Κεφάλαιο 12).

Στοχεύοντας σε μία εναλλακτική μέθοδο για το διαχωρισμό του άνθρακα, χωρίς να καταστραφεί το υπόλοιπο περιεχόμενο του ορυκτού, εξετάσθηκε η θέρμανση σε υψηλές συχνότητες. Η εκλεκτική ταχεία θέρμανση του γραφίτη και η συνακόλουθη εξάτμιση δύναται να πραγματοποιηθεί σε φούρνο μικροκυμάτων, εξαιτίας των εισαγομένων δινο-ρευμάτων τα οποία δημιουργούνται από το υψηλής συχνότητας ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Η βέλτιστη συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να καθορισθεί σε σχέση με το μέγεθος της γραφιτικής σκόνης. Το επιδερμικό βάθος του δινο-ρεύματος δίνεται από την εξίσωση:

$$\delta \cong \sqrt{\frac{1}{\omega\sigma\mu}}$$

όπου ω είναι η κυκλική συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού και μ είναι η μαγνητική του διαπερατότητα. Προφανώς, το επιδερμικό βάθος του διηλεκτρικού μέρους του ορυκτού είναι χωρίς ουσία, λόγω της μικρής αγωγιμότητας, επιτρέποντας σημαντικό βάθος διείσδυσης και συνεπώς σχετικά μικρότερη διαδικασία θέρμανσης εξαιτίας των δινο-ρευμάτων.

Θεωρώντας τους κόκκους του γραφίτη σφαιρικούς, με μικρή διάμετρο και λαμβάνοντας υπ' όψη την σχετική αγωγιμότητα του γραφίτη, η οποία είναι της τάξεως των 25 – 100 kS, καθώς και την σχετική μαγνητική διαπερατότητα του υλικού, η οποία είναι της τάξης του 1, το επιδερμικό βάθος του δινο-ρεύματος είναι:

$$\delta \propto 1,5 \sqrt{\frac{1}{f}} \text{ up to } \delta \propto 3 \sqrt{\frac{1}{f}}$$

και δίνεται σε μέτρα. Λαμβάνοντας υπ' όψη την διεργασία άλεσης του ορυκτού, η μέση τιμή της ακτίνας του άνθρακα είναι μικρότερη από 10 μm. Συνεπώς, η βέλτιστη περιοχή συχνοτήτων για να πραγματοποιηθεί ολοκληρωμένη διείδυση του δινορεύματος και ταχεία θέρμανση του άνθρακα, με αποτέλεσμα την συνακόλουθη εξάτμιση αυτού, είναι της τάξης των 5 GHz. Συνεπώς η πλησιέστερη, βιομηχανικά αποδεκτή συχνότητα των μικροκυμάτων είναι 2,45 GHz.

Στην εν λόγω εργασία, παρουσιάζεται ο δομικός χαρακτηρισμός και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, ενώ αναδεικνύονται και τεχνικές μικροκυμάτων και ραδιοσυχνοτήτων για τον διαχωρισμό του άνθρακα. Συνεπώς, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την διηλεκτρική απόκριση του ελεύθερου από άνθρακα ορυκτού, αναδεικνύοντας την πιθανή χρήση του ως προπομπού για αισθητήρες ηλεκτρονικής πίεσης.

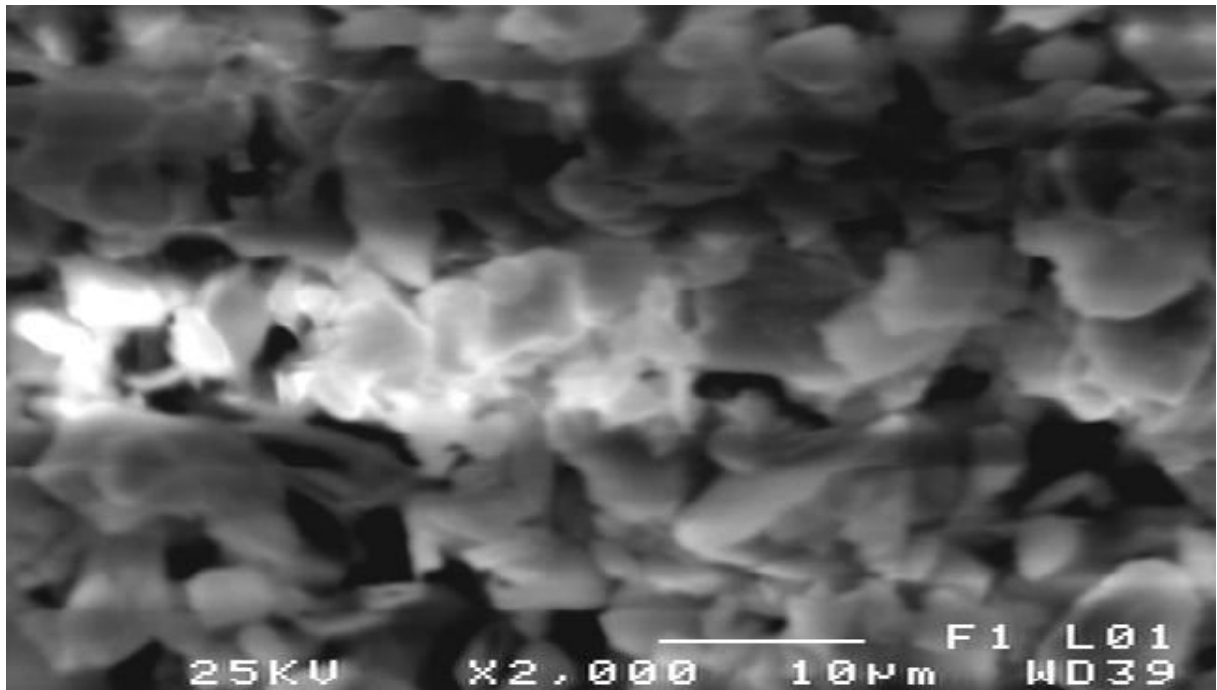
15.2 Πειραματική Διαδικασία

Για την εξάτμιση του άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε ένας τυπικός φούρνος μικροκυμάτων, συχνότητας 2,45 GHz, με δυνατότητα μετάδοσης 300 W, 600 W και 750 W. Τα βέλτιστα αποτελέσματα ελήφθησαν με χρήση του φούρνου στα 10 λεπτά, υπό 750 W.

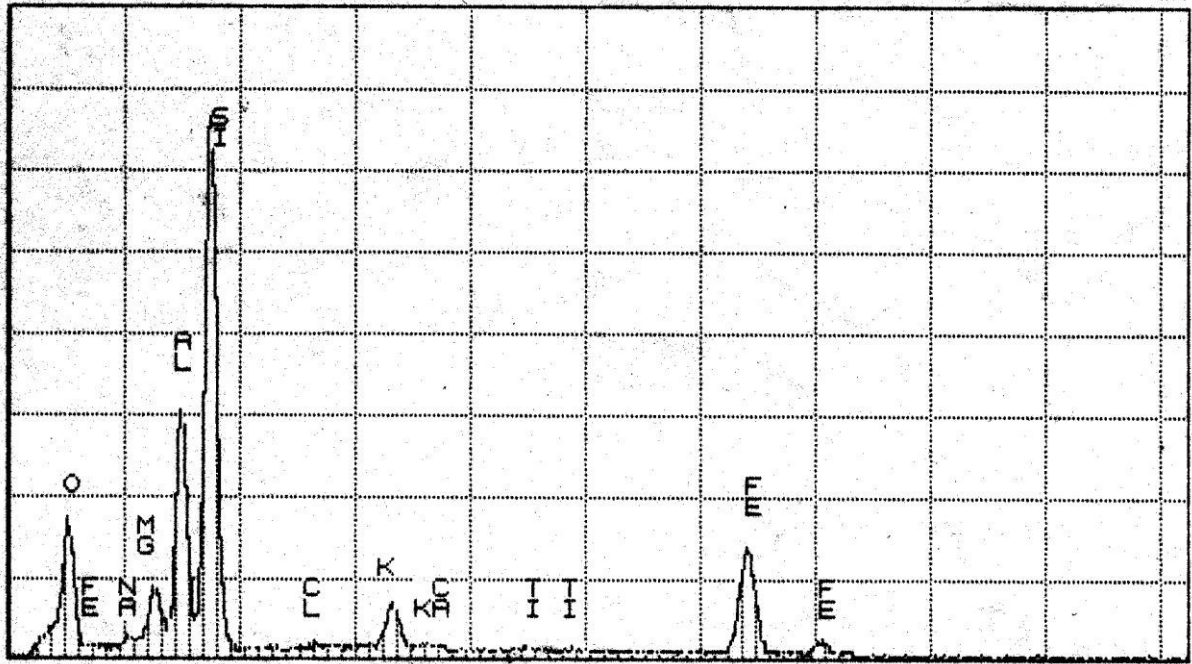
Στοχεύοντας στη χρήση υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος ραδιοσυχνοτήτων του Εργαστηρίου Φυσικής Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π., ο οποίος λειτουργεί στα 500 kHz και 10 kW. Δείγματα των 10 g ορυκτού χρησιμοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα δείγματα εισήχθησαν σε σωλήνες χαλαζία, κλειστούς στο ένα άκρο. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η πλήρης ισχύς του φούρνου ραδιοσυχνοτήτων. Τα δείγματα θερμάνθηκαν για 10, 20, 30, 40, 50 και 60 δευτερόλεπτα καθώς και για 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 και 10 λεπτά. Αρχικά, παρατηρήθηκε εξάτμιση του άνθρακα και ο τελευταίος αποτέθηκε στο επάνω μέρος του χαλαζιακού σωλήνα.

Μετά την θέρμανση, τα ελεύθερα γραφίτη δείγματα συμπίεστηκαν σε παστίλιες. Συγκεκριμένα, ποσότητα 0,4 g συμπίεστηκε σε διάφορες πιέσεις. Ελήφθησαν παστίλιες διαμέτρου 1,30 cm και πάχους 1,35 mm. Τα δείγματα σχηματοποιήθηκαν ως ορθογώνιες ράβδοι ώστε να εξασφαλισθεί η παράλληλη και ομογενής ροή του ρεύματος από τη διατομή. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες και η εξάρτησή τους από τη συχνότητα, την θερμοκρασία και την πίεση, λήφθηκαν και αναλύθηκαν σε προηγούμενη εργασία [189].

Ο χαρακτηρισμός του υλικού, απαραίτητος για την υλοποίηση της συγκεκριμένης εφαρμογής αυτού, έλαβε χώρα στα κεφάλαια 8, 9 και 10. Για την πληρέστερη εικόνα της μορφολογίας του υλικού, ελήφθη επιπλέον φωτογραφία με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), όπως αυτή παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 15.1α. Η τελευταία συνοδεύεται και από την αντίστοιχη ανάλυση EDAX (Διάγραμμα 15.1β).



**Διάγραμμα 15.1α: Φωτογραφία Γραφιτικού Σχίστη στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο.
Τυπική μικρογραφία δείγματος λεπτής τομής όπως ελήφθη.**



Διάγραμμα 15.1β: Τυπική ανάλυση EDAX του προς μελέτη υλικού

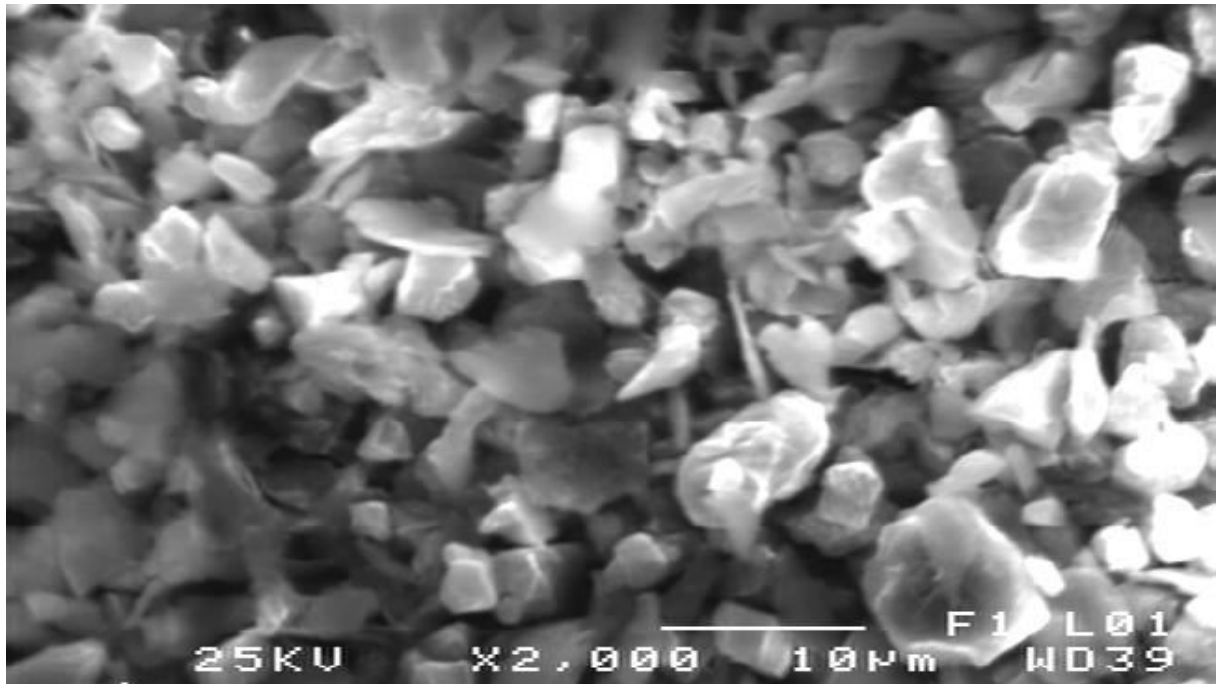
15.3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

15.3.1 Διαχωρισμός του άνθρακα

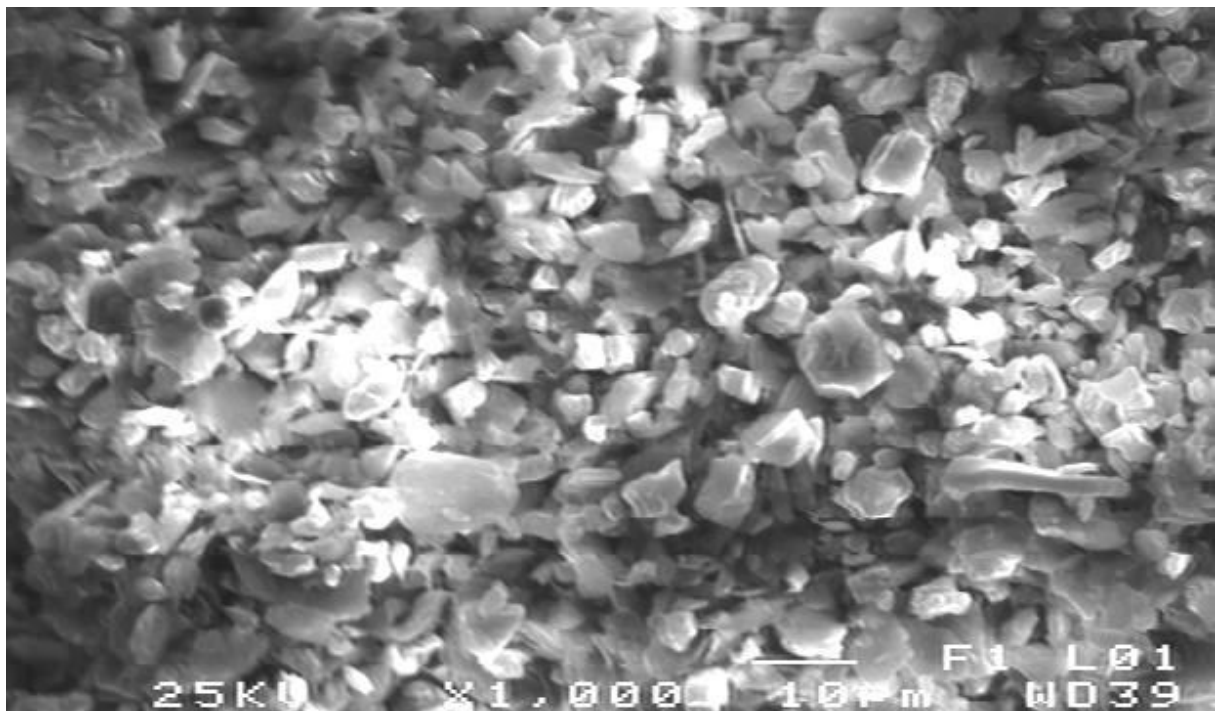
Η ιδέα στην οποία βασίστηκε η εξάτμιση του άνθρακα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων, ήταν πως η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των μικροκυμάτων διαπερνά διηλεκτρικά υλικά, ενώ ανακλάται μετά από ένα επιδερμικό βάθος αν πρόκειται για αγώγιμα στοιχεία. Ως εκ τούτου, αναμενόταν ότι το διηλεκτρικό μέρος του ορυκτού δε θα ήταν δυνατό να θερμανθεί και επομένως θα παρέμενε στο ορυκτό, καθώς η ταχεία θέρμανση του άνθρακα θα μπορούσε να οδηγήσει σε εξάτμιση.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα επετεύχθησαν με χρήση του φούρνου για 10 λεπτά στα 750 W. Πράγματι, όπως φαίνεται στα Διάγραμματα 15.2 και 15.3, όπου παρουσιάζεται η μικροφωτογραφία του ορυκτού πριν και μετά το διαχωρισμό στο φούρνο μικροκυμάτων, οι γραφίτες πούδρες (μαύρες περιοχές) είναι καταφανώς παρούσες στο Διάγραμμα 15.2, ενώ είναι σαφώς μειωμένες στο Διάγραμμα 15.3. Αυτό καταδεικνύεται επίσης από τις μετρήσεις EDAX. Κόκκοι γραφίτη ήταν επίσης

παρόντες ακόμη και έπειτα από τέτοια θερμική κατεργασία. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά χαμηλή ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.

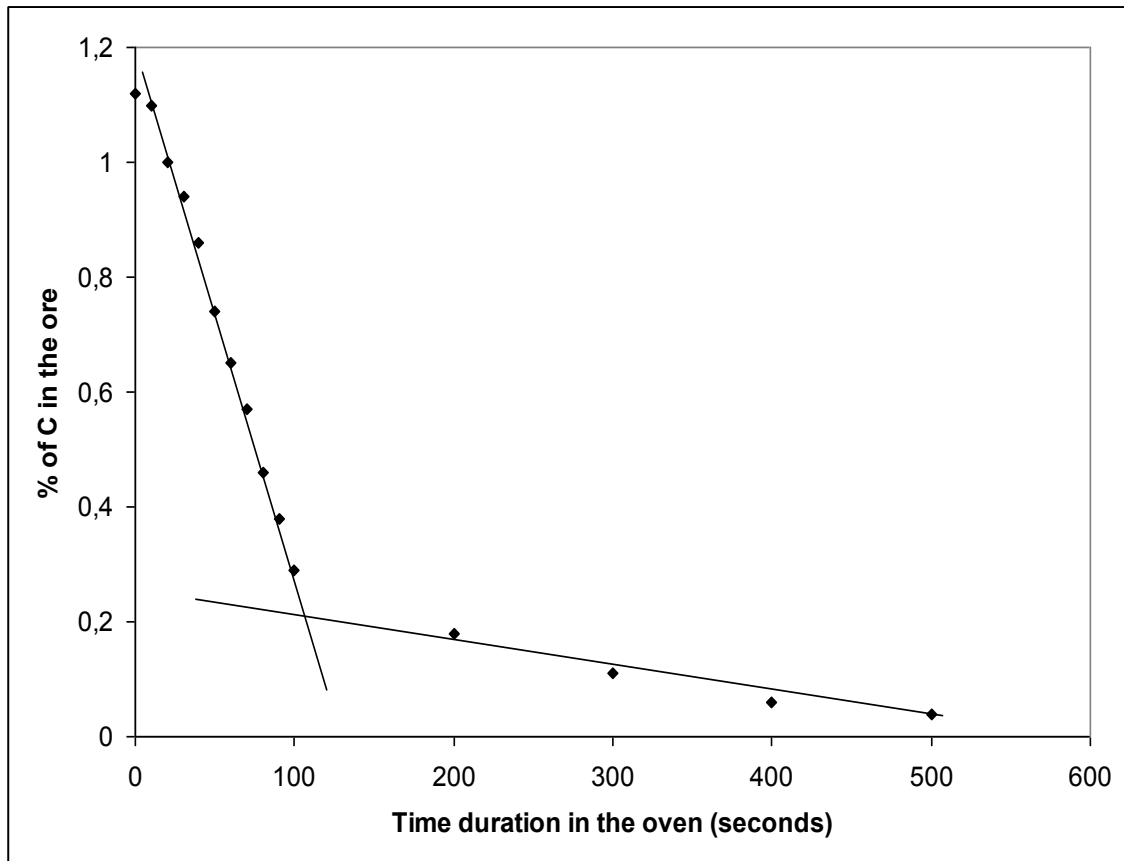


Διάγραμμα 15.2: Μικροφωτογραφία του υλικού πριν τον διαχωρισμό του σε φούρνο μικροκυμάτων



Διάγραμμα 15.3: Μικροφωτογραφία του υλικού μετά τον διαχωρισμό του σε φούρνο μικροκυμάτων

Στο Διάγραμμα 15.4 παρουσιάζεται η συσχέτιση της % περιεκτικότητας του ορυκτού σε άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο θέρμανσης. Δύο γραμμικές περιοχές της % περιεκτικότητας σε άνθρακα παρατηρούνται σε αυτή την απόκριση. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτά τα αποτελέσματα είναι εντυπωσιακά καλύτερα, σε σύγκριση με αυτά του φούρνου μικροκυμάτων. Τούτο αποδίδεται σε δύο παράγοντες : η διεύθυνση σε σχετικά μεγάλο βάθος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των 500 kHz έχει ως αποτέλεσμα μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας του ρεύματος στο βάθος του υλικού, λαμβάνοντας υπόψη την ίδια ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων στα 2.45 GHz. Ο δεύτερος (και κατά την άποψή μας σημαντικότερος παράγων) είναι ότι η ισχύς της ραδιοσυχνότητας του φούρνου είναι τόσο μεγάλη ώστε, ταυτόχρονα με την ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος κατά το πλάτος των γραφιτικών σωματιδίων, παρέχει έντονη και ταχεία θέρμανση των σωματιδίων, με αποτέλεσμα την ταχεία εξάτμιση.

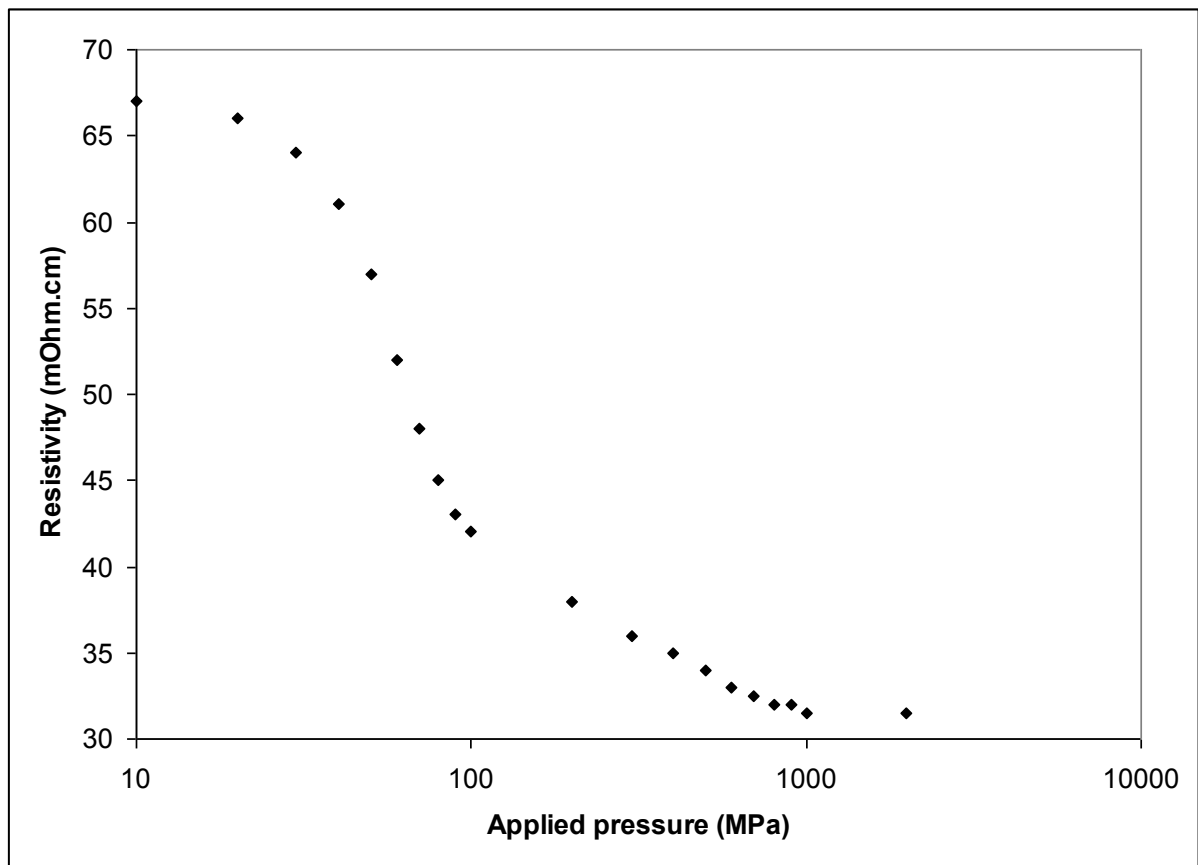


Διάγραμμα 15.4: Εξάρτηση της % περιεκτικότητας του υλικού σε άνθρακα με τον χρόνο θέρμανσης (σφάλμα μέτρησης 0,05%)

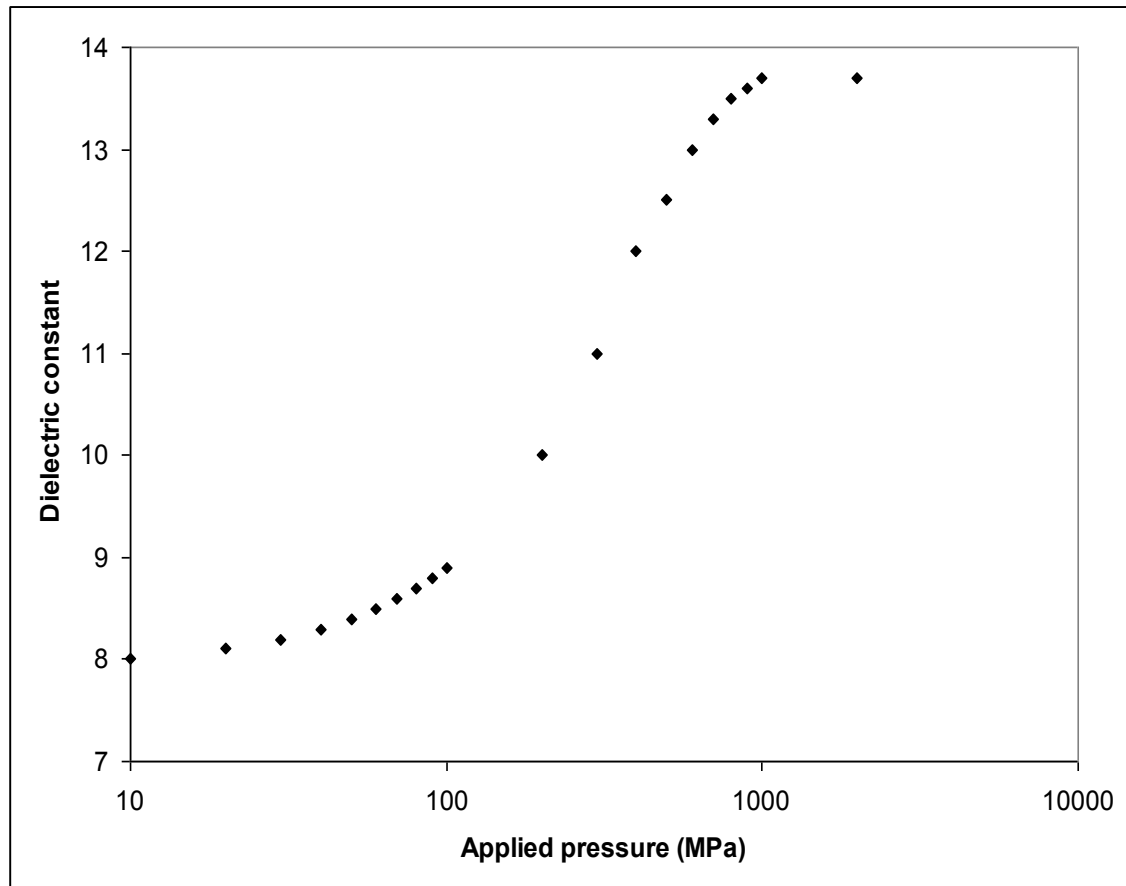
15.3.2 Ο ελεύθερος άνθρακα γραφιτικός σχίστης ως προπομπός αισθητήρων πίεσης

Ελέγχοντας την διηλεκτρική εξάρτηση του ορυκτού υπό πίεση, παρατηρείται μία μη μονοτονική και χωρίς επαναληψιμότητα απόκριση. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην παρουσία γραφίτη στο ορυκτό. Αντίθετα, η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης του ορυκτού, παρουσιάζει μία μάλλον μονοτονική και φθίνουσα απόκριση, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 15.5, δεικνύοντας ότι ο άνθρακας επιτρέπει διόδους επαφής στο υπό εξέταση δείγμα. Εξετάζοντας την διηλεκτρική εξάρτηση του ορυκτού που θερμαίνεται στους 650 °C υπό πίεση ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση του άνθρακα, λαμβάνεται μία μονοτονική, επαναλαμβανόμενη αλλά όχι αρκετά ευαίσθητη απόκριση, όπως φαίνεται και στην Διάγραμμα 15.6. Επιχειρήθηκε ο διαχωρισμός του άνθρακα, χωρίς την καταστροφή των υπολοίπων συστατικών του ορυκτού, ώστε να

εξετασθεί η διηλεκτρική εξάρτηση των εναπομεινάντων φάσεων του ορυκτού υπό πίεση.

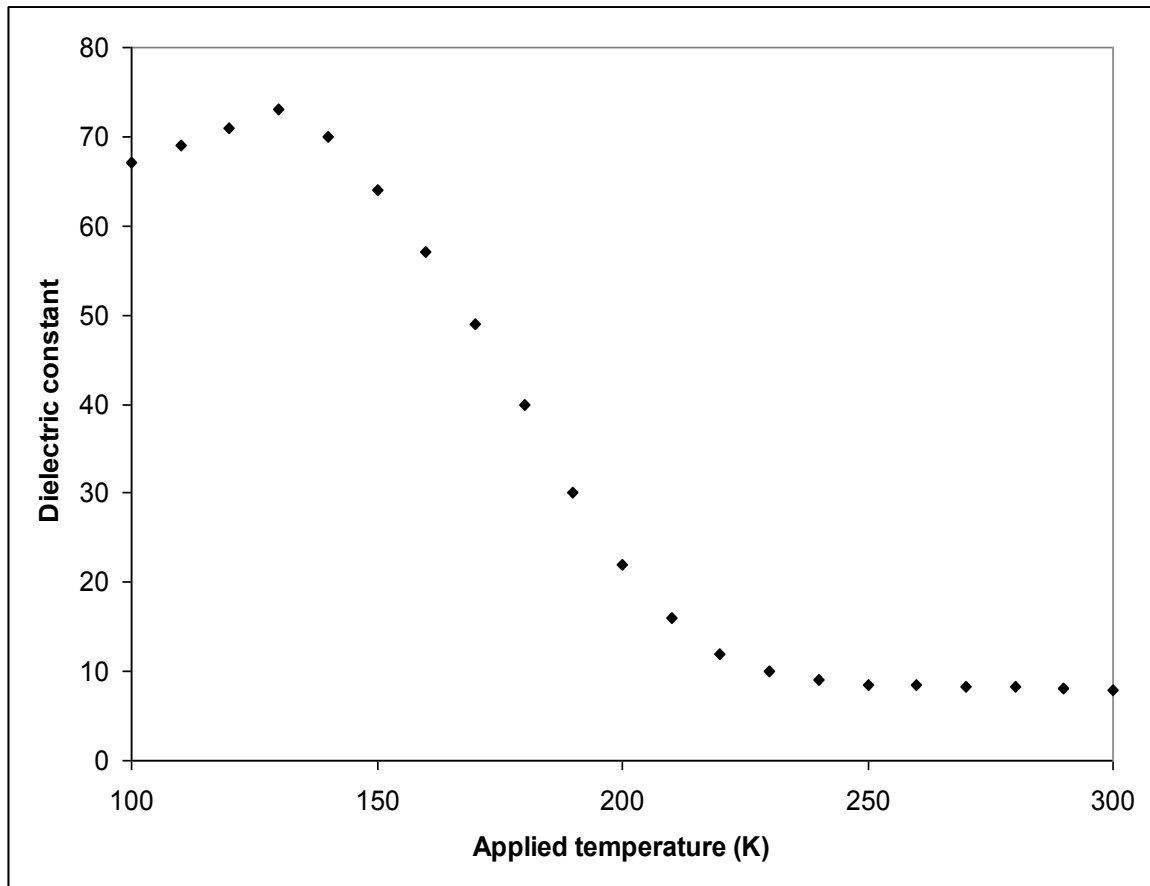


Διάγραμμα 15.5: Εξάρτηση της ηλ. Αντίστασης από την πίεση για το υπό εξέταση υλικό

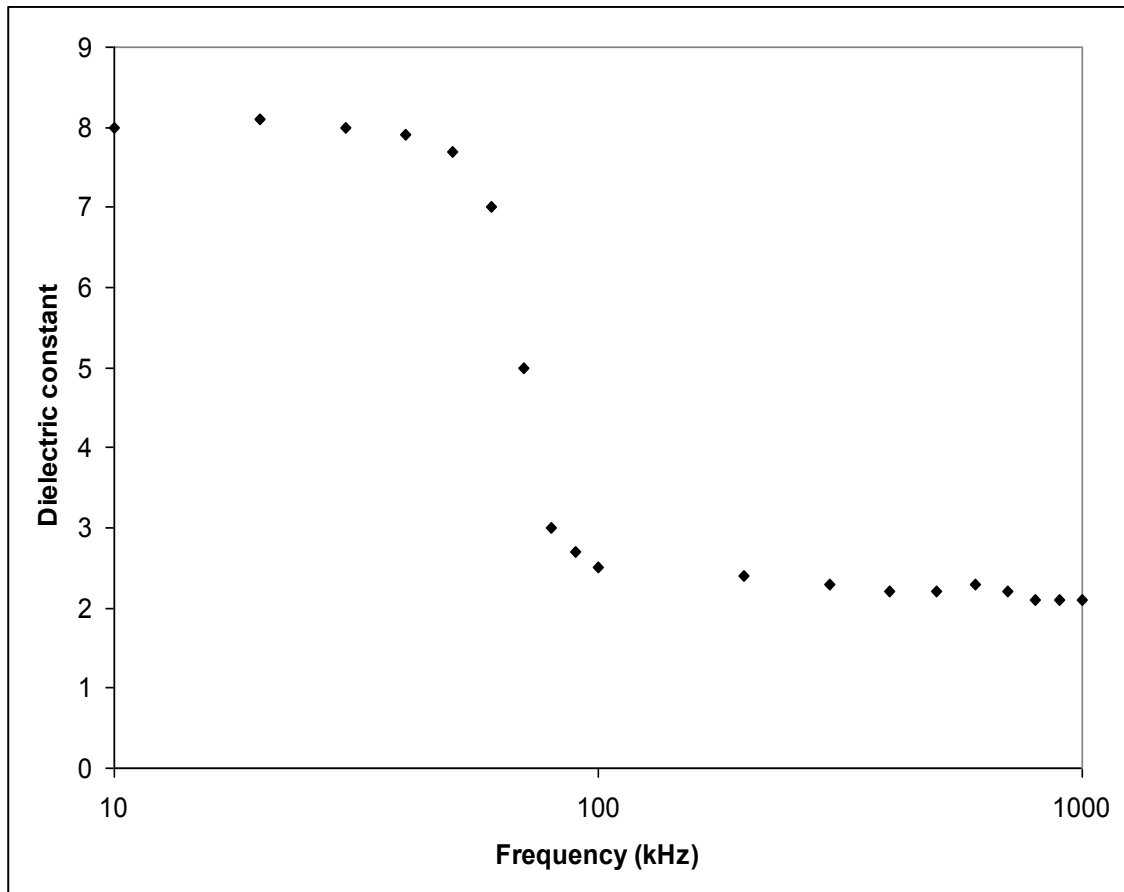


Διάγραμμα 15.6: Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού, θερμαινόμενου στους 650°C, από την πίεση

Μετά την απομάκρυνση του άνθρακα από το ορυκτό, χωρίς την απώλεια των υπολοίπων συστατικών, πραγματοποιήθηκαν διηλεκτρικές μετρήσεις. Τα Διαγράμματα 15.7 και 15.8 παρουσιάζουν την κρυογενική θερμοκρασία και την εξάρτηση από την συχνότητα των πραγματικών και εικονικών μερών της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ του ελεύθερου άνθρακα ορυκτού αντίστοιχα, παρουσιάζοντας μία επαναλαμβανόμενη απόκριση.

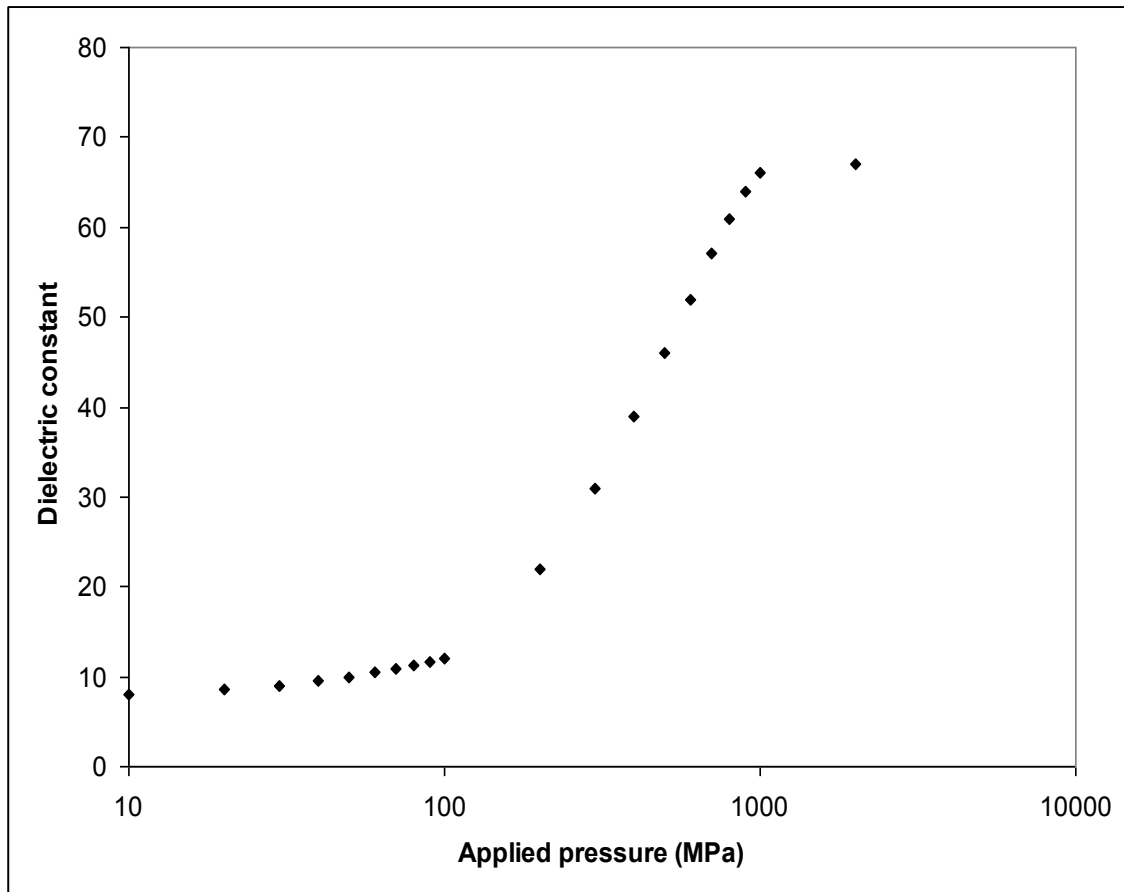


Διάγραμμα 15.7: Εξάρτηση διηλεκτρικής σταθεράς από την κρυογενική θερμοκρασία



Διάγραμμα 15.8: Εξάρτηση διηλεκτρικής σταθεράς υλικού από την εφαρμοζόμενη συχνότητα

Η διηλεκτρική σταθερά ϵ του ελεύθερου άνθρακα ορυκτού ελέγχθηκε υπό πίεση μετά την θέρμανση υπό ραδιοσυχνότητα για τον διαχωρισμό του άνθρακα. Η εξάρτηση της ϵ από την εφαρμοζόμενη πίεση σε MPa, θεωρώντας μία παστίλια ορυκτού πάχους 5 mm και διαμέτρου 20 mm, ελεύθερης από άνθρακα, φαίνεται στο Διάγραμμα 15.9. Μία μονοτονική και χωρίς υστέρηση συμπεριφορά παρατηρήθηκε για φορτία μέχρι 1.1 GPa. Το γεγονός αυτό αποδίδεται ενδεχομένως στις μηχανικές ιδιότητες του ελεύθερου άνθρακα ορυκτού, επιτρέποντας την χωρίς υστέρηση λειτουργία του υλικού μέχρι το επίπεδο αυτό. Με τον τρόπο αυτό, το ελεύθερο άνθρακα ορυκτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προπομπός για αισθητήρες πίεσης, με δεδομένη την διηλεκτρική εξάρτηση των εναπομεινάντων φάσεων του ορυκτού από την εφαρμοζόμενη πίεση.



Διάγραμμα 15.9: Εξάρτηση διηλεκτρικής σταθεράς υλικού από την εφαρμοζόμενη πίεση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε γεωλογική και στρωματογραφική ανάλυση του κοιτάσματος γραφιτικού σχιστολίθου στην Στεφάνη Βοιωτίας.

Διερευνήθηκε η διεθνής πραγματικότητα για τις εμφανίσεις γραφίτη καθώς και για την βιομηχανική του παραγωγή και χρήση.

Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζεται η χημική σύσταση του κοιτάσματος με εφαρμογή της μεθόδου φασματογραφίας ακτινών Χ όπου στους πίνακες 8.1 και 8.2 δίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων και παρατηρείται η χαμηλή περιεκτικότητα σε γραφίτη του υλικού.

Στο κεφαλαίο 9 γίνεται διερεύνηση του υλικού μέσω διαφορικής θερμιδομετρικής ανάλυσης – θερμοβαρυτομετρίας (D.S.C-TG) και προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Η απώλεια βάρους ως τους 110°C μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια της υγρασίας. Η καμπύλη TG δείχνει ότι ο συνεχιζόμενος ρυθμός θέρμανσης προκαλεί μία μικρή απώλεια μάζας για θερμοκρασία μικρότερη των 140°C, η οποία σχετίζεται με την απώλεια του χαλαρά δεσμευμένου προσροφημένου νερού στην επιφάνεια των σωματιδίων, η οποία συνδέεται με μία ελαφριά ενδοθερμική επίδραση στην καμπύλη DSC.
2. Τα Διαγράμματα DSC καταδεικνύουν ότι η ουσιαστική απώλεια βάρους λαμβάνει χώρα μεταξύ 220 και 650 °C. Η σχετική κορυφή για την απώλεια βάρους στον άνθρακα εντοπίζεται στους 400°C, με τη συνοδευτική κορυφή στους 550 °C. Αυτά καταδεικνύουν ότι η εξάτμιση ξεκίνησε σε μια σχετικά χαμηλότερη θερμοκρασία και εκδηλώθηκε με πιο αργό ρυθμό. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη DSC παριστά την εξέλιξη της θερμότητας κατά την καύση του δείγματος, με αποτέλεσμα να μπορεί να συσχετιστεί με τη θερμογόνο δύναμη του άνθρακα. Στο διάγραμμα TG μια μικρότερη τιμή απώλειας βάρους μεταξύ 220 °C και 400 °C, ακολουθείται από αλλαγή στην κλίση της καμπύλης TG, γεγονός που οδηγεί σε ταχύτερη απώλεια βάρους μεταξύ 400°C και 580 °C. Μετά από τη θερμοκρασία αυτή, ο ρυθμός απώλειας βάρους μειώνεται και σταματάει στους 750 °C. Αυτά τα τρία στάδια απώλειας βάρους σχετίζονται με την διαδικασία απο –

υδροξυλοποίησης (dehydroxylation) process του πηλού και προέρχονται από μια ενδόθερμη επίδραση (μεταξύ 400 °C και 650 °C) που εντοπίζεται στους 580°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία η ενδοθερμική κορυφή υποδηλώνει μια πολυμορφική μετατροπή α-χαλαζία σε β-χαλαζία. Η μικρή ενδοθερμική κορυφή στους 780°C σχετίζεται με τη διάσπαση του CaCO_3 και $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$ που υπάρχουν στο ορυκτό [175].

3. Στην πρώτη περίπτωση θέρμανσης, δηλαδή θέρμανσης σε ατμοσφαιρικό αέρα παρατηρείται μία ισχυρά εξώθερμη κορυφή στους 600°C, περίπου, η οποία οφείλεται στην καύση του άνθρακα, με τη μορφή γραφίτη, που περιέχεται στο δείγμα. Η θερμοκρασία αυτή των 600°C υποδηλώνει ότι το ποσοστό του γραφίτη στο δείγμα είναι μικρότερο από 2%, δεδομένου ότι, για περιεκτικότητα σε γραφίτη 2% η αντίστοιχη κορυφή δίνεται στους 602°C. Όμοια, για μεγαλύτερα ποσοστά γραφίτη, η αντίστοιχη κορυφή μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες [175]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, η κορυφή αυτή των 600°C, η οποία αντιστοιχεί στην καύση του γραφίτη, απουσιάζει, όπως αναμενόταν, από την καμπύλη θέρμανσης του δείγματος, σε ατμόσφαιρα αζώτου.
4. Από τη μελέτη των καμπυλών μεταβολής βάρους και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή στην περίπτωση θέρμανσης παρουσία οξυγόνου και στην περίπτωση θέρμανσης παρουσία αζώτου, προκύπτει ότι, η μεταβολή βάρους στην πρώτη περίπτωση (καύση παρουσία οξυγόνου), είναι μεγαλύτερη, από ότι στην δεύτερη σε ατμόσφαιρα αζώτου και οφείλεται στην καύση του άνθρακα, ο οποίος αντιδρώντας με το οξυγόνο μετατρέπεται σε CO ή CO_2 .
5. Η απώλεια βάρους στο δείγμα στους 1000°C, (σύμφωνα με την καταγραφή του οργάνου), κατά την θέρμανση παρουσία οξυγόνου είναι 5,14% κ.β., ενώ κατά την θέρμανση παρουσία αζώτου, 4,71% κ.β. Η διαφορά των δύο μετρήσεων (0,43%) δίνει το ελάχιστο ποσοστό γραφίτη που περιέχει το δείγμα, δεδομένου ότι η καύση έγινε "εν κλειστώ".

Στο κεφάλαιο 10 έγινε ορυκτολογική εξέταση της σύστασης του κοιτάσματος με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου και με περιθλασιμετρία ακτινών -X.

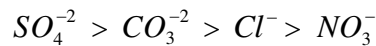
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.2 και στα Διαγράμματα 10.6 και 10.7.

Στο κεφάλαιο 11 καταγράφονται όλες οι πειραματικές δοκιμές εμπλουτισμού και προέκυψαν τα κάτωθι συμπεράσματα για την λειοτρίβηση.

1. Ο καταλληλότερος τρόπος λειοτρίβησης είναι η λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο, διότι λαμβάνεται μεγαλύτερο ποσοστό τεμαχιδίων που ανήκουν στο κοκκομετρικό κλάσμα -60 Mesh +200 Mesh.
2. Η λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο, δίνει μικρότερο ποσοστό χονδρομερών τεμαχιδίων (+60 Mesh), δίνει όμως και μικρότερο ποσοστό τεμαχιδίων που ανήκουν στο επιθυμητό κοκκομετρικό κλάσμα (-60 Mesh+200 Mesh) και μεγάλο ποσοστό λεπτομερών τεμαχιδίων μεγέθους (-200 Mesh) μέγεθος τεμαχίων που δυσκολεύει την επίπλευση. Για τους παραπάνω λόγους προτιμήθηκε ο ραβδόμυλος.
3. Το υλικό τροφοδοσίας ήταν το προϊόν της δευτερογενούς θραύσης με μέγεθος τεμαχίων -1,7mm. Η πυκνότητα του πολφού της λειοτρίβησης στον ραβδόμυλο είναι 65% σε στερεά. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών, που έγιναν για διάφορους χρόνους λειοτρίβησης, διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό τεμαχίων που ανήκουν στο επιθυμητό κλάσμα (-60 Mesh+200 Mesh), λαμβάνεται, διαφορετικά που μειοτριβήθηκαν με χρόνο λειοτρίβησης τα 8 min. Επίσης διαπιστώθηκε ότι τα δύο δείγματα συμπεριφέρονται περίπου ομοιόμορφα κατά τη λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο για τους διάφορους χρόνους αυτής. Τα αποτελέσματα των δοκιμών για διάφορους χρόνους λειοτρίβησης, στον ραβδόμυλο, φαίνονται στον Πίνακα 11.9.

Εφαρμόσθηκε η μέθοδος της επίπλευσης για διαχωρισμό και διαπιστώθηκε ότι:

1. Το θαλασσινό νερό εκτός από την αφριστική ικανότητα αυξάνει και την φυσική υδροφοβία όλων των μη πολικών ορυκτών κατά συνέπεια και του γραφίτη.
2. Το θαλασσινό νερό περιέχει διαφορετικής μορφής, σθένους, ακτίνας κ.λ.π. ιόντα. Γι' αυτό η επίπλευση γίνεται με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απ' ότι σε διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη.
3. Στο θαλασσινό νερό μειώνεται η διάρκεια επίπλευσης κατά 30-40%.
4. Η επιπλευστική ικανότητα των διαφόρων ηλεκτρολυτών εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ανιόντος. Τα ανιόντα με βάση την ικανότητα για επιπλευστική ενεργοποίηση ταξινομούνται με την ακόλουθη σειρά:



δηλαδή με ελάττωση της ιοντικής ακτίνας ελαττώνεται και η ενεργοποιητική τους ικανότητα.

Στο κεφάλαιο 12 γίνεται η μέτρηση πορώδους δομής για πιθανή χρήση του υλικού ως πορώδους φορέα για την παρασκευή καταλυτών όπου προκύπτει ότι η ειδική επιφάνεια πόρων του υλικού είναι σημαντικά περιορισμένη και δεν συνιστάται για κάποια τέτοια χρήση.

Στο κεφάλαιο 13 εξετάζεται η εφαρμογή του υλικού στην βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου. Όλες οι εργασίες έγιναν στις εγκαταστάσεις της Βιομηχανίας «ΤΙΤΑΝ Α.Ε» και προέκυψε ότι ο σχιστόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς πρόβλημα στην παραγωγή τσιμέντου. Το γεγονός ότι τα περισσότερα αποθέματα του υλικού έχουν τα χαρακτηριστικά του δείγματος No2 σημαίνει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τη σύνθεση 5 ή 6 που πλεονεκτούν επειδή χρησιμοποιούν μικρό ποσοστό πυρίτη και ψαμμίτη. Ο πυρίτης αυξάνει το κόστος παραγωγής και ο ψαμμίτης περιέχει μεγάλο ποσοστό χαλαζία δημιουργώντας προβλήματα τόσο στη θραύση, όσο και στην άλεση και έψηση του υλικού. Επιπλέον, ο περιεχόμενος στο σχιστόλιθο γραφίτης συμμετέχει ουσιαστικά, με την καύση του στη θερμοκρασία κλινκεροποίησης, στην βελτιστοποίηση της απόδοσης του προϊόντος της έψησης προσφέροντας σημαντικά ποσά ενέργειας τα οποία με την κατάλληλη διαχείριση του υλικού θα μπορούσαν να συμβάλλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας και συνεπώς στο κόστος παραγωγής του τσιμέντου.

Στο κεφάλαιο 14 έγινε η διερεύνηση του υλικού στη παρασκευή χρωμάτων. Η ιδιότητα μόνιμου χρωματισμού διαπιστώθηκε στη βιομηχανία χρωμάτων όταν το υλικό προστιθέμενο, σε διάφορες αναλογίες, δημιουργεί διάφορες αποχρώσεις. Επίσης η προσθήκη λειοτριβημένου υλικού σε μεγάλη κλίμακα κόκκου από 0,5 mm μέχρι 10 μm σε αργιλικό μίγμα παραγωγής κεραμικών ειδών δίνει χρωματισμούς ανάλογα με την περιεκτικότητα. Διαπιστώθηκε λοιπόν εργαστηριακά ότι, η ανάμειξη του γραφίτικου σχιστόλιθου της Στεφάνης με άλλα υλικά δημιουργεί μόνιμη αλλαγή στο χρώμα αυτών.

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε κεραμική ύλη μπορεί να φτάσει μέχρι και 10% χωρίς πρόβλημα και ίσως με μεταβολές περιεκτικότητας και σε άλλα υλικά να αυξηθεί.

Διαπιστώθηκε ότι εκτός του χρωματισμού στα κεραμικά η περιεκτικότητα τους σε γραφικό υλικό δίνει καλύτερη μορφοποίηση στα παραγόμενα προϊόντα και ευκολότερη αποκόλληση από τα καλούπια διαμόρφωσης τους.

Στο κεφάλαιο 15 έγινε διερεύνηση αποδέσμευσης με χρήση μικροκυμάτων σε συνθήκες πίεσης για παρασκευή αισθητήρων. Με τη μέθοδο αυτή επετεύχθη αποδέσμευση του υλικού που δίνει τη δυνατότητα χρήσης του στους αισθητήρες.

Η αξιολόγηση της μεθόδου αυτής και η δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής εκτιμάται ότι ανοίγει ένα μεγάλο κεφάλαιο και είναι θέμα για περαιτέρω διερεύνηση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **John A. Wolff** (1984) Mineral Resources A. World Review Non Metals p.220-222
2. **S.B. Seeley and E. Emendorfer** (1963) ECT 2nd Ed Vol.4 p. 304-333
3. **G.R. Henning** "*Properties of Graphite Compounds*" Proceedings of the Second Conference on Carbon, University of Buffalo, Buffalo N.Y.1956
4. **J.H. De Boer and A.B.C. Van Doorn** "*Graphite Oxide*" Industrial Carbon Graphite, Papers Conf. London 1957 (1958) p. 304
5. **T.Tsuzuku and K.Kawamura, M.H. Saito** "*Precipitation of Intercalates to dislocations in Graphite*". Synthetic Metals, 6 (1983) p.129-134 Elsevier-Sequoia Netherland.
6. **Stewart R.F.** (1973) J. Chem Phys. 58 p. 4430-4438
7. **Stewart R.F.** (1976) Acta Cryst. A32 p. 565-574
8. **Stewart R.F** (1977) Acta Cryst. A33 p. 33-38
9. **R.Chen P. Trucano and R.F. Stewart** "*The Valence -Charge Density of Graphite*" Acta Cryst. (1977) A33 p. 823-828
10. **John E. Fisher** "*Graphite Intercalation Compounds: Electronic Properties and their correlation with Chemistry*". Physica 99B (1980) p. 383-394 North Holland.
11. **P.Pflugger, P.Oelhafen, H.U.Kunzi, R.Jeker, E.Hauser, K.P. Ackermann, M. Muller and H.J. Guntherodt** "*Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds*". Insitut fur Physic, University at Basel, CH. 4056 Basel, Switzerland Physica 99B (1980) p. 395-400 North Holland.
12. **H. Kamimura, K. Nakao, T. Ohno and T. Inoshita.** "*Electronic Structure and Properties of Alkali-Graphite Intercalation Compounds*" Physics 99B (1980) p. 401-405 North Holland.
13. **H. Suematsu, S.Tanuma and K. Higuchi,** "*Electronic properties of graphite Intercalation compounds*". Physica 99B (1980) p. 420-424 North Holland.
14. **John J. Ritsko and Eugene J. Mele,** "*The Electronic Structure of Ferric Chloride Intercalated Graphite*" Physica 99B (1980) p. 425-429 North Holland.
15. **Chuji Horie, Miyozo Maeda and Yoshio Kuramoto** "*Lattice dynamics of first-stage Alkali Metal Graphite Intercalation compounds*" Phisica 99B (1980) p. 430-434 North Holland.
16. **D.M. Hwang, M. Utlaut, M.S. Isaacson and S.A. Solin** "*Dielectric functions of Stage one potassium Intercalated graphite single crystals determined by electron spectroscopy*". Phisica 99B (1980) p. 435-440 North Holland.
17. **S.A. Solin** "*Raman and IR Studies of Graphite Intercalates*" Physica 99B (1980) 443-452 North Holand.
18. **Roy Clarke, N. Caswell S.A. Solin and P.M. Horn.** Physica 99B (1980) p. 457-462 North Holland.

19. **N.Caswell, S.A. Sollin, T.M. Hayes, S.I. Hunter.** "Variation in the classical model of Staging in graphite intercalates: Exats Results", Physica 99B (1980) p. 463-468 North Holland.
20. **S.A. Safran and D.R. Hamann,** "Coherency strains and staging in graphite Intercalation Compounds", Physica 99B (1980) p. 469-472 North Holand.
21. **P. Lagrange, M.EL. Makrini, D. Guerard and A. Herold,** "New data on the Intercalation of Metallic Alloys in graphite; case of Alkali Metal Amalgams" Physica 99B (1980) p. 473-476 North Holland.
22. **Mohamed El Makrini, Daniel Guerard, Philippe Lagrange and Albert Herold.** "Intercalation of rare earth Metals in Graphite" Physica 99B (1980) p. 481-485 North Holland.
23. **L. Christiany, H. Fuzellier, P.Langrange and A. Herold.** "Gas absorption by lamellar Compounds", Physica 99B (1980) p. 477-480 North Holland.
24. **E. Mc Rae, D. Billaud, J.F. Mareche and A. Herold.** "Basal plane resistivity of Alkali Metal Graphite Compounds", Physica 99B (1980) p. 482-493 North Holland.
25. **S. A. Safran, F.J.DI Salvo, R. C. Haddon, J. V. Waszczak and J.E.Fischer.** "Interlayer Screening and Magnetic susceptibility of graphite intercalation compounds" Physica 99B (1980) p. 494-498 North Holland.
26. **L. Pietronero, S. Strasser, H.R. Zeller and M.J. Rice.** "Theory of the electrical conductivity of acceptor intercalation compounds of graphite", Physica 99B (1980) p. 499-502 North Holland.
27. **Y. Koike, H. Suematsu, K. Higuchi and S. Tanuma.** "Superconductivity in graphite-alkali metal Intercalation Compounds" Physica 99B (1980) p. 503-508 North Holland.
28. **C. Ayache.** "Analysis of transport properties of graphite at low temperatures" Physica 99B (1980) p. 509-513 North Holland.
29. **P.Lauginie, H. Estrade, J. Conard, D. Gueraro, D.Lagrange and M. El Makrini.** "Graphite lamellar compounds E.P.R. studies". Physica 99B (1980) p. 514-520 North Holland.
30. **J. Conaro, H.E Strade, P.Lauginie, H.Fuzellier, G. Furdin and R. Vasse.** "Graphite lamellar compounds ¹³C NMR Studies" Physica 99B (1980) p.521-524 North Holland.
31. **H. Lfacchnin, M.F. Quin Ton, A.P. Legrand, F.Beguine and Rsetton** "H.NMR of Potassium-tetrahydrofuran-graphite derivatives: $KC_{24}(THF)_1$ and $KC_{24}(THF)_2$ ". Physica 99B (1980) p. 523-530 North Holland.
32. **H.Estrade, J.Conard, P.Lauginie, P.Hetjans, F.Fujara, W. Butter, G. Kiese and H. Accermann.** "Nuclear relaxation times of Li graphitides" Physica 99B (1980) p. 531-535 North Holland.
33. **S.C. Singhall.** "Electrical conductivity of cop.er/SbFs inter calated graphite composite wires". Physica 99B (1980) p. 536-540 North Holland.

34. **E. Mc Rae, A. Metrot, P. Willmann and A. Herold.** "Evolution of electrical resistivity for graphite H_2SO_4 and graphite-sulphuric oleum compounds". Physica 99B (1980) p. 541-546 North Holland.
35. **C. Ayache, E. Bonjour, R. Lagnier and J.E. Fischer.** "Specific heat of Li C₆ form 4-300 K." Physica 99B (1980) p. 547-550 North Holland.
36. **Hideki Wada and Kazuhiro Suzuki.** "Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures". Chimica et Cosmochimica Acta Vol. 47 p.697-706 Pergamon Press (1983) USA
37. "Graphite" Industrial Minerals February 1993 p. 29-45.
38. **A. Harold, J. Taylor** "Graphite": Bureau of Mines Minerals Yearbook (1984)
39. **A. Harold, J. Taylor.** "Graphite": Bureau of Mines Minerals Yearbook (1983) p. 1-11.
40. **A. Harold, J. Taylor** "Graphite" Minerals Yearbook, (1983) Vol.1.
p. 413-423
41. "Graphite genesis in high grade metamorphic roc". Nature Vol 298 15 July (1982) p. 303-304
42. **Lee Pettifer** "Natural graphite- the dawn of Eight markets" p. 19-39. Industrial Minerals September (1980) p. 19
43. **John Parry** "Zimbabwe opens its doors p. 55-59." Industrial Minerals November (1980).
44. Mineral Trade Notes Vol 76 No 3 March (1979) p. 5-
45. Mineral Trade Notes Vol 75 No 4 April (1978) p. 10-11
46. Mineral Trade Notes Vol 75 No 2 February (1978) p. 9-10
47. Mineral Trade Notes Vol 74 No 5 May (1977) p. 7
48. Mineral Trade Notes Vol 74 No 4 April (1979) p. 5
49. USBM : U.S. "Industrial minerals in 1983: Industrial Minerals April (1984) p. 63-75
50. **Gerry Clarke:** "Industrial Minerals in the U.K." Industrial Minerals November ((1984)) p. 21-47
51. Industrial Minerals April (1988) p.
52. Industrial Minerals June (1988) p. 9
53. Industrial Minerals February (1976) p. 12
54. Industrial Minerals February (1989) p. 13
55. Industrial Minerals April (1989) p. 9
56. Industrial Minerals May (1989) p. 9
57. Industrial Minerals March (1990) p. 21
58. Industrial Minerals April (1990) p. 9
59. Industrial Minerals June (1990) p. 8-9
60. Industrial Minerals July (1990) p. 8-9
61. Industrial Minerals September (1990) p. 12
62. Industrial Minerals (1990) p. 24-16
63. Mining Annual review (1984) p. 113-114

64. Mining Annual review (1985) p. 140-141
65. Mining Annual review (1986) p. 118-119
66. Mining Annual review (1987) p. 116
67. Mining Annual review (1988) p. 115-118
68. Canadian Mining Journal December (1987) p. 8
69. Canadian Mining Journal March (1989) p. 17-19
70. Annual Review Mining (1989) (London (1989) p. 99-100
71. **Πλουμής Π. & Χατζηπαναγής Ι.** 1993. Οι εμφανίσεις άμορφου γραφίτη στους σχιστολίθους της σειράς εναλλαγών στις περιοχές Πολυνέρι-Υψηλή Ράχη και Άγιος Παντελεήμονας. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
72. **Μάραντος Ι. & Κοσιάρης Γ.** 2003. Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα στο χώρο της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης. Έρευνες, αποτελέσματα και προοπτικές. Πρακτ. Ημερ. Περιφ. Ανατ. Μακεδονίας-Θράκης, Ξάνθη, 77-88.
73. **Μάραντος Ι., Κάρμης Π. & Καραντάση Σ.** 2005. Στοιχεία κοιτασματολογικής έρευνας γραφίτη περιοχής Διάσπαρτου-Θερμών, Ν. Ξάνθης. Πρακτ. 2ου Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ. Ορυκτ. Γεωχ. (Ε.Γ.Ε.), Θεσσαλονίκη, 209-217.
74. **Kelly, T.D., and Matos, G.R., comps.,** 2014, Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2016 version): U.S. Geological Survey Data Series 140, accessed at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics>
75. **A. Kh. Zil' bershteyn** "Fact of Shock metamorphism on the surface of a pinacoidal face of graphite" International Geology Rev. V.24 No 8 p. 975-978
76. **M. Ritz** "A high conductivity anomaly on the West African craton" (Mali) Journal of Geophysics p. 182-185
77. **L.A. Clark, G.H.R. Burill** "Unconformity-related uranium deposits, Athabasca area, Saskatchewan, and East Alligator Rivers area, Northern Territory, Australia". CIM Bulletin, July (1981), Vol 74,p.63-72.
78. **G. Hoschek.** "Alpine metamorphism of calcareous metasediments in the Wester Hohe Tauern, Tyrol: Mineral Equilibria in CHOS fluids" Centrib Mineral Petrol (1984) Vol 87 p. 129-137
79. **C.G. Ballhans, E. F.Stumpfl.** "Occurrence and petrological significance of graphite in the Upper Critical Zone, western Bushveld Complex, South Africa", Earth and Planetary Science Letters, 74 (1985) p. 58-68.
80. **C.B. Dissa Nayake, T.Munasinghe** "Reconstruction of the Precambrian sedimentary basin in the granulite belt of Sri Lanka" Chemical Geology, 47 (1984)/(1985) p. 221-247
81. **B.B. Bhattacharya, D.Biswas, Gautam Kar, Himadri Ghosh** "Geoelectric Exploration for graphite in the Balangir district, Orissa India" Geoexploration, 22 (1984) p. 129-143
82. **S.N. Karkhanis** "Synthesis of Abiogenic graphite under precambrian conditions" Journal of the Geological Society of India, Vol 18, No3 March (1977), pp. 97-103.
83. **A. Harold, J. Taylor** "Graphite" Mineral facts and Problems p. 383-394

84. **P. Lawson** "*Graphite*" Industrial Minerals (1977), p. 120
85. "*Graphite decision by yearend*" Industrial Minerals Febr.(1977) p. 10
86. **V.V. Slodkevich** "*Graphite paramorphs after diamond*" Internal Geology Rev. Vol 25, No 5, p. 497-514
87. "*Flake graphite prospects*" Industrial Minerals Feb. 1982 p. 9-11
88. "*Talc now graphite later*" Industrial Minerals Sept. 1981 p. 15
89. "*Graphite*" Industrial Minerals March (1983) p. 35
90. "*A new graphite deposit at Mtubatuba*" Industrial Minerals Septeber (1983) p. 11
91. "*Sri Lanka industrial nimerals*" Industrial Minerals October (1983) p. 61-66
92. **Wang. Kegin** "*A Study on the structure of graphite crystals in Nanshu Graphite deposits, Shandong Provice*" Inst. Geol.State Build Mater.Bur Beijing P.R. of China p. 106-114
93. **A. Roy** "*On the occurrence and prospect of graphite in graphite schist around Khepchishi in the central crystallines of Bhutan Himalaya*" Indian Journal of Earth Sciences Vol. 11 No2. P.134-147 (1984)
94. **M.V. Muley** "*Geological investigations of the Ful pari graphite deposit, Panchmahal district (Gujarat State) India*". Miner Wealth (76) p. 21-24 Vol 12 No1.
95. **Georges Noizet.** "*Geological character of some graphite deposits of the east coast of Madagascar*" Serr. Geol. Malagasy Tananarive, C.R. Sem Geol. Com. Nat 1, Malgache Geol.(66) p. 117-118
96. **E.I.Vulchin, O.E. Ivantsiv.** "*Genesis of Ukrainian shield graphite deposits*" Geol.Geokhim, Goryunch, Iskop. (71) p. 96-100 Vol. No 24.
97. **M. Fleischmann, P.J.Hendra & J. Robinnu** "*Xray diffraction from adsorbet iodine of graphite*" Nature Vol 288. 13 Nov. 1980 p.152-154
98. **J.W.Herath** "*Sri Lanka's mineral & National development*" Industrial Minerals March (1980) p. 133-135.
99. **Ronald D. Crozier.** "*Non metallic mineral flotation*" Industrial Minerals February (1990) p. 55-65.
100. **S.T. Hall.** "*The treatment of industrial minerals by colomn flotation*" Industrial Minerals. Processing Developments 9th Industrial Mineral International Congress, Sydney April (1990) p. 30-36.
101. **H.Zhaoyang, Y. Yantang.** "*Development and utilisation of industrial mineral in China*" 6th Industrial Mineral International Congress. Metal. Balletin. London p. H_{z-1} -H_{z-13}.
102. **Li Jierong.** "*Practice of concentration of Nanshu graphite mine in China*". Pub. CIM Montreal (1983) p. V9-1 - V9-11.
103. **V.I. Lakshmanan, J. Melnbardis, Dan Mackie.** "*Pilot plant development Studies on Mt Laurier, Canada graphite deposit*". Society of Mining Engineers of AIME Pub. (1984) Litt leton CO USA 84-361 p.. 1-14.
104. **H. Marvin Riddle, Wilfred M. Kenan,** "*Natural and synthetic graphite powders*" Industrial Minerals November 1995 p. 61-65.

105. **Chunshan Song, Harold H. Schobert**, "*Opportunities for developing speciality chemicals and advanced materials from coals*" Fuel Processing Technology, 34 (1993) p. 157-196.
106. **Darrel R. Tenney, H. Benson Dexter**, "**Advances in composites Technology**" Materials and Society Vol.9 No.2 p. 185-215 (1985).
107. **Michio Tagiri, Takanobu Oba**. "*Synthesis of graphite from bituminous coal at 0,5-2kb water pressure and 300-600° C.*" Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 78 (1983) p. 190-193.
108. **A. Madronero de la Cal**. "*Metales reforzados con fibra de graphito*" Rev. Metal. Madrid Jan-Feb (1982) Vol. 8 p. 33-43.
109. **Jack H. Ross** "*The role of precursor polymeric fibers in the utilization of carbon - graphite reinforcements*" Applied Polymer symposium No 29 (1976) p. 151-159.
110. **Lee Pettifer** "*Synthetic graphite-electrodes continue to lead*" Industrial Minerals, November (1980).
111. "*Synthetic graphite-Produces await potential recovery*" Industrial Minerals January (1977).
112. "*New Processes brighten prospects of synthetic fuels from coal*" E/MJ Operating Handbook of Mineral Processing. Canadian Institute of Mining and Metallurgy (1978) p. 338-347.
113. **Gerard P. Hand**. "*Graphite applications and developments*" Industrial Minerals March (1996) p. 69-72.
114. **Hidetake Kusamichi** "*Application of Titanium and its future technology*" Trans. Iron Steel Inst. Jpn. V.25 No 9 (1985) p. B-230.
115. **Ali Akbar Sohangpurwala, Willian T. Scannell, Anthony La Conti**, "*Modified Graphite Reference Electrodes*". Pacific Rim Trans Tech Conference 1993 Pub. ASCE N. York (1993).
116. **Alison Russell**, "*Graphite Current shortfalls in flake supply*" Industrial Minerals December (1988).
117. **Emma Chynoweth**, "*Seal of approval-Graphite foil does the Job Safely*". Process Enginnering London. Jul. (1987) Vo. 68 No. 7 p. 63-64.
118. **Leslie Parkers**, "*Spheroidal graphite iron -a winner inadequately backed*" Foundry Trade Journal February (1987) V.161 No3343 p. 117-118
119. **Dietrich Berner**, "*Non-Asbestos and Asbestos Based Cylinder Head Gaskets-Differences in the Basic Design Principles*". SAE Special Publications (1987), USA, p. 55-70.
120. **D.R. Secrist**, "*Industrial developements in Carbon fiber applications*". Symposium Notes of the Technical Association of the pulp and paper industry (1986). Atlanta USA p. 241-242.

121. **Tang Jianshe, Pu Xuefeng, Xu Hongjum, Zhang Yazhen.** *"The Prediction and control of Workpiece Burn During Grinding Process-Application of Graphite-Penetrated Wheels"*. Annals of the CIRP Vol 35/(1986) Bern p. 227-230.
122. **Otto J. Vohler,** *"Carbon and Graphite in future markets"* Erdoel and Kohle Journal December (1986) p. 561-567.
123. **Jacqui Robbins,** *"Graphite -drawing on mixed sources"* Industrial Minerals July (1984) p. 37-55.
124. *"Voest -Alpine's plasra plant"* Metal Bulletin June (1983) p. 45-49
125. *"Graphite electrodes from China"* Industrial Minerals (1983) p. 14-15
126. **Ted Dickson** *"Niagara Falls power to the minerals"* Industrial Minerals February (1983) p. 39-43.
127. **"Graphite fibre approval "** Industrial Minerals June (1982) p. 9
128. **"Airco expands graphite facilities"** Industrial Minerals February (1982) p. 17.
129. *"Sumitomo consolidates graphite fibre output"*. Industrial Minerals February (1982) p. 11-12.
130. **Martin Burg** *"The market for graphite in sports equipment"* National SAMPE Symposium and Exhibition, Azusa California (1982) p. 649-658.
131. *"Graphite fibre venture"* Industrial Minerals July (1981) p. 16.
132. *"Switzerland"* *"Lonza expansion plans"* Industrial Minerals January (1981) p. 13.
133. *"Hercules expansion plans"* Industrial Minerals April (1980) p. 15.
134. *"Sri Lanka"* *Graphite projects planned"* Industrial Minerals April (1980) p. 9.
135. *"India, Bertonite and graphite projects approved"* Industrial Minerals March (1980) p. 11.
136. *"Great Lakes Carbon expands"* Industrial Minerals December (1979) p. 18.
137. **Robert Kaiser** *"Technology assessment of automotive uses of advanced composite materials"* SAMPE (V.24) Azusa, Calif (1979) Book 2 p. 904-915.
138. *"Green light for C electrodes"* Industrial Minerals April (1979) p. 14.
139. *"USA, Carbon fibre plant projects"* Industrial Minerals March (1979) p. 16-17.
140. **Robert C. Cornell.** *"Graphite Die Casting Alloys- A. Base for New Markets"* Soc. Of Die Cast. Eng. Inc., Detroit, Mich, (1979) Papn. G-T79-071 p. 10.
141. *"India, Graphite shortage hits steel mills"*, Industrial Minerals May (1978)
142. **Edward M. Trewin** *"Graphite fibres -The expanding scope of applications in the Industrial Market"* Metall Soc. of AIME, Warrendale, Pa, (1978) p. 1462-1473.
143. *"USA, Superior graphite facility"* Industrial Minerals October (1977) p. 15
144. *"Natural graphite retains traditional markets"* Industrial Minerals October (1976) p. 18-37.
145. **Von D. Bedenig,** *"Nukleare Prozesswarme -Hydrier -und Spaltreaktionen"* Erdoel-Erdgas-Zeitschrift 91, November (1975) p. 395-401.

146. "South Africa, Richards Bay fertilisers and anodes" Industrial Minerals October (1975) p. 16.
147. **John W. Upp**, "Organic fiber cable tension members" SAMPE Natl Bus off (Vol 19) Azusa, Calif, (1974) p. 277-281.
148. **William M. Powers**. "Boron and graphite fiber market competition" SPI, 26th Annu. Tech. Conf. Reinf. Plast/compos. Div. Washigton DC. Febr. (1971) Sect. 8-G p. 1-6.
149. **USGS Minerals Yearbook** 2013, volume I, Commodity Report
150. Industrial Minerals July (1984) Prices p. 80.
151. Industrial Minerals December (1985) Prices p. 100.
152. Industrial Minerals December (1986) Prices p. 77
153. Industrial Minerals December (1987) Prices p. 102.
154. Industrial Minerals December (1988) Prices p. 82.
155. Industrial Minerals December (1989) Prices p. 74.
156. Industrial Minerals December (1990) Prices p. 78.
157. Industrial Minerals December (1991) Prices p. 62.
158. Industrial Minerals December (1992) Prices p. 66.
159. Industrial Minerals December (1993) Prices p. 54.
160. Industrial Minerals December (1994) Prices p. 52.
161. Industrial Minerals December (1995) Prices p. 88.
162. Industrial Minerals December (1996) Prices p. 106.
163. Industrial Minerals, December (2012), Prices no. 543, p. 78.
164. Industrial Minerals, September (2013), Prices no. 552, p. 85.
165. **A.Γ. Δούνα** " Η Γεωλογία της μεταξύ Μεγάρων και Ερυθρών περιοχών" Αθήνα 1971.
166. **I. Παπαγεωργάκη - I. Κουμαντάκη** "Τεχνική Πετρογραφία "" Αθήνα 1984.
167. **Γ. Κωστάκη** "Περί των συνθηκών γένεσης των ορυκτών και της πραγματικής δομής των κρυστάλλων" Αθήνα 1983.
168. **Θ. Σηηλιάδη** "Η ανάπτυξη του Μεσοζωϊκού και η τεκτονική εξέλιξη της περιοχής Μεγάρων -Δυτικής Αττικής" Αθήνα 1963.
169. **Γ. Μαρίνου** "Γεωλογία της Ελλάδος: Στρωματογραφία Τεκτονική- Μεταλλογένεσης - Ορυκτός Πλούτος" Τόμος I 1972.
170. **Link Jung** "Gruhbrib der Mineralogie und Petrographie"
171. **Milton L. Pierson** "Rigaku S/max x-ray Fluorescence Spectrometer"
Copyright @ Philips Analytical X-Ray B.V. 25/1/1996.
173. **Batch G. and Macosko** DSC "Temperature Control During Exothermal Reactions"
University of Minnesota Minneapolis Paper#93
174. **Mackenzie R. and Laye P.** "Thermal analysis" Chemistry in Britain November 1986.
- 175, **Robert C. Mackenzie** "The differential thermal investigation of clays" Chapter XVI "Carbonaceous Materials", page 412 TABLE 3 "Differential Thermal Date For Carbonaceous Materials" LONDON 1957.

176. **A. Βγενόπουλος** «Γενική ορυκτολογία» Αθήνα 1988
(α) Κεφ. «Μέθοδοι μικροσκοπικής εξέτασης» σελ. 119-120
(β) Κεφ. «Μέθοδος Braggs” sel. 136-137
177. **A. Φραγκίσκος-Σ. Κατράκης** «Εισαγωγή εις τον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων και βιομηχανικών Ορυκτών» Αθήνα 1979
(α) Κεφ. 1 «Αποδεσμεύσεις» σελ. 13-14
(β) Κεφ. 1 Προσδιορισμός βαθμού αποδεσμεύσεως» σελ. 27
(γ) Κεφ. 4 «Εισαγωγή εις τας μεθόδους εμπλουτισμού» σελ. 4
(δ) Κεφ. 4 «Εισαγωγή εις τας μεθόδους εμπλουτισμού» σελ. 99
(ε) Κεφ. 4 «Εισαγωγή εις τας μεθόδους εμπλουτισμού» σελ.93-94
(στ) Κεφ. 4 παρ.»Βασικές αρχές και περιγραφή λειτουργίας» σελ. 323 και 325
(ζ) Κεφ.4 παρ. «Το κύκλωμα της επίπλευσης» σελ. 326
(η) Κεφ. 4 παρ. «Προοδοποίηση-Αντιδραστήρια επίπλευσης» σελ. 330
(θ) Κεφ. 4 παρ. «Συλλεκτικά αντιδραστήρια-Συλλέκτες» σελ. 330
(ι) Κεφ. 4 παρ. «Μετατροποποιητικά αντιδραστήρια» σελ. 345-346
(κ) Κεφ.4 παρ. «Αφριστικά αντιδραστήρια» σελ. 358
(λ) Κεφ.4 παρ. «Επίπλευσιμότητα ορυκτών και συλλογή συλλέκτη» σελ. 343
(μ) Κεφ. 4 παρ. «Μη πολικά ορυκτά» σελ. 343.
178. **M. Pires and J. A. Solari** «Ultrafine coal beneficiation by liquid-liquid extraction « Department of Metallurgical Enginneering, Universidade Federal do Rio Grande do Sui, Porto Alegre, Brazil».
179. **Washburn, E.W.** «A note on a method of determinating the distribution of pore sizes in a porous material «Proc. Nat Acad. Sci., 7, 115 (1921).
180. **Ritter, H. L. and Drake** «Pore-Size Distribution in Porous Materials. Part I: Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore Size Distributions» Ind. Eng.Chem.Anal.. Ed., 17,782
181. **Rootare, H. M. and Prenziow, C.F.** «Surface Areas from Mercury Porosimeter Measurements» J. Phys. Chem, 17,2733-2736, (1967)
182. **Γ. Κ. Παρισάκης** «Χημεία και Τεχνολογία Τσιμέντου» Αθήνα 1990
183. **Κ. Παναγόπουλος, Δ. Καλιαμπάκος, Γ. Ραζής** «Τα πληρωτικά και οι χρήσεις τους» Ορυκτός Πλούτος 1991
184. **Μ. Μπούργος, Δ. Καλιαμπάκος** «Η παραγωγή χρωμάτων και πλαστικών προϊόντων στην Ελλάδα, ως αγορά των πληρωτικών υλικών» Ορυκτός Πλούτος 1998
185. **I. Baltog, L. Mihut, M. Baibarac, N. Preda, T. Velula, S. Lefrant,** Surface-enhanced Raman scattering, photoluminescence and viscosity studies on C-60 aggregates in N-metryl-2-pyrrolidinone, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7 (4), pp: 2165-2172, 2005.

186. **P. Carlsson, U. Bexell and M. Olsson**, Tribological performance of thin organic permanent coatings deposited on 55%Al–Zn coated steel — influence of coating composition and thickness on friction and wear, *Wear*, 251, pp: 1075-1084, 2001.
187. **M. A. Rahman**, Determination of uranium mineral phase in graphite schist rocks using fission track radiography, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation - Part D: Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 15 (1-4), pp 727-730, 1988.
188. **S.C. Barzoi and B. Guy**, Role of metamorphic strain in the cristallinity of graphite: the example of the graphitic schists from the Lotru valley (Carpathians, Romania), *Comptes Rendus Geosciences*, 334 (2), pp: 89-95, 2002.
189. **S. Vaitsi, E. Hristoforou**, Frequency and Temperature Dependence of the Dielectric Constant In BaSrTiO₃ Pellets, *IMEKO 2004, Athens, Greece*.
190. **J. Holubova, Z. Cernosek, E. Cernoskova**, The study of the glass transition by the stepscan DSC technique, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7 (5), pp: 2671-2676, 2005.