



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ :
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΕΦΡΑΣ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΕΣ
ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ
ΕΝΤΑΣΗΣ COMPTON**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ :
ΣΜΑΡΑΓΔΑ Ε. ΑΔΑΜ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :
ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΦΩΣΚΟΛΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΝΙΟΣ , 2009**

Ευχαριστίες για την ουσιαστική συμβολή τους στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας οφείλονται αρχικά στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Βασίλειο Περδικάτση, στον κ. Μιχαήλ Γαλετάκη (επίκουρο καθηγητή) και στον κ. Αντώνιο Φώσκολο (ομότιμο καθηγητή), μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής. Ευχαριστώ επίσης την κ. Χρύσα Αποστολάκη (πολιτικό μηχανικό) συνεργάτη του εργαστηρίου της Γεωχημείας για την βοήθεια της στην εκτέλεση των εργαστηριακών μετρήσεων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΛΙΓΝΙΤΕΣ-ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	10
1.1 Γενικά.....	10
1.2 Εμφάνιση και κατανομή.....	10
1.3 Τυρφοποίηση-Ενανθράκωση.....	11
1.4 Συστήματα ταξινόμησης γαιανθράκων.....	11
1.5 Κατηγορίες γαιανθράκων.....	12
1.6 Χημική σύσταση γαιανθράκων.....	13
1.7 Ειδικές δοκιμές.....	13
1.8 Χρήσεις.....	13
1.9 Δυναμικό Ελλάδας.....	15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΤΕΦΡΑ.....	17
2.1 Γενικά	17
2.2 Ταξινόμηση της ιπτάμενης τέφρας	17
2.3 Χημεία της ιπτάμενης τέφρας	18
2.4 Χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας....	18
2.5 Ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας	20
2.6 Μέθοδοι προσδιορισμού τέφρας υψηλής θερμοκρασίας	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY FLUORESCENCE).....	22
3.1 Εισαγωγή.....	22
3.2 Τι είναι οι ακτίνες-X.....	22
3.3 Τι είναι η φασματομετρία ακτίνων-X (XRF).....	22
3.4 Βασικές έννοιες της φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF).....	23
3.5 Αλληλεπίδραση των ακτίνων-X με το υλικό.....	23
3.6 Παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.....	23
3.7 Απορρόφηση και επιδράσεις εμπλουτισμού.....	24
3.8 Απορρόφηση και βάθος ανάλυσης.....	24
3.9 Σκέδαση και φαινόμενο Compton.....	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝ-X.....	27
4.1 Εισαγωγή.....	27
4.2 Γενικές έννοιες.....	27

4.3 Φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (energy dispersive spectrometer).....	27
4.4 Λυχνίες ακτίνας-X.....	29
4.5 Ανιχνευτές.....	30
4.6 Αναλυτές πολλαπλών καναλιών (Multi-Channel Analyzers).....	30
4.7 Ανιχνευτής ακτίνων-X στερεάς κατάστασης (solid state detector)...	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ

ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY FLUORESCENCE).....32

5.1 Ανάλυση φασματομετρίας ακτίνων-X.....	32
5.2 Προετοιμασία δείγματος.....	32
5.3 Μετρήσεις φασματομετρίας ακτίνων-X.....	33
5.4 Βέλτιστες συνθήκες μέτρησης.....	34
5.5 Ποιοτική και Ποσοτική ανάλυση.....	34
5.6 Μέτρηση στατιστικών και ορίων ανίχνευσης.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....39

6.1 Μετρήσεις, συσχετίσεις και δημιουργία διαγραμμάτων.....	39
6.2 Συμπεράσματα.....	58
6.3 Προτάσεις.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....59

Διεθνής βιβλιογραφία.....	59
Ελληνική βιβλιογραφία.....	59
Διευθύνσεις στο διαδίκτυο.....	59

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1 Κατεργασίες και προϊόντα λιγνίτη (Παπανικολάου, 2004).....	14
1.2 Η ελληνική παραγωγή λιγνίτη (εκατομμύρια τόνοι) τα έτη 1994 έως 2007 (http://www.dei.gr/ECPage.aspx?id=2610&nt=101&lang=1).....	16
1.3 Ποσοστιαία κατανομή των Ελληνικών αποθεμάτων λιγνίτη. (Πηγή: http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm).....	16
3.1 Γραφική παράσταση του $1/\mu$ σε σχέση με την ένταση του Compton Peak.....	26
4.1 Φασματομέτρο ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας.....	28
4.2 Φασματομέτρο ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας τύπου S2 RANGER.....	28
4.3 Βασικός σχεδιασμός μιας λυχνίας ακτίνων-Χ.....	29
4.4 Ένας αναλυτής πολλαπλών καναλιών δημιουργεί ένα ιστόγραμμα της ενέργειας των φωτονίων που ανιχνεύτηκαν.....	30
4.5 Βασικός σχεδιασμός ενός ανιχνευτή ακτίνων-Χ στερεάς κατάστασης.....	31
4.6 Αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή στερεάς κατάστασης Si(Li).....	31
5.1 Χαρακτηριστικό φάσμα πλαγιοκλάστου ($\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$).....	33
5.2 Γραφική παράσταση του $1/\mu$ σε σχέση με την ένταση του Compton Peak.....	36
5.3 Αριθμός των καταμετρημένων σταγόνων ανά δευτερόλεπτο.....	37
6.1 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το SiO_2	40
6.2 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το Al_2O_3	41
6.3 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το CaCO_3	42
6.4 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το CaSO_4	43
6.5 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το Fe_2O_3	43
6.6 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το MgO	44
6.7 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το KCl	45
6.8 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το SiO_2	45
6.9 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το Al_2O_3	46
6.10 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το CaCO_3	47
6.11 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το CaSO_4	48
6.12 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το Fe_2O_3	48
6.13 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το MgO	49
6.14 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το KCl	50
6.15 Γραφική παράσταση της τέφρας επί τις % σε σχέση με την ένταση I Compton.....	50
6.16 Γραφική παράσταση της τέφρας επί τις % σε σχέση με την ένταση I Compton / ένταση Pd Ka.....	51
6.17 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με την ένταση I Compton.....	54
6.18 Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με την ένταση Pd Compton.....	55
6.19 Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μ των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με την ένταση I Compton.....	56
6.20 Γραφική παράσταση της τέφρας (ash) επί τις % των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με το συντελεστή απορρόφησης μ	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.1 Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών των γαιανθράκων (Παπανικολάου, 2004).....	13
1.2 Η ελληνική παραγωγή λιγνίτη (Παπανικολάου, 2004)	15
2.1 Χημικές απαιτήσεις για την ταξινόμηση της ιπτάμενης τέφρας.....	17
2.2 Μέση σύσταση μιας ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας F.....	19
2.3 Μέση σύσταση μιας ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας C.....	20
3.1 Ενέργειες και μήκη κύματος ακτινών-χ μεταξύ ακτινών-γ και άκρους ιώδους φωτός.....	22
6.1 Σύσταση του αρχικού δείγματος αναφοράς	38
6.2 Στοιχεία και οι περιεκτικότητές τους που τελικά αποτέλεσαν το δείγμα (A standard).....	38
6.3 Συγκεντρώσεις των στοιχείων που λήφθηκαν με μεγάλη ακρίβεια.....	39
6.4 Περιεκτικότητες των στοιχείων στα τέσσερα δείγματα 40% A std, 30% A std, 20% A std και 10% A std.....	39
6.5 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και συντελεστής 1/μ στα τέσσερα νέα δείγματα K, L, M, N.....	40
6.6 Ποσοστά τέφρας επί τις % και συντελεστές απορρόφησης μάζας μ στα δείγματα K, L, M, N.....	40
6.7 Ποσοστά τέφρας επί τις % και συντελεστές 1/μ στα δείγματα K, L, M, N.....	41
6.8 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του SiO ₂ στα δείγματα K, L, M, N.....	42
6.9 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του Al ₂ O ₃ στα δείγματα K, L, M, N.....	42
6.10 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του CaCO ₃ στα δείγματα K, L, M, N.....	43
6.11 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του CaSO ₄ στα δείγματα K, L, M, N.....	44
6.12 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του Fe ₂ O ₃ στα δείγματα K, L, M, N.....	44
6.13 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του MgO στα δείγματα K, L, M, N.....	45
6.14 Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του KCl στα δείγματα K, L, M, N.....	46
6.15 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του SiO ₂ στα δείγματα K, L, M, N.....	47
6.16 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του Al ₂ O ₃ στα δείγματα K, L, M, N.....	47
6.17 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του CaCO ₃ στα δείγματα K, L, M, N.....	48
6.18 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του CaSO ₄ στα δείγματα K, L, M, N.....	49
6.19 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του Fe ₂ O ₃ στα δείγματα K, L, M, N.....	49
6.20 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του MgO στα δείγματα K, L, M, N.....	50
6.21 Συντελεστής 1/μ και ποσοστό επί τις % του KCl στα δείγματα K, L, M, N.....	51
6.22 Εντάσεις και ενέργειες των δειγμάτων K, L, M, N και των άγνωστων δειγμάτων Bunker 2, Bunker 3, Στρ.Λιγνίτη 1, Bunker 4, Στρ.Λιγνίτη 4.....	52
6.23 Συνέχεια του πίνακα 6.22.....	53
6.24 Υπολογισμός των Εντάσεων Pd Kα και Pd Kα Compton.....	53
6.25 Ποσοστά τέφρας επί τις % και εντάσεις I Compton σε όλα τα δείγματα.....	54
6.26 Συντελεστές απορρόφησης μάζας μ και εντάσεις I Compton στα δείγματα K, L, M, N.....	55
6.27 Συντελεστές 1/μ και εντάσεις I Compton στα δείγματα K, L, M, N.....	56
6.28 Ποσοτική ορυκτολογική σύσταση του ανόργανου υλικού των δειγμάτων λιγνιτών. Τα ποσοστά των ορυκτών αναφέρονται σε τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας εκτός των τριών τελευταίων που αναφέρονται σε τέφρα υψηλής θερμοκρασίας.....	57

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού τέφρας σε δείγματα λιγνιτών με άγνωστες συγκεντρώσεις με μέτρηση του φαινομένου Compton με φασματόμετρο ακτίνων-X.

Η εργασία στοχεύει στον εύκολο και γρήγορο προσδιορισμό της τέφρας, δηλαδή της ανόργανης ύλης που υπάρχει στους λιγνίτες δίχως την καύση τους που γίνεται συνήθως.

Το δείγμα λιγνίτη μετά το βομβαρδισμό του με ακτίνες-X, που γίνεται με το φασματόμετρο ακτίνων-X, εκπέμπει χαρακτηριστικές ακτίνες-X των χημικών στοιχείων της ανόργανης ύλης με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 11 (Na). Ταυτόχρονα με τις χαρακτηριστικές αιχμές (peak) των ακτίνων-X και τα χημικά στοιχεία του δείγματος εμφανίζεται και η αιχμή Compton (Compton Peak) της λυχνίας ακτίνων-X του φασματόμετρου που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι λυχνία ακτίνων-X παλλαδίου (Pd).

Η ένταση του Compton Peak είναι αντιστρόφως ανάλογη του συντελεστή απορρόφησης μάζας του δείγματος. Ο συντελεστής απορρόφησης μάζας του δείγματος είναι συνάρτηση της ποσοτικής σύστασης και της ποιοτικής χημικής σύστασης του δείγματος. Εκμεταλλευόμενοι την ιδιότητα αυτή του φαινομένου Compton, γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού του ποσοστού τέφρας των λιγνιτών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Σύσταση λιγνιτών

Οι λιγνίτες ανήκουν στους γαιάνθρακες με σχετικά μικρό βαθμό ενανθράκωσης και η ποιότητά τους ποικίλει από κοίτασμα σε κοίτασμα. Έχουν πυκνότητα 1,1-1,3 gr/cm³ και υγρασία 10-50%. Αποτελούνται από ολικό άνθρακα επί ξηρού 65-75% αλλά και από ανόργανη ύλη. Επίσης διακρίνονται στους μαλακούς (γαιώδεις) οι οποίοι είναι φυλλώδεις, λεπτοστρωματώδεις και σπάνια συμπαγείς και στους σκληρούς (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς) οι οποίοι είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρείται σε αυτούς κάποια στρώση (Παπανικολάου, 2004).

2. Τέφρα

Τέφρα ονομάζεται το καλά διαχωρισμένο μη καύσιμο υπόλειμμα του γαιάνθρακα. Ουσιαστικά είναι το ανόργανο υλικό που υπάρχει στο γαιάνθρακα και το οποίο υλικό παραμένει μετά την καύση του γαιάνθρακα. Η κατάταξη της τέφρας γίνεται με βάση τη χημική της σύσταση όπως αναλύεται παρακάτω. Στην παρούσα εργασία η τέφρα ήταν τάξεως C λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε ασβέστιο (Ferguson, 1999).

3. Τρόποι προσδιορισμού της τέφρας

Η τέφρα των λιγνιτών μπορεί να προσδιοριστεί με δύο τρόπους :

- Με καύση του λιγνίτη σε φούρνο του εργαστηρίου στους 850-900°C με σκοπό τη μέτρηση του βάρους του υπολείμματος (τέφρα), το οποίο στη συνέχεια εκφράζεται σαν ποσοστό % του αρχικού δείγματος λιγνίτη. Η διαδικασία αυτή όμως είναι αρκετά χρονοβόρα.
- Με μεθόδους ακτίνων-X, όπως μέτρηση του φαινομένου Compton με φασματομετρία ακτίνων-X. Σε αυτή τη μέθοδο μετράται η ένταση του Compton Peak σε δείγματα λιγνίτη και προσδιορίζεται η τέφρα του λιγνίτη από καμπύλες αναφοράς με γνωστό ποσοστό τέφρας και με γνωστό το συντελεστή απορρόφησης μάζας (μ) και την ένταση του Compton Peak.

4. Ανόργανη ύλη

Το ποσοστό και το είδος της ανόργανης ύλης καθορίζει το συντελεστή απορρόφησης μάζας (μ) του λιγνίτη. Μεγάλα ποσοστά ανόργανης ύλης, δηλαδή τέφρας, υποδεικνύουν μεγάλους συντελεστές απορρόφησης μάζας ενώ μικρά ποσοστά ανόργανης ύλης υποδεικνύουν μικρούς συντελεστές απορρόφησης μάζας. Σε δείγματα με ίδιο ποσοστό τέφρας, ο συνολικός συντελεστής μάζας εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων του δείγματος. Παραδείγματος χάριν ίδιο ποσοστό τέφρας με ασβεστίτη στην μία περίπτωση και χαλαζία στην άλλη περίπτωση, το δείγμα με ασβεστίτη θα έχει μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης, επειδή ο συντελεστής απορρόφησης μ για την ακτινοβολία X του Ca είναι μεγαλύτερος του αντίστοιχου του Si.

Η ένταση του Compton Peak είναι συνάρτηση του συντελεστή απορρόφησης μάζας (μ) του δείγματος και παρατηρείται ότι με την αύξηση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μειώνεται και η ένταση του Compton Peak. Επίσης ο συντελεστής απορρόφησης μάζας είναι συνάρτηση της χημικής σύστασης του δείγματος.

5. Σημασία ποσοστού τέφρας στην ποιότητα και καύση του λιγνίτη

Προσδιορίζοντας την τέφρα μπορεί να χαρακτηριστεί και η ποιότητα του λιγνίτη, δεδομένου ότι η ποιότητα του λιγνίτη είναι συνάρτηση της τέφρας. Έτσι, όταν παρατηρείται μικρό ποσοστό τέφρας, η θερμαντική ικανότητα του λιγνίτη είναι μεγάλη άρα και η ποιότητά του καλύτερη. Ενώ αντίθετα μεγάλα ποσοστά τέφρας υποδεικνύουν κατώτερης ποιότητας λιγνίτες.

6. Στόχος της εργασίας

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού της τέφρας στους λιγνίτες με μέτρηση του φαινομένου Compton με φασματομέτρο ακτίνων-X.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΛΙΓΝΙΤΕΣ-ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

1.1 Γενικά

Ο όρος γαιάνθρακες αναφέρεται σε έναν μεγάλο αριθμό στερεών οργανικών ορυκτών με πολύ διαφορετική σύσταση και ιδιότητες. Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές άνθρακα στον κόσμο και βασική πηγή ενέργειας. Απαντούν σε στρωματοειδείς αποθέσεις, συχνά σε μεγάλα βάθη και έχουν χρώμα μαύρο ή γενικά σκούρο. Οι γαιάνθρακες είναι προϊόντα μερικής αποσύνθεσης ενταφιασμένης βλάστησης κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αρχική φυτική ύλη συσσωρεύεται και αποτίθεται σε ιζηματογενείς λεκάνες, όπου με την επίδραση βραδέων βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών μετατρέπεται σταδιακά σε γαιάνθρακα. Η μετατροπή της και ο εμπλουτισμός της σε άνθρακα ονομάζεται ενανθράκωση. Στο μικροσκόπιο έχουν παρατηρηθεί τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (Ο.Δ.Π.Σ.), γνωστά και ως ‘maceral’, που συνθέτουν τους γαιάνθρακες και δεν είναι άλλα από τμήματα φυτών (ρίζες, ιστοί, σπόροι κ.α.).

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται με βάση το περιβάλλον που σχηματίζονται σε χουμικούς και σαπροπηλικούς. Οι χουμικοί άνθρακες σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και είναι στρωματοποιημένοι. Διέρχονται από το στάδιο της τυρφοποίησης των φυτών στους χώρους που αναπτύχθηκαν και το κύριο οργανικό συστατικό τους είναι ένα στιλπνό υλικό, ορατό με γυμνό μάτι, που έχει χρώμα καφέ ως μαύρο και προέρχεται από την χουμοποίηση των ξυλωδών ιστών. Στους γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης το υλικό αυτό ονομάζεται χουμινίτης, ενώ στους υψηλότερου βαθμού βιτουμενούχους λιθάνθρακες και τον ανθρακίτη ονομάζεται βιτρινίτης. Οι σαπροπηλικοί άνθρακες είναι σπανιότεροι, δεν είναι στρωματοποιημένοι και σχηματίζονται από λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήρεμο περιβάλλον ρηχών υδάτων ελλείψει οξυγόνου (θαλάσσιο περιβάλλον κοντά σε ακτές, κλειστές λίμνες, λιμνοθάλασσες, μικρά έλη). Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης, ακολουθούν ωστόσο τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές. Περιέχουν αλλόχθονο οργανικό υλικό που μεταφέρεται μέχρι την ιζηματογενή λεκάνη. Διακρίνονται μακροσκοπικά σε δύο κατηγορίες, τους ‘boghead coals’ (υψηλά ποσοστά υπολειμμάτων φυκιών) και τους ‘cannel coals’ (συμπαγείς με υψηλή περιεκτικότητα σε σπόρους) (Παπανικολάου, 2004).

1.2 Εμφάνιση και κατανομή

Στη γεωλογική ιστορία είναι γνωστές δύο μεγάλες περίοδοι σχηματισμού γαιανθράκων. Η παλαιότερη διήρκησε από το Κατώτερο Λιθανθρακοφόρο μέχρι το Πέρμιο (πριν από 345 μέχρι 225 εκατομμύρια χρόνια). Κατά την περίοδο αυτή σχηματίστηκαν οι μεγάλες αποθέσεις γαιανθράκων στη Βόρεια Αμερική και Ευρώπη. Τα πετρώματα του Λιθανθρακοφόρου σχηματίστηκαν σε μία ευρεία ζώνη, κύρια στο Βόρειο Ημισφαίριο. Το συνολικό πάχος αυτών των σχηματισμών είναι τεράστιο και πρέπει να υπερβαίνει τα 4.300 μέτρα στη διάρκεια του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Είναι πολύ πιθανό ότι στη διάρκεια αυτής της περιόδου υπήρχαν μεγάλες ελώδεις εκτάσεις που βυθίστηκαν σιγά-σιγά κάτω από την επιφάνεια της γης. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας μεγάλης βυθισμένης περιοχής είναι το ανατολικό τμήμα των Η.Π.Α., όπου γίνεται εκμετάλλευση γαιανθράκων στην περιοχή του Πίτσμπουργκ. Εξαιτίας γεωλογικών μετατοπίσεων, σε πολλά μέρη έχουν εξαφανιστεί τα πολύ πλούσια στρώματα γαιανθράκων του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Ο συνολικός όγκος των αποθέσεων των γαιανθράκων δεν ξεπερνά το 2% όλων των ιζημάτων του

Λιθανθρακοφόρου, δηλαδή οι γαιάνθρακες είναι σπάνιοι ακόμη και μέσα στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου. Η δεύτερη περίοδος σχηματισμού γαιανθράκων, ποιοτικά λιγότερο σημαντική από το Λιθανθρακοφόρο, άρχισε στο Ανώτερο Κρητιδικό (πριν από 70 εκατομμύρια χρόνια) και έφτασε στο μέγιστό του στη διάρκεια του Τριτογενούς (πριν από 2,5-65 εκατομμύρια χρόνια). Οι λιγνίτες και οι γαιάνθρακες ανήκουν σχεδόν όλοι σε αυτήν την περίοδο. Στο δυτικό τμήμα της Βόρειας Αμερικής υπάρχουν τεράστια γαιανθρακοφόρα πεδία που σχηματίστηκαν κατά το Κρητιδικό και εκτείνονται από την Γιούτα μέχρι μέσα στην Αλάσκα. Στην Ευρώπη λιγνιτοφόρα πεδία αναπτύχθηκαν στη Νότια Γαλλία και την Κεντρική Ευρώπη στη διάρκεια του Ανώτερου Κρητιδικού και του Κατώτερου Τριτογενούς. Η πλειονότητα των λιγνιτικών σχηματισμών, καθώς και οι Τριτογενούς γαιάνθρακες της Ιαπωνίας, Ινδονησίας και Παταγονίας, σχηματίστηκαν κατά το Μειόκαινο (πριν από 7-26 εκατομμύρια χρόνια) (Παπανικολάου, 2004).

1.3 Τυρφοποίηση-Ενανθράκωση

Η εξέλιξη των κοιτασμάτων των ορυκτών καυσίμων μέσα στις λεκάνες ιζηματογένεσης διακρίνει τους γαιάνθρακες ανάλογα με το βαθμό ενανθράκωσης (rank) ως εξής :

Τύρφη→Λιγνίτες→Λιθάνθρακες→Ανθρακίτης→Γραφίτης

Η διαδικασία της τυρφοποίησης είναι καθαρά βιοχημική και αποτελείται από τα εξής δύο στάδια (Kurbator, 1963) :

- το πρώτο στάδιο χαρακτηρίζεται από γρήγορη οξείδωση στην επιφάνεια ή αμέσως κάτω από αυτήν και
- το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές κάτω από αναγωγικές συνθήκες.

Η ενανθράκωση (coalification ή carbonification) είναι μία συνεχής διαδικασία η οποία ακολουθεί την τυρφοποίηση και είναι κατά βάθος γεωχημική. Περιλαμβάνει δε ένα σύνολο φυσικοχημικών αλλαγών που οδηγούν στον σχηματισμό γαιανθράκων διαφόρων βαθμών (rank). Οι παράγοντες που ελέγχουν την μετατροπή της τύρφης σε ανθρακίτη εξακολουθούν να είναι οι ίδιοι, ωστόσο τον πρώτο λόγο έχουν πλέον η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας των γαιανθράκων σε νερό και πτητικά συστατικά, η αύξηση της πυκνότητας, η ελάττωση του πορώδους τους, η αύξηση της θερμαντικής τους ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης και η αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη που περιέχουν. Κατά την ωρίμανση οι γαιάνθρακες συμπυκνώνονται, πολυμερίζονται, αρωματοποιούνται και χάνουν δραστικές ομάδες που περιέχουν O, S και N και συνδέονται με τη μοριακή δομή τους. Το καθαρό αποτέλεσμα όλων των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα (Παπανικολάου, 2004).

1.4 Συστήματα ταξινόμησης γαιανθράκων

Οι γαιάνθρακες είναι ιζήματα με ιδιόμορφη σύσταση (οργανικά συστατικά ‘maceral’ και ανόργανη ύλη) που διαφοροποιούνται ανάλογα με το περιβάλλον εναπόθεσης και τις φυσικοχημικές διεργασίες που υφίστανται στο πέραςμα του χρόνου. Ο καθορισμός του σταδίου ενανθράκωσής τους απαιτεί ακριβή γνώση των διεργασιών αυτών και των μεταβολών που αυτές προκαλούν. Για παράδειγμα, η ταξινόμησή τους μόνο με βάση το λόγο πτητικών συστατικών προς το μόνιμο άνθρακα δεν μπορεί να εφαρμοστεί για ολόκληρη τη σειρά των γαιανθράκων επειδή η διαδικασία της ενανθράκωσης δεν είναι σταθερή και ομοιόμορφη. Για αυτόν τον λόγο πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περισσότερες από μία παραμέτρους όπως η ανακλαστικότητα, η

θερμαντική ικανότητα και άλλες. Ο συνδυασμός τους μπορεί να δώσει την πλέον αξιόπιστη σειρά ταξινόμησης (Παπανικολάου, 2004).

1.5 Κατηγορίες γαιανθράκων

Όπως αναφέρθηκε η ωρίμανση των γαιανθράκων τους διακρίνει σε τέσσερις κύριες κατηγορίες : τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας και ανθρακίτης.

- **Τύρφη.** Η τύρφη είναι ο νεότερος σε ηλικία γαιάνθρακας και κατά συνέπεια εκείνος με τον χαμηλότερο βαθμό ενανθράκωσης που απαντάται στη φύση. Είναι προϊόν αποσύνθεσης των φυτών και ο σχηματισμός της τοποθετείται στο Τεταρτογενές. Συναντάται σε ευνοϊκά για την ανάπτυξη βλάστησης κλίματα και όπου υπάρχουν λιμνάζοντα νερά. Λόγω του υψηλού πορώδους έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας που υπερβαίνει το 90%. Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση σχηματισμού της, οι τυρφώνες διακρίνονται σε : 1) τυρφώνες παραλίμνιους, έλους ή βάλτου, 2) τυρφώνες παράκτιους, 3) τυρφώνες δέλτα ποταμών και 4) τυρφώνες λιμνοθάλασσας ή κλειστών θαλασσίων κόλπων και άλλα. Στην Ελλάδα απαντούν κατά κανόνα τύρφεις λιμνοτελματικού τύπου. Το Ι.Γ.Μ.Ε. έχει εντοπίσει σημαντικά κοιτάσματα τύρφης στους Φιλίππους Καβάλας, στην Έδεσσα, στην Πρέβεζα, στη λίμνη Χειματίτιδας Πτολεμαΐδας και τον Πύργο.
- **Λιγνίτης.** Οι λιγνίτες ανήκουν στους γαιάνθρακες με μικρό σχετικά βαθμό ενανθράκωσης. Στον όρο αυτό δεν αποδίδονται πάντα από όλους τους επιστήμονες οι ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ίδιοι οι λιγνίτες εξάλλου ποικίλουν από κοιτάσμα σε κοιτάσμα και οι ποιοτικές αποκλίσεις θεωρούνται φυσιολογικές ακόμα και μέσα στο ίδιο το κοιτάσμα. Οι λιγνίτες διακρίνονται στους μαλακούς (γαιώδεις) και στους σκληρούς (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι μεν πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα στον αέρα, είναι λεπτοστρωματώδεις, μαλακοί, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη ύλη (χαλαζιάς, ασβεστίτης, γύψος, άστριοι, μαρμαρυγίας κ.α.). Οι σκληροί λιγνίτες είναι χρώματος καφέ μέχρι μαύρο, είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρούνται σε αυτούς φυτικά υπολείμματα ή κάποια στρώση. Στην Ελλάδα υπάρχουν σημαντικότερα αποθέματα ενός άλλου τύπου λιγνίτη γνωστού ως ξυλώδης τύπος ή ξυλίτης. Ο ξυλώδης τύπος αποτελείται κατά πλειοψηφία από συστατικά δέντρων (κορμοί, κλαδιά, ρίζες, φύλλα) και καμιά φορά φέρει ποσότητες ανόργανης ύλης. Ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του χρησιμοποιείται πριόνι. Τα λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδος εντοπίζονται στη Μεγαλούπολη, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα, Κομνηνά, Κοζάνη, Δράμα, Ελασσόνα.
- **Λιθάνθρακες.** Οι λιθάνθρακες ανήκουν στους γαιάνθρακες με υψηλό βαθμό ενανθράκωσης. Είναι σημαντικοί σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε άνθρακα, της μεγάλης θερμαντικής ικανότητας και του όγκου των αποθεμάτων που υπολογίζονται σε πολλά δισεκατομμύρια τόνους. Απαντώνται στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου και του Περμίου. Στην Ελλάδα υπάρχουν μικρές εμφανίσεις φακοειδών στρωμάτων λιθάνθρακα που δεν αξιολογούνται ως κοιτάσματα (Χίος, Μονεμβασία Λακωνίας και Κεντρική Εύβοια). Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά και τη θερμαντική τους ικανότητα διακρίνονται σε φλογάνθρακες, αεριοφλογάνθρακες, αεριάνθρακες (Γερμανική ορολογία), ενώ κατά την Αμερικάνικη ορολογία σε βιτουμενιούχους γαιάνθρακες υψηλής, μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά και ημιανθρακίτης.
- **Ανθρακίτης.** Οι ανθρακίτες σχηματίζονται κατά το τελευταίο στάδιο της ενανθράκωσης και έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε άνθρακα (περίπου 90-

95%) μετά το γραφίτη και το διαμάντι. Μοιάζουν με τους λιθάνθρακες και δύσκολα διαχωρίζονται μακροσκοπικά από αυτούς. Στον πίνακα που ακολουθεί σημειώνονται διάφορες παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών γαιανθράκων (Παπανικολάου, 2004).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 : Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών των γαιανθράκων (Παπανικολάου, 2004).

Κατηγορία	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Ολικός C (επί ξηρού) %	Υγρασία %	A.Θ.Ι kcal/kg (επί ξηρού)
Τύρφη	1	55-65	65-90	3000-5000
Λιγνίτης	1,1-1,3	65-75	10-50	4000-6000
Λιθάνθρακας	1,2-1,5	75-90	2-7	6000-8000
Ανθρακίτης	1,4-1,7	90-95	1-2	>8000

1.6 Χημική σύσταση γαιανθράκων

Οι διάφοροι αναλυτικοί προσδιορισμοί έχουν σαν στόχο αφενός την προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση και αφετέρου την στοιχειακή. Στην προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση γαιανθράκων περιλαμβάνονται οι προσδιορισμοί του ποσοστού υγρασίας, πτητικών, τέφρας και μόνιμου άνθρακα ενός δείγματος. Στην στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται τα κατεξοχήν χημικά συστατικά των γαιανθράκων, δηλαδή η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο (Παπανικολάου, 2004).

1.7 Ειδικές δοκιμές

Στις ειδικές δοκιμές των γαιανθράκων περιλαμβάνονται οι εξής προσδιορισμοί :

- Θερμογόνος δύναμη
- Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης, δείκτης συσσωμάτωσης
- Ορυκτολογική σύσταση (αργιλοπυριτικά-ανθρακικά-θειικά ορυκτά, σουλφίδια)
- Πυκνότητα, πορώδες
- Ειδική επιφάνεια
- Μικροσκληρότητα
- Διαμαγνητική επιδεκτικότητα
- Δηλεκτρική σταθερά (Παπανικολάου, 2004)

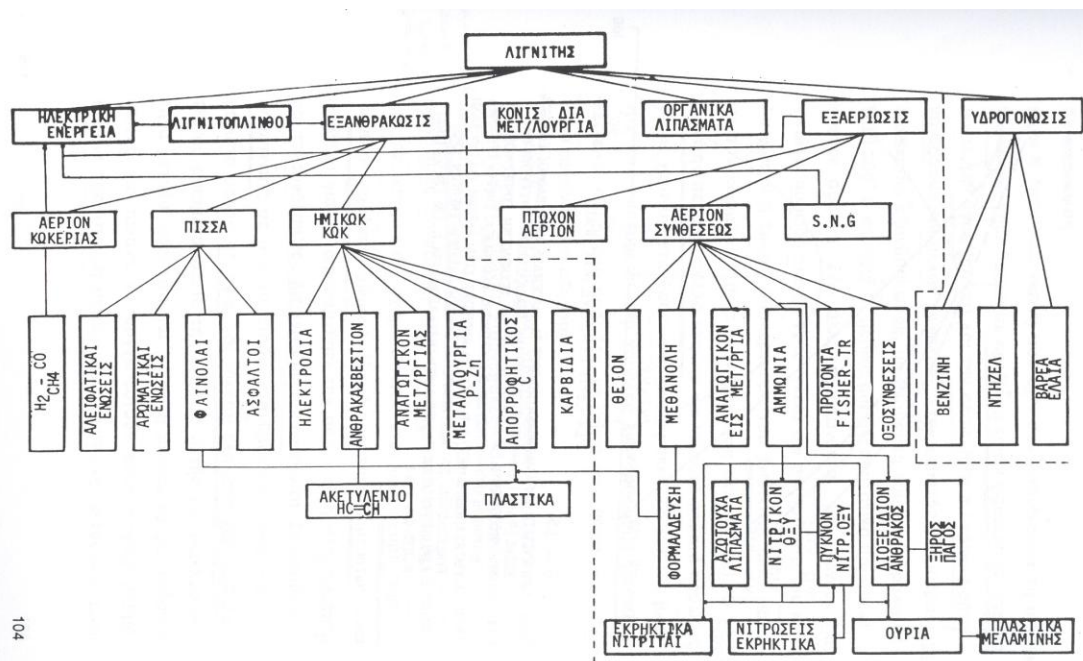
1.8 Χρήσεις

Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες :

- Αεριοποίηση
- Υγροποίηση
- Απανθράκωση

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι τεχνολογικές εφαρμογές του λιγνίτη.

ΣΧΗΜΑ 1.1 : Κατεργασίες και προϊόντα λιγνίτη
(Παπανικολάου, 2004).

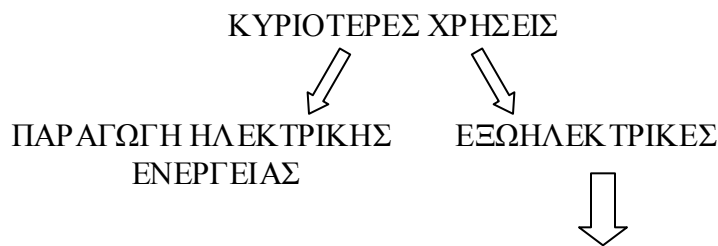


Οι παραπάνω διεργασίες δίνουν διάφορα χρήσιμα προϊόντα όπως αρωματικό αργό, πετρέλαιο, κωκ, μείγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα, μείγμα αέριων υδρογονανθράκων και μπρικέττες. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στις εξωηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων, έναν όρο που περιλαμβάνει πλείστες εφαρμογές.

Ως γνωστό, μία από τις πιο κοινές και διαδεδομένες χρήσεις των γαιανθράκων, ιδιαίτερα στην Ελλάδα, είναι η καύση τους στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς της χώρας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αυτούς τους σταθμούς καταλήγουν οι ‘υψηλής αξίας’ λιγνίτες που πληρούν τις ελάχιστες απαιτούμενες προδιαγραφές, δηλαδή μία ικανοποιητική θερμαντική ικανότητα (θερμογόνο δύναμη) και μία μικρή περιεκτικότητα σε ανόργανα ορυκτά (τέφρα).

Τι γίνεται όμως με τους ‘χαμηλής αξίας’ λιγνίτες που κρίνονται ως ακατάλληλοι για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος; Την απάντηση σε αυτό το ερώτημα έρχεται να δώσει ο όρος εξωηλεκτρικές χρήσεις. Μάλιστα, όπως εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς, οι εξωηλεκτρικές εφαρμογές των γαιανθράκων διαδραματίζουν τελικά έναν πολύ σπουδαίο ρόλο στη σύγχρονη πραγματικότητα. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς το μερίδιό τους στην προστασία του περιβάλλοντος (παραγωγή φίλτρων ενεργού άνθρακα, καθαρισμός υδάτων κ.λπ.) και όχι μόνο. Έτσι λοιπόν, ακόμα κι εκείνοι οι λιγνίτες που χαρακτηρίζονται από μικρή θερμογόνο δύναμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο και να καταταχθούν τελικά στο ίδιο επίπεδο με τους θεωρητικά ‘καλύτερους’ λιγνίτες (Παπανικολάου, 2004).

Ακολουθεί σχηματική παράσταση των κυριότερων εφαρμογών των γαιανθράκων και μία μικρή αναφορά των εξωηλεκτρικών τους χρήσεων.



- Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και τους θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο, συλλίπασμα)
- Καύσιμα (υγροί και αέριοι υδρογονάνθρακες)
- Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
- Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
- Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων
- Φαρμακοβιομηχανία
- Προσρόφιση τοξικών αερίων / μετάλλων
- Βιολογικοί καθαρισμοί
- Πολλοί γεωτρήσεων
- Εδαφοβελτιωτικά (Παπανικολάου, 2004)

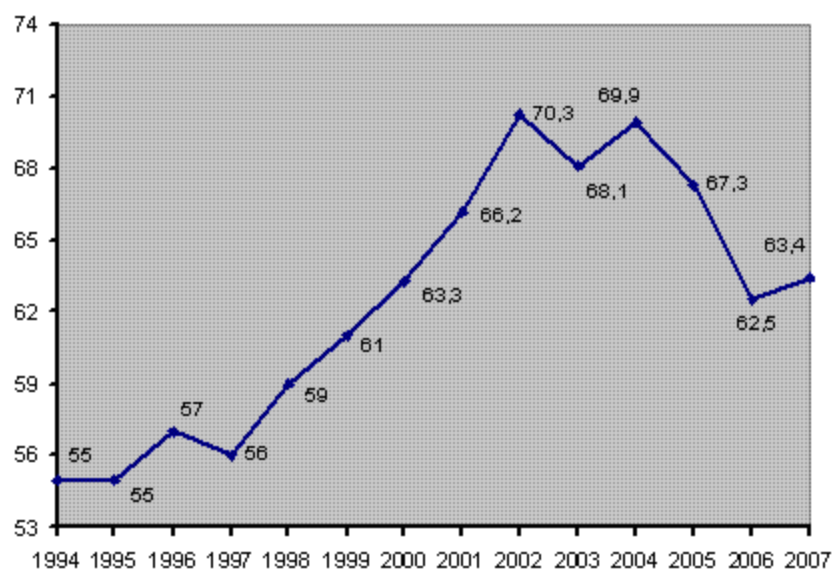
1.9 Δυναμικό Ελλάδας

Μέχρι το έτος 2000 ο λιγνίτης κάλυπτε το 69.2% της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Ελλάδος, όταν το φυσικό αέριο κάλυπτε το 12.5%, το πετρέλαιο το 9.2% και το νερό το υπόλοιπο 9.1% των ενεργειακών αναγκών της χώρας. Μέχρι το 2003, είχε προβλεφτεί ότι 3.842 εκατομμύρια τόνοι εκμεταλλεύσιμου λιγνίτη θα επαρκούσαν για την κάλυψη του 70% των ενεργειακών αναγκών, αφήνοντας τουλάχιστον απόθεμα 1.500 εκατομμυρίων τόνων. Συγκεκριμένα το Ι.Γ.Μ.Ε. έχει προσδιορίσει 6,7 δισεκατομμύρια τόνους λιγνίτη γεωλογικά επιβεβαιωμένων αποθεμάτων, εκ των οποίων οι 3,85 δισεκατομμύρια τόνοι είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμοι, οι 1,6 δισεκατομμύρια τόνοι αποτελούν τα δυνατά αποθέματα και οι 2,3 δισεκατομμύρια τόνοι είναι πιθανά αποθέματα. Σε αυτά πρέπει να προστεθούν και 4,3 δισεκατομμύρια m³ τύρφης στους Φιλίππους της Ανατολικής Μακεδονίας, οι οποίοι ισοδυναμούν με 1,7 δισεκατομμύρια τόνους λιγνίτη τύπου Πτολεμαΐδας. Στον πίνακα 1.2 και στο σχετικό διάγραμμα 1.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε την εξέλιξη της ελληνικής παραγωγής λιγνίτη τα τελευταία 120 χρόνια. Στο σχήμα 1.3 δίνεται η κατανομή των ελληνικών αποθεμάτων λιγνίτη ανά γεωγραφική περιοχή.

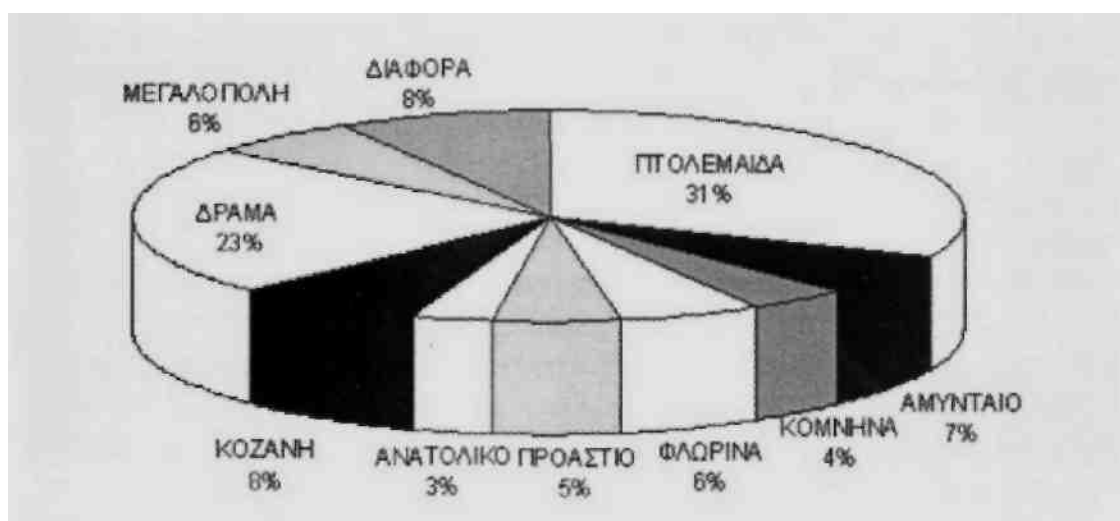
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 : Η ελληνική παραγωγή λιγνίτη τα έτη 1896 έως 1991
(Παπανικολάου, 2004).

Έτος	Παραγωγή λιγνίτη (tn)
1896	14.000
1914	20.000
1930	129.600
1950	163.000
1975	18.000.000
1991	50.600.000

Σχήμα 1.2 : Η ελληνική παραγωγή λιγνίτη (εκατομμύρια τόνοι) τα έτη 1994 έως 2007 (<http://www.dei.gr/ECPage.aspx?id=2610&nt=101&lang=1>).



ΣΧΗΜΑ 1.3 : Ποσοστιαία κατανομή των Ελληνικών αποθεμάτων λιγνίτη.
(Πηγή: <http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

2.1 Γενικά

Τέφρα ονομάζουμε το ανόργανο υπόλειμμα, το οποίο παραμένει όταν καίγεται ο γαιάνθρακας. Αντιπροσωπεύει το σύνολο των ορυκτών συστατικών του γαιάνθρακα μετά την απομάκρυνση των πτητικών, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (από τα ανθρακικά), το διοξείδιο του θείου (από τα σουλφίδια) και το νερό των αργίλων.

Κάθε δείγμα περιέχει ορισμένο ποσοστό ορυκτών συστατικών όπως χαλαζία, πυριτικά ορυκτά, ανθρακικά ορυκτά, θειούχα κ.λπ., τα οποία είναι δυνατόν να απομακρύνονται με έκπλυση του δείγματος.

Η τέφρα, αλλά και εκατομμύρια τόνοι στείρου υλικού, αποτελούν απόβλητα της βιομηχανίας γαιανθράκων και πρέπει να συσσωρεύονται στερώντας έτσι ορισμένες περιοχές από πολλά στρέμματα καλλιεργήσιμης ή κατοικήσιμης γης.

Η τέφρα που παράγεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς που λειτουργούν με λιγνίτη, διακρίνεται στην τέφρα σχάρας ή υγρή τέφρα και στην ιπτάμενη τέφρα. Η υγρή συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης, ενώ η ιπτάμενη που είναι πολύ πιο λεπτόκοκκη, μεταφέρεται με τα καυσαέρια και συλλέγεται με τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και τα σακκόφιλτρα. Η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ μεγαλύτερη της υγρής.

Σήμερα η τέφρα που προκύπτει από την καύση του γαιάνθρακα ή του λιγνίτη μπορεί να θεωρηθεί ως παραπροϊόν της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Α.Η.Σ.) και να αποτελέσει μια εξαιρετική πρώτη ύλη για την τσιμεντοβιομηχανία ή τα Δημόσια Έργα (Παπανικολάου, 2004).

2.2 Ταξινόμηση της ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα ποζολανικό υλικό και διακρίνεται σε δύο τάξεις, F και C, οι οποίες βασίζονται στη χημική σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 : Χημικές απαιτήσεις για την ταξινόμηση της ιπτάμενης τέφρας.

	Τάξη ιπτάμενης τέφρας	
Ιδιότητες	F	C
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , min, %	70	50
SO ₃ , max, %	5	5
Αναλογία υγρασίας, max, %	3	3
Φύρα στην ανάφλεξη	6*	6

Η ιπτάμενη τέφρα τάξεως F παράγεται κυρίως από καύση ανθρακίτη και ασφαλούχων ανθράκων. Αυτή η ιπτάμενη τέφρα έχει πυριτικά και αργίλικα υλικά, τα οποία από μόνα τους έχουν μικρή ή καθόλου τσιμεντοειδή αξία αλλά μπορούν, παρουσία υγρασίας, να αντιδράσουν χημικά με υδροξείδιο του ασβεστίου σε κανονική θερμοκρασία για να σχηματίσουν τσιμεντοειδή μείγματα (Chu, 1993). Η ιπτάμενη τέφρα τάξεως C παράγεται κανονικά από λιγνίτη και υπο-ασφαλούχους άνθρακες και συνήθως περιέχει σημαντικό ποσοστό ασβεστίου. Αυτή η τάξη

ιπτάμενης τέφρας εκτός από ποζολανικές έχει επίσης και τσιμεντοειδείς ιδιότητες (Cockrell, 1970).

Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα ανήκει στην τάξη C διότι παράγεται γενικά από τους χαμηλότερους σε ενανθράκωση γαιάνθρακες και έχει χαρακτηριστικά με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας είναι αυτή που καθορίζει και τις ιδιότητές της.

2.3 Χημεία της ιπτάμενης τέφρας

Οι χημικές συνιστώσες της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται κυρίως από τη χημική σύνθεση του γαιάνθρακα. Ωστόσο, ιπτάμενες τέφρες που παράγονται από την ίδια πηγή και οι οποίες έχουν παρόμοια χημική σύνθεση, μπορεί να έχουν σημαντικά διαφορές στην ορυκτολογική σύσταση, αφού οι σχηματιζόμενες νέες φάσεις στην τέφρα εξαρτώνται από την τεχνολογία καύσης του γαιάνθρακα. Εξαιτίας αυτού, οι ιδιότητες ενυδάτωσης της τέφρας όπως και τα χαρακτηριστικά κοσκίνισης μπορεί να ποικίλουν σημαντικά.

Η ποσότητα του κρυσταλλικού υλικού ως προς την υαλώδη φάση του υλικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την καύση. Όταν η μεγαλύτερη θερμοκρασία της διαδικασίας της καύσης είναι πάνω από περίπου 1200 °C και ο χρόνος ψύξης είναι μικρός, η παραγόμενη τέφρα είναι υαλώδους μορφής (McCarthy, 1987). Όταν το μοντέλο του καυστήρα ή ο χειρισμός του επιτρέπει μία πιο σταδιακή ψύξη των σωματιδίων της τέφρας, σχηματίζονται διάφορα ορυκτά ανάλογα της χημικής της σύστασης.

Η σχετική αναλογία των υλικών της κρυσταλλικής και της υαλώδους φάσης, το μέγεθος κατανομής της τέφρας, η χημική φύση της υαλώδους φάσης, ο τύπος και η φύση του κρυσταλλικού υλικού και το ποσοστό % του άκαυστου άνθρακα είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ενυδάτωση και τις ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας (Roy, 1985). Οι πρωταρχικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ορυκτολογία της ιπτάμενης τέφρας είναι (Baker, 1987):

- Χημική σύσταση του γαιάνθρακα
- Διαδικασία καύσης του γαιάνθρακα συμπεριλαμβανομένου της κονιοποίησης του γαιάνθρακα, της καύσης, του καθαρισμού των αερίων και του χειρισμού συλλογής της ιπτάμενης τέφρας
- Χρησιμοποιούμενα πρόσθετα συμπεριλαμβανομένου πρόσθετων για έλεγχο διάβρωσης.

Τα ορυκτά που υπάρχουν στο γαιάνθρακα δείχνουν τη στοιχειώδη σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας. Όμως η ορυκτολογία και η κρυσταλλικότητα της τέφρας εκτός από τη χημική της σύσταση, καθορίζονται από το μοντέλο του καυστήρα και τον τρόπο λειτουργίας του.

2.4 Χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας

Τα μόνα προϊόντα καύσης γαιάνθρακα που μελετώνται σε αυτό το κεφάλαιο είναι η ιπτάμενη τέφρα. Η ιπτάμενη τέφρα είναι το ορυκτολογικό υλικό στο γαιάνθρακα που έχει προκύψει από τη διαδικασία καύσης. Από τα εκατό και παραπάνω ορυκτά που έχουν αναφερθεί ότι υπάρχουν στο γαιάνθρακα, τα πιο άφθονα είναι : μαρκασίτης, σιδηροπυρίτης, ασβεστίτης, σιδηρίτης, γύψος, ανυδρίτης, χαλαζίας και αργιλικά ορυκτά όπως καολινίτης, χλωρίτης, ιλλίτης και άλλα. Ο μαρκασίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο σιδηρίτης σχηματίζουν οξειδία σιδήρου, όπως αιματίτη μαζί με εκπομπή SO₂ και CO₂, αντιστοίχως. Ο γύψος αφυδατώνεται σε ανυδρίτη και ο ασβεστίτης μετατρέπεται σε CaO. Ο χαλαζίας περνάει από τη διαδικασία καύσης χημικά ανεπηρέαστος. Τόσο το CaO όσο και το SiO₂ και τα λοιπά οξειδία της τέφρας μπορούν να σχηματίσουν δευτερογενή ορυκτά. Τα αργιλικά ορυκτά υποβάλλονται σε

διαδικασία αφαίρεσης υδροξυλίου μέσω καύσης και σχηματίζουν με τα λοιπά οξείδια γυαλί ή δευτερογενή ορυκτά.

Ιπτάμενες τέφρες κονιοποιημένου γαιάνθρακα ταξινομούνται, από το ASTM, όπως ήδη αναφέρθηκε, από τη συνολική περιεκτικότητα σε Al_2O_3 , SiO_2 και Fe_2O_3 , σε κατηγορίες F και C. Η κατηγορία F περιέχει ένα σύνολο τουλάχιστον 70% από αυτά τα τρία οξείδια και η κατηγορία C περιέχει περισσότερο από 50% από αυτά τα τρία οξείδια (ASTM C 618).

Τέφρες γαιανθράκων κατηγορίας F γενικά παράγονται από υψηλότερης κατάταξης γαιάνθρακες και τυπικά έχουν χαμηλότερο περιεχόμενο σε ασβέστιο (Scheetz, 1997).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 : Μέση σύσταση μιας ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας F.

Οξείδια	% κατά βάρος standard
SiO_2	52.5+/- 9.6
Al_2O_3	22.8+/-5.4
Fe_2O_3	7.5+/-4.3
CaO	4.9+/-2.9
MgO	1.3+/-0.7
Na_2O	1.0+/-1.0
K_2O	1.3+/-0.8
SO_3	0.6+/-0.5
Υγρασία	0.11+/-0.14
L.O.I.	2.6+/-2.4

Η μέση χημική σύσταση της τέφρας κατηγορίας F υπαγορεύει τα ορυκτολογικά συστατικά της τέφρας. Ο χαλαζίας, η φάση του φερρίτη και ο μουλίτης έχουν το καθένα μέσο όρο βάρους λιγότερο από 10% του συνόλου και στις περισσότερες περιπτώσεις οι πιο πρόσφατες φάσεις έχουν μέσο όρο βάρους λιγότερο από 5% του συνόλου. Η πιο πλούσια φάση στην ιπτάμενη τέφρα τάξεως F είναι το γυαλί το οποίο προέρχεται από την τήξη των αργιλικών ορυκτών. Αυτό το άμορφο υλικό είναι η ποζολάνη που μπορεί να αξιοποιηθεί σε χημικές αντιδράσεις από ποικίλα αλκαλικά χημικά. Το γυαλί περιέχει περίπου 35-40% κατά βάρος αλουμίνα. Σε αλκαλικό περιβάλλον, όπου το pH υπερβαίνει το 9.5, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση κατά την οποία η αργιλοπυριτική δομή του γυαλιού διαλύεται και σχηματίζονται προϊόντα ενυδάτωσης ως αποτέλεσμα αλκαλικού υλικού που αλληλεπιδρά με το πλέγμα του γυαλιού. Με παρουσία αλκαλίων, τα προϊόντα της ενυδάτωσης είναι πρώτο-ζεολιτικής φάσης. Με παρουσία ασβεστίου είναι δυνατόν τα προϊόντα της ενυδάτωσης να είναι ένυδρο ασβέστο-αργιλο-πυριτικής φάσης, C-A-S-H, ισοδύναμα με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου τύπου Portland (Scheetz, 1997).

Τέφρες γαιάνθρακα κατηγορίας C γενικά παράγονται από την καύση κατώτερης κατάταξης γαιανθράκων και έχουν χαρακτηριστικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3 : Μέση σύσταση μιας ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας C.

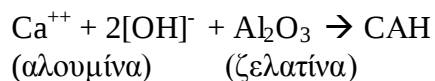
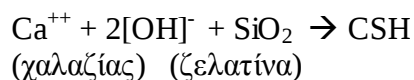
Οξείδια	% κατά βάρος standard
SiO ₂	36.9+/-4.7
Al ₂ O ₃	17.6+/-2.7
Fe ₂ O ₃	6.2+/-1.1
CaO	25.2+/-2.8
MgO	5.1+/-1.0
Na ₂ O	1.7+/-1.2
K ₂ O	0.6+/-0.6
SO ₃	2.9+/-1.8
Υγρασία	0.06+/-0.06
L.O.I.	0.33+/-0.35

Λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε ασβέστιο αυτής της κατηγορίας (C) της ιπτάμενης τέφρας, η προκύπτουσα ορυκτολογική σύσταση είναι διαφορετική. Η παρουσία του ασβεστίου οδηγεί σε χαμηλά ποσοστά γυαλιού και στον σχηματισμό αργιλοπυριτικών ορυκτών, ασβεστίου και οξειδίων (Scheetz, 1997).

2.5 Ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας

Η δημιουργία τσιμεντοειδούς υλικού από την αντίδραση του ελεύθερου ασβεστίου (CaO) με τις ποζολάνες (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃) υπό την παρουσία νερού είναι γνωστή ως ενυδάτωση.

Η ένυδρη ασβεστιοπυριτική ζελατίνα ή ασβεστιοαργιλούχα ζελατίνα (τσιμεντοειδές υλικό) μπορεί να ενώσει αδρανή υλικά. Για την ιπτάμενη τέφρα τάξεως C, το οξείδιο του ασβεστίου της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να αντιδράσει με τα πυριτικά και τα αργιλικά υλικά (ποζολάνες) της ιπτάμενης τέφρας από μόνο του. Αφού η αναλογία του ασβεστίου της τάξεως F της ιπτάμενης τέφρας είναι σχετικά χαμηλή, προσθήκη ασβεστίου είναι απαραίτητη για την αντίδραση της ενυδάτωσης με τις ποζολάνες της ιπτάμενης τέφρας. Για τη σταθεροποίηση του ασβεστίου του εδάφους, οι ποζολανικές αντιδράσεις βασίζονται σε πυριτικά και αργιλικά υλικά που προμηθεύονται από το έδαφος. Ακολουθούν οι ποζολανικές αντιδράσεις :



Η ενυδάτωση του τρι-ασβεστούχου αργιλικού άλατος, παρέχει ένα από τα κύρια τσιμεντώδη προϊόντα στις τέφρες. Ο υψηλός ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η ενυδάτωση του τρι-ασβεστούχου αργιλικού άλατος, οδηγεί στην ταχεία δημιουργία των προϊόντων αυτών. Έτσι, η επιβράδυνση της συμπίκνωσης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των αντοχών των σταθεροποιημένων υλικών.

Η χημεία της ενυδάτωσης της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ πολύπλοκη στη φύση. Έτσι η εφαρμογή της σταθεροποίησης πρέπει να είναι βασισμένη σε φυσικές ιδιότητες της κατεργασμένης τέφρας από σταθεροποιημένο έδαφος και να μην προβλέπεται βασισμένη στη χημική σύνθεση της ιπτάμενης τέφρας.

2.6 Μέθοδοι προσδιορισμού τέφρας υψηλής θερμοκρασίας

Ο προσδιορισμός της τέφρας υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, οι οποίοι είναι οι εξής :

➤ Εργαστηριακή μέθοδος σε φούρνο.

Με αυτή τη μέθοδο δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο του εργαστηρίου σε υψηλή θερμοκρασία (~900°C) με σκοπό τη μέτρηση του βάρους του υπολείμματος, το οποίο στη συνέχεια εκφράζεται σαν ποσοστό (%) του αρχικού δείγματος. Έτσι, τελικά γίνεται η αναγνώριση της τέφρας η οποία αποτελεί το ανόργανο υλικό που παραμένει μετά την καύση του δείγματος. Αυτή η μέθοδος αποτελεί μία χρονοβόρα διαδικασία.

➤ Μέθοδοι με χρήση ακτίνων-X.

Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες προσδιορισμού τέφρας με μεθόδους ακτίνων-X όπως : α) η φασματομετρία ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence) που είναι η πιο γνωστή και ευρέως εφαρμοσμένη τεχνική κατά την οποία γίνεται καθορισμός της χημικής σύνθεσης υλικών (Peter Brouwer, 1958) και β) η μέτρηση της έντασης Compton (Compton Profile Analysis) (James Tickner & Greg Roach, 2004) που είναι μια σχετικά νέα τεχνική που βασίζεται άμεσα στην εξάρτηση του φάσματος ενέργειας Compton των σκεδασμένων φωτονίων στη στοιχειώδη σύνθεση του διασκορπισμένου υλικού, ενώ το φάσμα μετριέται χρησιμοποιώντας ανιχνευτή υψηλής ανάλυσης που σχετίζεται απ' ευθείας με τις παραμέτρους της σύνθεσης που μας ενδιαφέρουν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY FLUORESCENCE)

3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δοθεί μια γενική εισαγωγή για τη φασματομετρία ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF). Εξηγείται απλά πως λειτουργεί ένα φασματόμετρο ακτίνων-X και πως πραγματοποιείται μια ανάλυση.

3.2 Τι είναι οι ακτίνες-X

Οι ακτίνες-X μπορούν να παρουσιαστούν σαν ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκη κύματος που συνδέονται με αυτά, ή σαν δέσμες φωτός από φωτόνια με τις συνδεόμενες ενέργειές τους. Το παρακάτω σχήμα δείχνει ότι οι ακτίνες-X έχουν μήκη κύματος και ενέργειες μεταξύ ακτίνων-γ και υπεριώδους φωτός. Τα μήκη κύματος των ακτίνων-X κυμαίνονται από 0,01 έως 10 nm, τα οποία αντιστοιχούν σε ενέργειες που κυμαίνονται από 0,125 έως 125 keV. Το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ενέργειά τους, με $E \cdot \lambda = h \cdot c$. E είναι η ενέργεια σε keV και λ το μήκος κύματος σε nm. Ο όρος $h \cdot c$ είναι το γινόμενο της σταθεράς του Planck και της ταχύτητας του φωτός και έχει, χρησιμοποιώντας ως μονάδες keV και nm, τη σταθερή τιμή 1,24. Άρα λοιπόν η σχέση μεταξύ μήκους κύματος λ (nm) και ενέργειας E (keV) δίνεται από τη σχέση : $\lambda(\text{nm}) = 1,21 / E (\text{keV})$ (Brouwer, 2006).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 : Ενέργειες και μήκη κύματος ακτινών-χ μεταξύ ακτινών-γ και άκρους ιώδους φωτός (Brouwer,2006).

Energy (keV)

125 I		0,125 I			
γ-rays (ακτίνες γ)	X-rays (ακτίνες-X)	UV (υπεριώδες)	Ορατό		
I	I	I	I	I	I
0,001	0,01	0,1	1,0	10,0	100
Μήκος κύματος (nm)				200	

3.3 Τι είναι η φασματομετρία ακτίνων-X (XRF)

Η φασματομετρία ακτίνων-X είναι μια αναλυτική μέθοδος βάση της οποίας γίνεται καθορισμός της χημικής σύνθεσης ενός υλικού. Τα υλικά μπορούν να είναι στερεά ή υγρά.

Η μέθοδος είναι γρήγορη, ακριβής και μη καταστροφική και συνήθως απαιτεί μόνο ελάχιστη προετοιμασία δειγμάτων. Ο τομέας των εφαρμογών είναι πολύ ευρύς και περιέχει βιομηχανίες μετάλλων, τσιμέντου, πετρελαίου, πλαστικών, πολυμερών και φαγητού, παράλληλα με αναλύσεις γεωλογικού υλικού όπως μεταλλεύματα, πετρώματα, στερεά καύσιμα και άλλα.

Τα συστήματα φασματόμετρων ακτίνων-X μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες ομάδες : συστήματα που διαχωρίζουν ενέργεια και συστήματα που διαχωρίζουν μήκος κύματος. Τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν και τα επίπεδα ανίχνευσής

τους κυρίως εξαρτώνται από το σύστημα φασματομετρίας που χρησιμοποιείται. Τα φασματομέτρα που διαχωρίζουν ενέργεια (Energy Dispersive Spectrometer, EDS-XRF) αναλύουν στοιχεία από ατομικό αριθμό 11 (Na) έως 92 (U), ενώ τα φασματομέτρα που διαχωρίζουν μήκος κύματος (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS-XRF) είναι ακόμη πιο ευρεία και αναλύουν στοιχεία από ατομικό αριθμό 4 (Be) έως 92 (U). Η συγκέντρωση που αναλύεται κυμαίνεται από μέρη στο εκατομμύριο επίπεδα (ppm) ως 100%. Γενικά, στοιχεία με υψηλούς ατομικούς αριθμούς έχουν καλύτερα όρια ανίχνευσης από τα ελαφρύτερα στοιχεία.

Η ακρίβεια και η ικανότητα αναπαραγωγής της ανάλυσης με φασματομέτρα ακτίνων-X είναι πολύ υψηλή. Πολύ αξιόπιστα αποτελέσματα δίδονται όταν είναι διαθέσιμα αντιπροσωπευτικά δείγματα αναφοράς.

Ο χρόνος μέτρησης, που κυμαίνεται μεταξύ δευτερολέπτων και πολλών λεπτών, εξαρτάται από την περιεκτικότητα και τον αριθμό των στοιχείων που πρόκειται να προσδιοριστούν καθώς και την απαιτούμενη ακρίβεια. Ο χρόνος ανάλυσης είναι συνήθως μερικά δευτερόλεπτα (Brouwer, 2006).

3.4 Βασικές έννοιες της φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF)

Στη φασματομετρία ακτίνων-X, οι ακτίνες-X παράγονται από μια πηγή που ακτινοβολεί το δείγμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η πηγή είναι μία λυχνία ακτίνων-X με ενέργεια ακτίνων-X υψηλότερη από αυτή των στοιχείων που θέλουμε να αναλύσουμε. Εναλλακτικά η πηγή ακτινοβολίας θα μπορούσε να είναι και ένα ραδιενεργό υλικό. Τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα θα διεγερθούν και θα εκπέμπουν ακτινοβολία ακτίνων-X που είναι χαρακτηριστική για αυτά τα στοιχεία. Μετρώντας τις ενέργειες ή τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπονται από το δείγμα προσδιορίζονται τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα. Αυτό το βήμα ονομάζεται Ποιοτική Ανάλυση. Μετρώντας τις εντάσεις από τις εκπεμπόμενες ενέργειες μπορεί να προσδιοριστεί πόση ποσότητα από το κάθε στοιχείο υπάρχει στο δείγμα. Αυτό το βήμα καλείται Ποσοτική Ανάλυση (Brouwer, 2006).

3.5 Αλληλεπίδραση των ακτίνων-X με το υλικό

Υπάρχουν τρεις κύριες αλληλεπιδράσεις όταν οι ακτίνες-X έρχονται σε επαφή με το υλικό : εκπομπή ακτίνων-X, σκέδαση Compton και σκέδαση Rayleigh. Εάν μια δέσμη ακτίνων-X προσπέσει σε μια πλάκα ενός υλικού, ένα κλάσμα θα διαπεράσει το υλικό, ένα κλάσμα θα απορροφηθεί από το υλικό και θα δημιουργήσει ακτίνες-X χαρακτηριστικές των στοιχείων του δείγματος και ένα κλάσμα θα σκεδαστεί και θα γυρίσει πίσω. Η σκέδαση μπορεί να συνδέεται με ή χωρίς απώλεια ενέργειας. Η σκέδαση που συνδέεται με απώλεια ενέργειας είναι γνωστή ως σκέδαση Compton. Η εκπομπή ακτίνων-X και η σκέδασή τους εξαρτώνται από το πάχος (d), την πυκνότητα (ρ) και τη σύνθεση του υλικού καθώς και από την ενέργεια των ακτίνων-X τόσο της λυχνίας ακτίνων-X όσο και των χαρακτηριστικών ακτίνων-X του δείγματος (Brouwer, 2006).

3.6 Παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας

Το κλασικό μοντέλο ενός ατόμου είναι ένας πυρήνας με θετικά φορτισμένα πρωτόνια και ουδέτερα νετρόνια, που περιβάλλονται από ηλεκτρόνια ομαδοποιημένα σε στιβάδες και υπό-στιβάδες με συγκεκριμένη τροχιά. Η πρώτη στιβάδα καλείται K και ακολουθείται από την L, M κ.ο.κ καθώς προχωράμε ανά μία προς τα έξω. Η στιβάδα L έχει τρεις υπό-στιβάδες που ονομάζονται L_I , L_{II} , L_{III} . Η στιβάδα M έχει πέντε υπό-στιβάδες οι οποίες λέγονται M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V . Η στιβάδα K έχει δύο ηλεκτρόνια, η στιβάδα L οχτώ και η στιβάδα M δεκαοχτώ. Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται

από τη στιβάδα που καταλαμβάνει και από το στοιχείο στο οποίο ανήκει. Όταν ένα άτομο ακτινοβολείται, φωτόνια ακτίνων-Χ ή ηλεκτρόνια με επαρκή ενέργεια μπορούν να διώξουν ένα ηλεκτρόνιο από τη βασική του θέση σε μία στιβάδα.

Αυτό δημιουργεί μία 'οπή' μέσα στη στιβάδα κάνοντας το άτομο να μεταβεί σε μια ασταθή διεγερμένη κατάσταση με υψηλότερη ενέργεια. Η 'οπή' μέσα στη στιβάδα επίσης καλείται αρχική κενή θέση. Το άτομο αποκαθιστά την αρχική του ενεργειακή κατάσταση με την πτώση ενός ηλεκτρονίου από εξωτερική στιβάδα στη θέση της 'οπής'. Ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε μία στιβάδα L έχει χαμηλότερη ενέργεια από ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε μία στιβάδα K και όταν ένα ηλεκτρόνιο στιβάδας L μεταπίπτει σε 'οπή' της στιβάδας K, η περίσσεια ενέργεια μπορεί να εκλυθεί σαν ένα φωτόνιο ακτίνας-Χ. Σε ένα ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, αυτό φαίνεται σαν μια γραμμή.

Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων-Χ βασίζεται στη διαφορά της ενέργειας της στιβάδας με την αρχική 'οπή' και της ενέργειας του ηλεκτρονίου που συμπληρώνει την 'οπή'. Κάθε άτομο έχει τα δικά του συγκεκριμένα επίπεδα ενέργειας κι έτσι η εκλύομενη ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική αυτού του ατόμου. Ένα άτομο μπορεί να εκπέμψει περισσότερο από μία ενέργεια (ή γραμμή) επειδή διαφορετικές 'οπές' μπορούν να παραχθούν και διαφορετικά ηλεκτρόνια μπορούν να τις καλύψουν. Η συλλογή των εκπεμπόμενων γραμμών είναι χαρακτηριστική του στοιχείου και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα αποτύπωμα του στοιχείου.

Είναι λογικό για να απωθηθεί ένα ηλεκτρόνιο από το άτομο, οι ακτίνες-Χ της λυχνίας πρέπει να έχουν υψηλότερη ενέργεια από αυτή της ενέργειας που δεσμεύει το ηλεκτρόνιο (Brouwer, 2006).

3.7 Απορρόφηση και επιδράσεις εμπλουτισμού

Για να επηρεάσουν οι ακτίνες-Χ τα άτομα που βρίσκονται στο εσωτερικό του δείγματος, θα πρέπει να εισχωρήσουν μέσα στο δείγμα με ταυτόχρονη απορρόφηση μέρος των ακτίνων-Χ. Η απορρόφηση εξαρτάται από το πάχος του δείγματος καθώς και τον ατομικό αριθμό των χημικών στοιχείων που το απαρτίζουν. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός των στοιχείων τόσο μεγαλύτερη είναι και η απορρόφηση της αρχικής ακτινοβολίας και της δευτερογενούς ακτινοβολίας των ακτίνων-Χ που παράγονται μέσα στο δείγμα. Ένα φασματόμετρο ακτίνων-Χ θα μετρήσει το σύνολο της πρωτογενούς και δευτερογενούς ακτινοβολίας ακτίνων-Χ και είναι πιθανό να διαχωρίσει τις δύο συνεισφορές (Brouwer, 2006).

3.8 Απορρόφηση και βάθος ανάλυσης

Καθώς το δείγμα γίνεται όλο και πιο παχύ, απορροφάται όλο και περισσότερη ακτινοβολία. Τελικά η ακτινοβολία που παράγεται σε βάθος μεγαλύτερο από ένα οριακό δεν είναι ικανή να εγκαταλείψει το δείγμα. Το μέγιστο πάχος για την απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη σύσταση του δείγματος και το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ.

Όταν μετράται ένα δείγμα, αναλύονται μόνο τα στοιχεία που βρίσκονται εντός του μέγιστου πάχους του δείγματος. Εάν τα άγνωστα δείγματα και τα δείγματα αναφοράς έχουν διαφορετικά πάχη και σύσταση τότε θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το πάχος των δειγμάτων (Brouwer, 2006).

3.9 Σκέδαση και φαινόμενο Compton

Το φαινόμενο Compton ήταν ένα από τα φαινόμενα που αδυνατούσε να εξηγήσει η Κλασική Φυσική και μία από τις πρώτες επιτυχίες της κβαντικής θεωρίας. Ονομάστηκε έτσι προς τιμή του Αμερικανού φυσικού Άρθουρ Compton, ο οποίος

μελέτησε πειραματικά το πρόβλημα και κατάφερε να το εξηγήσει με τη βοήθεια της κβαντικής θεωρίας. Ο Compton τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1927 για την ανακάλυψή του.

Στη φυσική, σκέδαση Compton ή φαινόμενο Compton (Compton effect) είναι η μείωση σε ενέργεια (αύξηση μήκους κύματος) ενός φωτονίου ακτίνων-X όταν προσκρούει σε ένα υλικό. Το μέγεθος αλλαγής της αρχικής ενέργειας ή του μήκους κύματος αποκαλείται μετατόπιση Compton (Compton shift).

Η σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ηλεκτρόνιο υπακούει στους νόμους της ελαστικής σύγκρουσης δύο αντικειμένων, π.χ. μπάλες μπιλιάρδου. Το φωτόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειάς του στη σύγκρουση ώστε $\lambda' > \lambda$. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός νέου μήκους κύματος με $\lambda' \sim \lambda + 0.03 \text{ \AA}$.

Η αλλαγή του μήκους κύματος από τη σκέδαση Compton δίδεται από την εξίσωση :

$$\lambda_f - \lambda_i = \Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta)$$

Όπου :

λ_f : είναι το μήκος κύματος του σκεδασθέντος φωτονίου,

λ_i : είναι το μήκος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,

h : είναι η σταθερά του Planck,

m_e : είναι η μάζα του ηλεκτρονίου,

c : είναι η ταχύτητα του φωτός και

θ : είναι η γωνία σκέδασης

Το $\Delta\lambda$ που οφείλεται στο φαινόμενο Compton εξαρτάται από το μήκος κύματος της αρχικής ακτινοβολίας ακτίνων-X και της γωνίας σκέδασης θ . Η σκέδαση Compton αυξάνει με μείωση του μήκους κύματος και μείωση του ατομικού αριθμού του υλικού σκέδασης (δείγμα). Μείωση του ατομικού υλικού σκέδασης σημαίνει μικρότερος συντελεστής απορρόφησης μάζας ([http://www.physics4u.gr/articles/2002/compton scatter. html](http://www.physics4u.gr/articles/2002/compton%20scatter.html)). Ο συντελεστής απορρόφησης μάζας ενός δείγματος δίδεται από την εξίσωση :

$$\mu_\lambda = \sum_{(i=1,...,n)} \mu_{\lambda i} * c_i$$

Όπου :

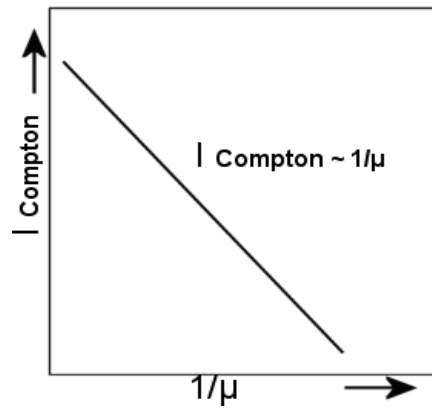
n : είναι ο αριθμός των χημικών στοιχείων στο δείγμα,

$\mu_{\lambda i}$: είναι ο συντελεστής απορρόφησης μάζας του στοιχείου i για το μήκος κύματος λ και

c_i : είναι η περιεκτικότητα των στοιχείων i στο δείγμα.

Η ένταση της ακτινοβολίας λ_f (Compton Peak) είναι συνάρτηση του συντελεστή απορρόφησης μάζας του δείγματος που ακτινοβολείται. Όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα η ένταση Compton είναι γραμμικά αντιστρόφως ανάλογη του συντελεστή απορρόφησης μάζας (Περδικάκης, 2007).

ΣΧΗΜΑ 3.1 : Γραφική παράσταση του $1/\mu$ σε σχέση με την ένταση του Compton Peak.



Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι εφόσον σχεδιαστεί μία καμπύλη αναφοράς της έντασης Compton με γνωστά δείγματα (γνωστά μ), τότε μπορεί να προσδιοριστεί το μ σε άγνωστα δείγματα εφόσον διατηρήσουμε σταθερή όλη την πειραματική διάταξη στη φασματομετρία ακτίνων-Χ.

Σε δείγματα λιγνιτών ο συντελεστής απορρόφησης μάζας, μ , προσδιορίζεται από τα ανόργανα συστατικά τους, δεδομένου ότι ο άνθρακας είναι πολύ ελαφρύ στοιχείο και δεν συμβάλει ουσιαστικά στην συνολική τιμή του μ . Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι μπορούμε να σχεδιάσουμε μία καμπύλη αναφοράς της έντασης Compton με δείγματα λιγνιτών με γνωστή περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά ως προς τη σύσταση της ανόργανης ύλης ή τέφρας που προκύπτει μετά την καύση του λιγνίτη. Επειδή το μ εξαρτάται από την σύσταση του δείγματος θα μπορούσαμε, μετρώντας την ένταση Compton, να προσδιορίσουμε το ποσοστό της ανόργανης ύλης.

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

4.1 Εισαγωγή

Η φασματομετρία ακτίνων-X αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους ανάλυσης γεωλογικού υλικού, είναι μη καταστρεπτική αναλυτική μέθοδος και απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Παρακάτω περιγράφεται το φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometer-XRF) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

4.2 Γενικές έννοιες

Η βασική διάταξη για όλα τα φασματόμετρα είναι ένα σύστημα μιας πηγής, ενός δείγματος και ενός συστήματος ανίχνευσης των ακτίνων-X. Η πηγή ακτινοβολεί ένα δείγμα και ένας ανιχνευτής μετρά την ακτινοβολία που προέρχεται από το δείγμα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η πηγή είναι μία λυχνία ακτίνων-X. Τα συστήματα φασματόμετρων διακρίνονται γενικά σε δύο κύριες ομάδες : στα φασματόμετρα που διαχωρίζουν ενέργεια (EDS-XRF) και στα φασματόμετρα που διαχωρίζουν μήκος κύματος (WDS-XRF). Η διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων εντοπίζεται στο σύστημα ανίχνευσης.

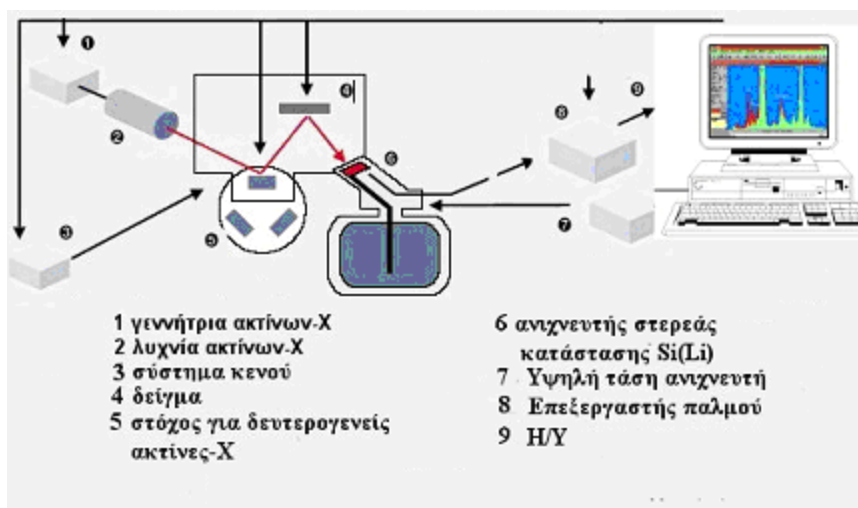
Τα φασματόμετρα ακτίνων-X που διαχωρίζουν ενέργεια διαθέτουν έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, π.χ. Si, που είναι ικανός να μετρήσει τις διαφορετικές ενέργειες της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που προέρχεται απευθείας από το δείγμα.

Τα φασματόμετρα ακτίνων-X που διαχωρίζουν μήκος κύματος, βασίζονται στις αρχές περιθλασιμετρίας ακτίνων-X και χρησιμοποιούν έναν μονοκρύσταλλο ανάλυσης για να διαχωρίσουν τις διαφορετικές ενέργειες. Όλη η ακτινοβολία που προέρχεται από το δείγμα πέφτει επάνω στον κρύσταλλο. Ο κρύσταλλος περιθλά τις διαφορετικές ενέργειες σε διαφορετικές γωνίες με βάση την εξίσωση του Bragg όπως στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X (Brouwer, 2006).

4.3 Φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (energy dispersive spectrometer)

Στα φασματόμετρα ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας, η λυχνία ακτινοβολεί απευθείας το δείγμα και το φάσμα ακτίνων-X που προέρχεται από το δείγμα μετράται με έναν ανιχνευτή που διαχωρίζει τις διαφορετικές ενέργειες. Ο ανιχνευτής είναι ικανός να μετρήσει τις ενέργειες της εισερχόμενης ακτινοβολίας απευθείας. Μία εναλλακτική περίπτωση είναι να τοποθετηθεί ένας δευτερογενής στόχος μεταξύ της λυχνίας και του δείγματος. Η λυχνία ακτινοβολεί το δευτερογενή στόχο και αυτός ο στόχος θα εκπέμψει τη δική του χαρακτηριστική ακτινοβολία. Το πλεονέκτημά ενός δευτερογενή στόχου είναι ότι εκπέμπει (σχεδόν) μονοχρωματική ακτινοβολία, αλλά το μειονέκτημά του είναι ότι χάνεται ενέργεια. Χρησιμοποιώντας διαφορετικούς δευτερογενείς στόχους μπορεί να επιτευχθεί η βέλτιστη διέγερση για όλα τα στοιχεία (Brouwer, 2006).

Σχήμα 4.1 : Φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (Περδικάτης, 2007).



Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας τύπου S2 RANGER με κατασκευαστή την BRUKER-AXS (Γερμανία).

Το S2 RANGER, δηλαδή το φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDXRF), εκτελεί στοιχειακή ανάλυση με μία καινοτόμο νέα μέθοδο και λειτουργεί με οθόνη αφής. Η επεξεργασία των μετρήσεων καθορίζεται και ξεκινά γρήγορα με ελάχιστη επέμβαση του χειριστή. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη τεχνική εκπαίδευση ή ειδίκευση για να επιτευχθούν ακριβή αποτελέσματα από την πρώτη κιόλας ημέρα.

Τα χαρακτηριστικά αυτού του φασματόμετρου ακτίνων-X είναι το μικρό του μέγεθος για εύκολη μετεγκατάσταση, η ελάχιστη απαίτηση συντήρησης για επωφελή λειτουργία, η ανάλυση των στοιχείων από το νάτριο (Na) ως το ουράνιο (U), η διασφάλιση ακρίβειας και σαφήνειας κατά την εκτέλεση της ανάλυσης και η θερμοηλεκτρική ψύξη του ανιχνευτή για τη μείωση των λειτουργικών κοστών και την αποφυγή χρήσης υγρού αζώτου.

Σχήμα 4.2 : Φασματόμετρο ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας τύπου S2 RANGER (http://www.bruker-axs.de/s2_ranger.html).



4.4 Λυχνίες ακτίνας-X

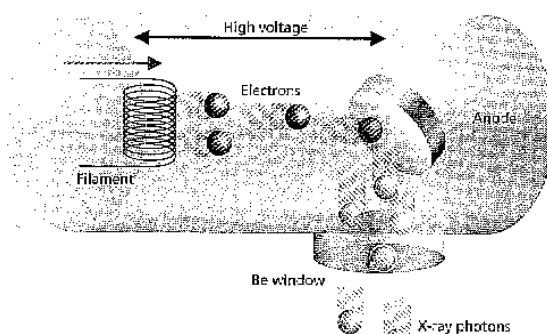
Ο βασικός σχεδιασμός μιας λυχνίας ακτίνας-X φαίνεται στο σχήμα 4.3. Περιλαμβάνει ένα νήμα πυρακτώσεως και ένα θετικό ηλεκτρόδιο (στόχος) που είναι τοποθετημένα μέσα σε ένα θερμομονωτικό περίβλημα με κενό αέρος. Ηλεκτρικό ρεύμα θερμαίνει το νήμα πυρακτώσεως και εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Μια υψηλή τάση (20...100 kV) εφαρμόζεται δια μέσου του νήματος πυράκτωσης και του θετικού ηλεκτροδίου, και αυτή η υψηλή τάση επιταχύνει τα ηλεκτρόνια προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Όταν τα ηλεκτρόνια πλήξουν το θετικό ηλεκτρόδιο επιβραδύνονται, γεγονός το οποίο προκαλεί την εκπομπή ακτίνων-X. Αυτή η ακτινοβολία ονομάζεται Bremsstrahlung ('Brems' είναι η γερμανική λέξη για την επιβράδυνση και 'strahlung' είναι η γερμανική λέξη για την ακτινοβολία). Η ενέργεια και η ένταση των εκπεμπόμενων ακτίνων-X είναι αμετάβλητες αλλά εκπέμπεται ένα ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ενεργειών, όπου κάθε ενέργεια έχει τη δική της ένταση. Αυτό το κομμάτι του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος συχνά ονομάζεται συνεχές επειδή είναι ένας συνεχής δέσμη εκπεμπόμενων ενεργειών.

Ένα κλάσμα ηλεκτρονίων που χτυπά τα άτομα στο θετικό ηλεκτρόδιο θα αποβάλλει ηλεκτρόνια από αυτά τα άτομα, προκαλώντας εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας καθορίζεται από το στοιχείο ή τα στοιχεία στο θετικό ηλεκτρόδιο.

Οι ακτίνες-X που εκπέμπονται από το θετικό ηλεκτρόδιο μπορούν να φύγουν από τη λυχνία μέσω ενός παραθύρου βηρυλλίου. Η ενέργεια των ακτίνων-X όμως που εκπέμπονται δεν μπορούν να είναι υψηλότερες από την εφαρμοσμένη τάση και οι ακτίνες-X με πολύ χαμηλές ενέργειες δεν είναι ικανές να περάσουν δια μέσου του παραθύρου του Βηρυλλίου, λόγω απορρόφησης.

Το συνεχές φάσμα μιας λυχνίας ακτίνας-X βασίζεται στα kV και στα mA που εφαρμόζονται αλλά και στο υλικό που χρησιμοποιείται για το θετικό ηλεκτρόδιο. Αυτές οι λυχνίες ονομάζονται πλάγιου παραθύρου λυχνίες επειδή το παράθυρο του βηρυλλίου είναι στο πλάι του περιβλήματος της λυχνίας. Είναι επίσης πιθανό να αναδιατάξουμε το νήμα πυρακτώσεως και το θετικό ηλεκτρόδιο και να έχουμε ένα παράθυρο στο τέλος της λυχνίας (Brouwer, 2006).

Σχήμα 4.3 : Βασικός σχεδιασμός μιας λυχνίας ακτίνας-X (Brouwer, 2006).



Στην παρούσα εργασία η λυχνία ακτίνας-X που χρησιμοποιήθηκε ήταν παλλαδίου (Pd) με ενέργεια $E = 21,178 \text{ KeV}$ και με μήκος κύματος $\lambda = 1,24 / E = 1,24 / 21,178 = 0,058 \text{ nm}$, δηλαδή $\lambda = 0,58 \text{ \AA}$.

4.5 Ανιχνευτές

Στη φασματομετρία ακτίνων-Χ χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι ανιχνευτών. Στα φασματομέτρα ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας κυρίως χρησιμοποιούνται ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, συνήθως πυριτίου, Si(Li), εμβολιασμένο με λίθιο. Αυτοί οι ανιχνευτές είναι ευρέως φάσματος και μετράνε όλα τα στοιχεία από το νάτριο (Na) έως το ουράνιο (U). Όλοι οι ανιχνευτές παράγουν έναν ηλεκτρικό παλμό όταν ένα φωτόνιο ακτίνων-Χ εισέρχεται στον ανιχνευτή και το ύψος του παλμού είναι ανάλογο της ενέργειας του εισερχόμενου φωτονίου. Οι παλμοί ενισχύονται και έπειτα καταμετρούνται και κατανέμονται σε έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών.

Υπάρχουν τρεις σημαντικές ιδιότητες στα συστήματα ανίχνευσης : η ευκρίνεια, η ευαισθησία και η διασπορά.

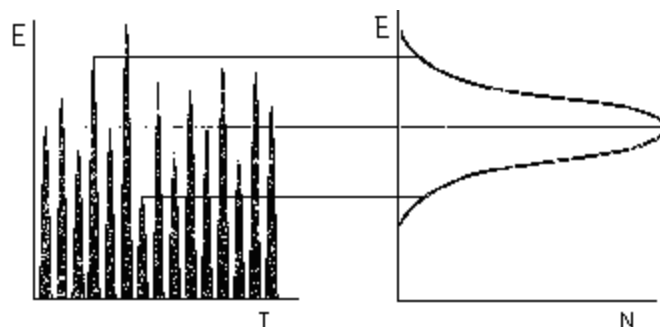
Η ευκρίνεια είναι η ικανότητα ενός ανιχνευτή να διακρίνει μεταξύ διαφορετικών επιπέδων ενέργειας. Μία υψηλή ευκρίνεια σημαίνει πως ο ανιχνευτής μπορεί να διακρίνει μεταξύ δύο διαφορετικών ενεργειών με μικρή διαφορά ενέργειας.

Η ευαισθησία δείχνει πόσο αποδοτικά καταμετρούνται τα εισερχόμενα φωτόνια. Η διασπορά δείχνει την ικανότητα του ανιχνευτή να διαχωρίσει ακτίνες-Χ με διαφορετικές ενέργειες. Μια υψηλή διασπορά σημαίνει ότι διαφορετικές ενέργειες είναι καλά διαχωρισμένες (Brouwer, 2006).

4.6 Αναλυτές πολλαπλών καναλιών (Multi-Channel Analyzers)

Ένας αναλυτής πολλαπλών καναλιών κατανέμει τους παλμούς ανάλογα με το ύψος τους. Ο αριθμός των παλμών ενός συγκεκριμένου ύψους δίνει την ένταση της αντίστοιχης ενέργειας. Η ικανότητα του ανιχνευτή και του αναλυτή πολλαπλών καναλιών να διαχωρίζουν μεταξύ διαφορετικών ενεργειών ονομάζεται ευκρίνεια (Brouwer, 2006).

Σχήμα 4.4 : Ένας αναλυτής πολλαπλών καναλιών δημιουργεί ένα ιστόγραμμα της ενέργειας των φωτονίων που ανιχνεύτηκαν (Brouwer, 2006).



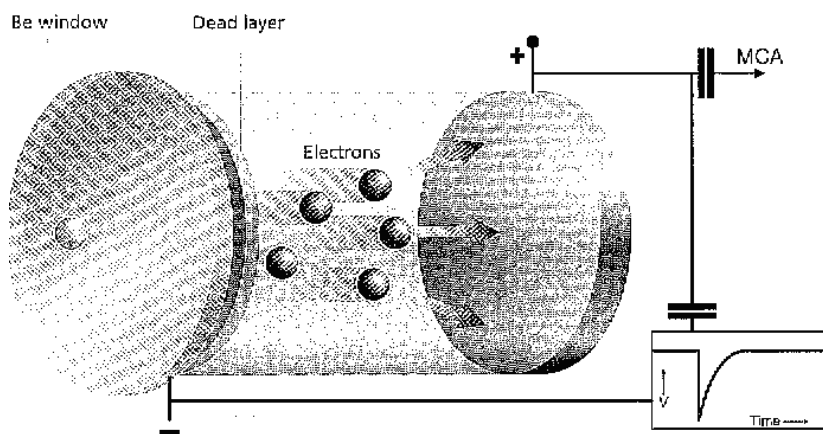
Σε φασματομέτρα ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας, ο ανιχνευτής και ο αναλυτής πολλαπλών καναλιών είναι ικανοί να διαχωρίσουν μεταξύ 1000 και 16000 διαφορετικών επιπέδων ενέργειας. Αυτό επαρκεί για να αναλύσουμε τα φάσματα και για να διαχωρίσουμε την ακτινοβολία από τα ποικίλα στοιχεία σε ένα δείγμα (Brouwer, 2006).

4.7 Ανιχνευτής ακτίνων-Χ στερεάς κατάστασης (solid state detector)

Το Σχήμα 4.5 δείχνει το βασικό σχεδιασμό ενός ανιχνευτή ακτίνων-Χ στερεάς κατάστασης. Είναι κατασκευασμένος από ένα σώμα από πυρίτιο, γερμάνιο ή άλλο

ημιαγώγιμο υλικό. Ένα παράθυρο βηρυλλίου επιτρέπει στα φωτόνια ακτίνων-X να εισέλθουν στον ανιχνευτή. Στην μπροστινή πλευρά υπάρχει ένα στάσιμο στρώμα και στο πίσω μέρος υπάρχει μία πλάκα συλλογής.

Σχήμα 4.5 : Βασικός σχεδιασμός ενός ανιχνευτή ακτίνων-X στερεάς κατάστασης (Brouwer, 2006).

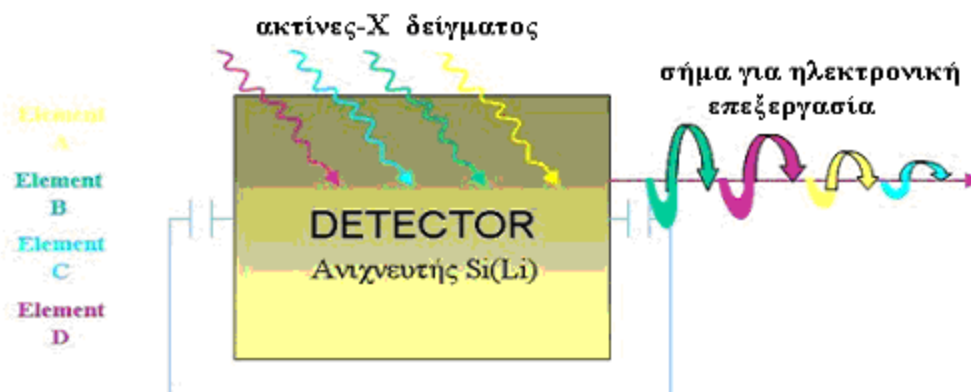


Τα φωτόνια περνούν διαμέσου του παραθύρου και διεισδύουν στο σώμα του ανιχνευτή για να παράγουν ζεύγη οπών ηλεκτρονίων στο σώμα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων εξαρτάται από την ενέργεια των εισερχόμενων φωτονίων. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια θα παραχθούν.

Μία υψηλή τάση (1500V) δια μέσου του στάσιμου στρώματος και του πίσω μέρους σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια έχουν προσελκυσθεί στο πίσω μέρος. Όταν τα ηλεκτρόνια φτάσουν στο πίσω μέρος, τότε το δυναμικό πέφτει και δίνει έναν αρνητικό παλμό. Το βάθος του παλμού είναι ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων και συνεπώς είναι ανάλογο της ενέργειας της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Κατ' επέκταση, ένας αναλυτής πολλαπλών καναλιών μετράει τους παλμούς (Brouwer, 2006).

Στο παρακάτω Σχήμα (4.6) παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή στερεάς κατάστασης Si(Li) όπου οι ακτίνες-X που προέρχονται από τα χημικά στοιχεία του δείγματος, προσπίπτουν στον ανιχνευτή και δημιουργούν ένα ηλεκτρικό σήμα με ύψος παλμού ανάλογο της ενέργειας (μήκους κύματος) των ακτίνων-X.

Σχήμα 4.6 : Αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή στερεάς κατάστασης Si(Li) (Περδικάκης, 2007).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY FLUORESCENCE)

5.1 Ανάλυση φασματομετρίας ακτίνων-X

Μια καλή ανάλυση αρχίζει με ένα καλά προετοιμασμένο δείγμα και μια καλή μέτρηση. Αυτός το κεφάλαιο περιγράφει πως προετοιμάζονται διαφορετικών τύπων δείγματα και πως μετρώνται με ακρίβεια.

Αφού ένα δείγμα μετρηθεί, μετά αναλύεται και αξιολογείται. Αυτό πραγματοποιείται σε δύο στάδια : στην Ποιοτική ανάλυση η οποία ακολουθείται από την Ποσοτική ανάλυση. Η Ποιοτική ανάλυση καθορίζει από το φάσμα που μετρήθηκε ποια στοιχεία είναι παρόντα και ποιες είναι οι τελικές τους εντάσεις. Σε πολλές περιπτώσεις ρουτίνας, τα στοιχεία του δείγματος είναι γνωστά και μόνο οι τελικές εντάσεις χρειάζεται να προσδιοριστούν. Οι τελικές εντάσεις χρησιμοποιούνται στην Ποσοτική ανάλυση για να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα.

Στη φασματομετρία ακτίνων-X διαχωρισμού ενέργειας και στη φασματομετρία ακτίνων-X διαχωρισμού μήκους κύματος συχνά χρησιμοποιούνται ελαφρά διαφορετικές μέθοδοι για την Ποιοτική ανάλυση. Στη φασματομετρία ακτίνων-X διαχωρισμού ενέργειας η περιοχή μιας κορυφής δίνει την ένταση ενώ στη φασματομετρία ακτίνων-X διαχωρισμού μήκους κύματος το ύψος της κορυφής δίνει την ένταση (Brouwer, 2006).

5.2 Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό από όλο το υλικό και για αυτό πρέπει να λαμβάνεται πολύ προσεκτικά. Μόλις ληφθεί, πρέπει επίσης να χειριστεί προσεκτικά.

Μια ακόμη βασική προϋπόθεση είναι ότι το δείγμα πρέπει να είναι ομοιογενές.

Τα περισσότερα φασματόμετρα ακτίνων-X έχουν σχεδιαστεί για να μετράνε δείγματα που έχουν σχήμα κυκλικού δίσκου με ακτίνα μεταξύ 5 και 50mm. Το δείγμα τοποθετείται σε ένα δειγματοφορέα που τοποθετείται στο φασματόμετρο ακτίνων-X. Ειδικές μεμβράνες επιτρέπουν τη μέτρηση υγρών. Οι διαφορετικοί τύποι δειγμάτων περιγράφονται παρακάτω.

- **ΣΤΕΡΕΑ**

Τα στερεά απαιτούν μόνο μια ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Σε πολλές περιπτώσεις, ο καθαρισμός και η στίλβωση είναι αρκετά. Τα μέταλλα μπορεί να οξειδωθούν εάν εκτεθούν στον αέρα, για αυτό το λόγο στίλβωνονται πριν μετρηθούν για να εξαλείψουν τη σκουριά.

- **ΣΚΟΝΕΣ**

Οι σκόνες μπορούν να τοποθετηθούν πάνω σε μία μεμβράνη και να μετρηθούν απευθείας. Μία άλλη τεχνική είναι να πιεστούν κάτω από υψηλές πιέσεις (20.000kg) διαμορφώνοντας ένα δισκίο (ταμπλέτα). Μερικές φορές προστίθεται ένα συνδετικό υλικό για να βελτιωθεί η ποιότητα της ταμπλέτας. Έπειτα η ταμπλέτα μετρείται και αναλύεται. Εάν χρησιμοποιηθεί ένα συνδετικό υλικό, τότε αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη στην ανάλυση διότι δεν ανήκει στο αρχικό δείγμα. Προσοχή επίσης πρέπει να δοθεί στο να είναι ομοιογενές το δείγμα.

- **ΥΓΡΑ**

Τα υγρά τοποθετούνται σε ειδικές φιαλίδια με μεμβράνες στην βάση τους. Τα υγρά δεν μπορούν να μετρηθούν μέσα στο κενό επειδή θα εξατμιστούν. Είναι πιθανό να μετρηθούν στον αέρα, αλλά ο αέρας απορροφά μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας και καθιστά αδύνατη τη μέτρηση των ελαφριών στοιχείων. Ο θάλαμος του φασματόμετρου τροφοδοτείται με αέριο ηλίου (He), τα υγρά δεν θα εξατμιστούν και δε θα απορροφηθεί σχεδόν καθόλου ακτινοβολία, λόγω του μικρού ατομικού αριθμού του ηλίου και του πολύ μικρού συντελεστή απορρόφησης.

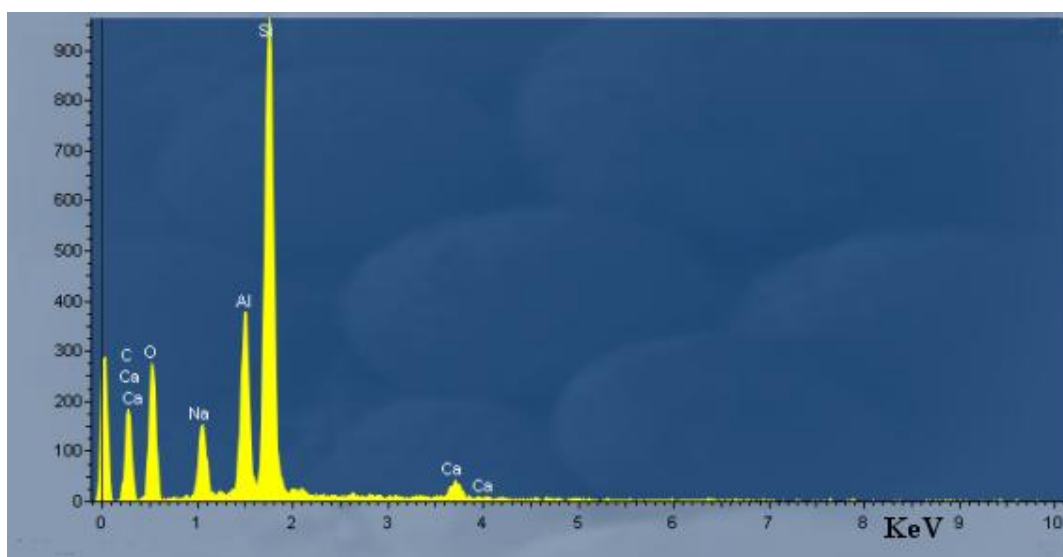
- **ΥΛΙΚΟ ΣΤΑ ΦΙΛΤΡΑ**

Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για να φιλτράρουν τον αέρα ή τα υγρά μπορούν να αναλυθούν με τη χρήση του φασματόμετρου ακτίνων-X. Το φίλτρο περιλαμβάνει μόνο μία πολύ μικρή ποσότητα του υλικού που πρόκειται να αναλυθεί. Τα φίλτρα δεν απαιτούν συγκεκριμένη προετοιμασία δείγματος και μπορούν να αναλυθούν απευθείας (Brouwer, 2006).

5.3 Μετρήσεις φασματομετρίας ακτίνων-X

Η φασματομετρία ακτίνων-X είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική και τα δείγματα πρέπει να είναι καθαρά. Ακόμη και τα δαχτυλικά αποτυπώματα πάνω σε ένα δείγμα μπορούν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της ανάλυσης. Για ακριβή αποτελέσματα, το φασματόμετρο (για παράδειγμα, οι ρυθμίσεις των kV της λυχνίας ή οι ρυθμίσεις του ανιχνευτή) συντονίζεται στα στοιχεία που θα αναλυθούν. Στη φασματομετρία ακτίνων-X διαχωρισμού ενέργειας, μετρείται ένα ολόκληρο φάσμα ταυτόχρονα και η περιοχή του προφίλ μιας κορυφής καθορίζει τη συγκέντρωση ενός στοιχείου. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι η μέτρηση του ύψους του προφίλ της κορυφής, αλλά θα χάνονταν πολλές πληροφορίες επειδή η περιοχή του προφίλ μιας κορυφής είναι λιγότερο ευαίσθητη σε θόρυβο απ' ό,τι το ύψος της ίδιας κορυφής (Brouwer, 2006). Στο παρακάτω Σχήμα (5.1) παρουσιάζεται ως παράδειγμα ένα χαρακτηριστικό φάσμα πλαγιοκλάστου ($\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$).

Σχήμα 5.1 : Χαρακτηριστικό φάσμα πλαγιοκλάστου ($\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$) (Περδικάτσης, 2007).



5.4 Βέλτιστες συνθήκες μέτρησης

Ο όρος ‘βέλτιστες’ μπορεί να ερμηνευτεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους και ο ορισμός εξαρτάται από τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται. Τα κριτήρια πρέπει να είναι η υψηλότερη ένταση, το χαμηλότερο υπόβαθρο, η ελάχιστη γραμμή επικάλυψης και πολλά άλλα. Η υψηλή ευαισθησία και το χαμηλό υπόβαθρο έχουν το πλεονέκτημα ότι οι γραμμές μπορούν να ανιχνευτούν και να μετρηθούν επακριβώς και γρήγορα. Η ελάχιστη γραμμή επικάλυψης έχει το πλεονέκτημα ότι η ένταση των γραμμών μπορεί να προσδιοριστεί αμέσως, χωρίς εξεζητημένες μαθηματικές τεχνικές. Οι ασθενείς γραμμές μπορούν επίσης να ανιχνευτούν δύσκολα όταν βρίσκονται στην άκρη ισχυρών γραμμών.

Η μέγιστη ένταση μιας γραμμής επιτυγχάνεται εάν η ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας είναι ακριβώς πάνω από την άκρη απορρόφησης αυτής της γραμμής. Σε συστήματα διαχωρισμού μήκους κύματος και σε συστήματα διαχωρισμού ενέργειας με άμεση διέγερση, αυτό μπορεί να συμβεί εφαρμόζοντας μια τάση στη λυχνία έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος της λυχνίας του φάσματος να έχει ενέργεια ακριβώς πάνω από την ακμή απορρόφησης της αναλυτικής γραμμής.

Η αλληλοεπικάλυψη γραμμών λαμβάνει χώρα όταν ενεργειακά η γραμμή ενός στοιχείου υπερκαλύπτει ενεργειακά μερικώς τη γραμμή ενός άλλου στοιχείου. Αυτή η παρεμβατική γραμμή μπορεί να προέλθει από ένα στοιχείο μέσα από το δείγμα, καθώς επίσης και από ένα στοιχείο μέσα στη λυχνία, στον κρύσταλλο, στο δευτερογενή στόχο ή σε οποιοδήποτε άλλο συστατικό.

Η υψηλή ευκρίνεια και/ ή διασπορά πετυχαίνουν ελάχιστο βαθμό επικάλυψης. Σε φασματομέτρα ακτίνων-Χ διαχωρισμού μήκους κύματος, ο κρύσταλλος και το διάφραγμα καθορίζουν το βαθμό αλληλοεπικάλυψης, ο οποίος μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη επιλογή κατάλληλου κρυστάλλου και διαφράγματος. Σε φασματομέτρα ακτίνων-Χ διαχωρισμού ενέργειας, ο ανιχνευτής και οι ρυθμίσεις του αναλυτή πολλαπλών καναλιών έχουν μεγάλη επιρροή στην ευκρίνεια και πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά. Σε μερικές περιπτώσεις επίσης αξίζει να μετρηθεί μια πιο αδύναμη γραμμή ενός στοιχείου εάν μια πιο ισχυρή γραμμή επικαλύπτεται ενώ η πιο αδύναμη δεν επικαλύπτεται. Η διακριτική ικανότητα ορίζεται από το εύρος της γραμμής MnK α , η οποία είναι <150 eV.

Για φασματομέτρα ακτίνων-Χ που χρησιμοποιούν δευτερογενείς στόχους, η επιλογή του κατάλληλου στόχου είναι σημαντική. Χρησιμοποιώντας ένα δευτερογενή στόχο ή πρωτογενή λυχνία που διεγείρει μόνο τα στοιχεία του ενδιαφέροντος και όχι τα στοιχεία που δίνουν γραμμές αλληλοεπικάλυψης, βοηθάει στην ελάττωση της επικάλυψης της γραμμής και στην καλύτερη διακριτική ικανότητα (Brouwer, 2006).

5.5 Ποιοτική και Ποσοτική ανάλυση

Το πρώτο βήμα στην ανάλυση είναι να καθοριστούν οι θέσεις κορυφής και οι περιοχές των γραμμών των προφίλ. Οι θέσεις των κορυφών αντιπροσωπεύουν την παρουσία των στοιχείων και οι περιοχές αντιπροσωπεύουν τις εντάσεις των γραμμών. Όταν τα στοιχεία σε ένα δείγμα είναι από πριν γνωστά, χρειάζεται μόνο οι εντάσεις να προσδιοριστούν. Οι ποσοτικές αναλύσεις απαιτούν τελικές εντάσεις, που σημαίνει ότι το υπόβαθρο πρέπει να αφαιρεθεί από το φάσμα (Brouwer, 2006).

Στην ποσοτική ανάλυση, οι τελικές εντάσεις μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις. Η συνήθης διαδικασία είναι να βαθμονομηθεί το φασματομέτρο μετρώντας ένα ή περισσότερα υλικά αναφοράς. Η βαθμονόμηση με καμπύλες αναφοράς καθορίζει τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων και της έντασης των γραμμών αυτών των στοιχείων. Άγνωστες συγκεντρώσεις μπορούν να προσδιοριστούν με τις παραπάνω καμπύλες με βάση τις εντάσεις που έχουν μετρηθεί.

Αναλυτικότερα, όσον αφορά την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, μπορούμε να πούμε ότι το αναλυμένο δείγμα συνήθως έχει κονιοποιηθεί και διαμορφωθεί με ειδική πρέσσα σε δισκίο. Το δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες-Χ ειδικής λυχνίας όπως W, Rh, Au, Mo με συνηθέστερη λυχνία αυτής του Rh. Το δείγμα διεγείρεται και εκπέμπει ακτίνες-Χ των στοιχείων που το αποτελούν.

Στο φασματομέτρο μήκους κύματος, σαρώνοντας μία συγκεκριμένη περιοχή 2Θ με το γωνιόμετρο του φασματομέτρου παρατηρούμε ανακλάσεις εφ' όσον ικανοποιούνται τα κριτήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω και πληρούται η εξίσωση του Bragg (Περδικάκης, 2007) :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

Όπου :

λ = μήκος κύματος, n = ακέραιος αριθμός

Θ = γωνία περίθλασης και

$2d$ = ενδοκρυσταλλική απόσταση ενός μονοκρυστάλλου αναλυτή.

Λύνοντας την εξίσωση του Bragg ως προς λ ($2d$ = σταθερό, Θ μετράται) προσδιορίζουμε το αντίστοιχο χημικό στοιχείο.

Η ένταση των ακτίνων – Χ για κάθε ανάκλαση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα :

$$I_{i\lambda} = f(C_i)$$

Η περιεκτικότητα του i-στοιχείου ενός αγνώστου δείγματος x, ισούται με :

$$C_{ix} = I_{ix} / I_i(std) * C_i(std) * K_i,$$

Όπου:

I_{ix} , $I_i(std)$ = οι εντάσεις του αγνώστου δείγματος και δείγματος αναφοράς,

$C_i(std)$ = η περιεκτικότητα δείγματος αναφοράς και

K_i = ο συντελεστής διόρθωσης (ο οποίος αφορά κυρίως λάθη από τους διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης μάζας μεταξύ αγνώστου δείγματος και αναφοράς).

Για ιχνοστοιχεία ισχύει :

$$C_{iX} = I_{iX} / I_{iStd} * C_{iStd} * \frac{\mu_x}{\mu_{std}}$$

Όπου :

μ_i = ο συντελεστής απορρόφησης μάζας,

$$\mu_x = \sum_{i=1}^n \mu_i C_i \text{ και}$$

μ_i , C_i = οι επί μέρους συντελεστές απορρόφησης και περιεκτικότητας των στοιχείων του δείγματος.

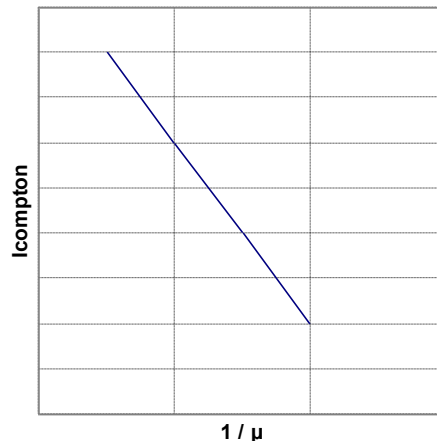
Ο συντελεστής απορρόφησης μάζας μ είναι αντιστρόφως ανάλογος της έντασης του φαινομένου Compton. (Η ένταση I Compton είναι γραμμική συνάρτηση του $1/\mu$ του δείγματος).

Το φαινόμενο Compton οφείλεται στη σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με τους νόμους της ελαστικής σύγκρουσης. Το φωτόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειάς του στη σύγκρουση ώστε $\lambda' > \lambda$. Το $\Delta\lambda$ είναι περίπου ίσο με 0.03 E.

$$C_{i_X} = I_{i_X} / I_{i_{Std}} * C_{i_{Std}} * \frac{1/I_{Compton_X}}{1/I_{Compton_{Std}}}$$

Για τη διόρθωση ως προς μ χρησιμοποιείται η ένταση του Compton Peak της κύριας ανάκλασης του στοιχείου εκπομπής της λυχνίας ακτίνων-X (π.χ. Rh K α Compton) (Περδικάκης, 2007).

ΣΧΗΜΑ 5.2 : Γραφική παράσταση του $1/\mu$ σε σχέση με την ένταση του Compton Peak (Περδικάκης, 2007).



Ο συντελεστής απορρόφησης μάζας μπορεί ευκολα να υπολογιστεί με τη βοήθεια του φαινομένου Compton επειδή η ένταση Compton είναι γραμμική συνάρτηση του $1/\mu$ του δείγματος.

Υπάρχουν αλγόριθμοι οι οποίοι επιτρέπουν όλες τις απαραίτητες διορθώσεις για την μετατροπή των εντάσεων των ακτίνων-X σε περιεκτικότητες.

Η φασματομετρία ακτίνων-X διακρίνεται για τα χαμηλά όρια ανίχνευσης των στοιχείων, π.χ. Rb, Sr, Y, Nb, Zr = 1ppm (Περδικάκης, 2007).

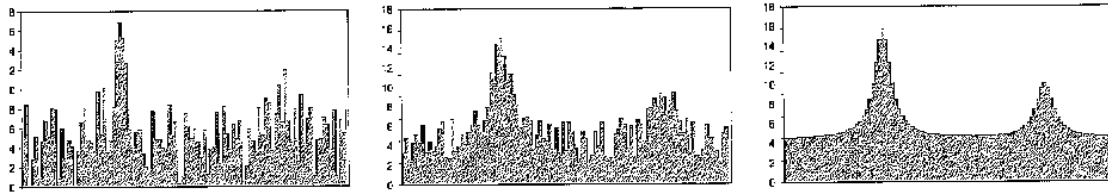
5.6 Στατιστική εντάσεων και όριο ανίχνευσης

Ο ανιχνευτής μετράει τα εισερχόμενα φωτόνια σε μορφή παλμών, κάτι το οποίο είναι παρόμοιο με το μέτρημα των σταγόνων βροχής. Όταν βρέχει, ο αριθμός των σταγόνων που πέφτει μέσα σε έναν κουβά (παλμοί στην περίπτωση μετρητή ακτίνων-X) σε ένα δευτερόλεπτο δεν είναι πάντα ακριβώς ο ίδιος. Παίρνοντας μέτρηση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και υπολογίζοντας τον μέσο όρο ανά δευτερόλεπτο δίνεται ένα πιο ακριβές αποτέλεσμα. Εάν βρέχει με μεγάλη ένταση, απαιτείται μόνο ένα μικρό χρονικό διάστημα για να δοθεί ένας πιο ακριβής αριθμός σταγόνων ανά δευτερόλεπτο, αλλά απαιτείται περισσότερος χρόνος εάν βρέχει ελαφρά.

Οι σταγόνες βροχής έχουν διαφορετικά μεγέθη και η μέτρηση όλων των σταγόνων με ένα συγκεκριμένο μέγεθος είναι ισοδύναμη με τη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε ολόκληρο το φάσμα. Για να ειπωθεί εάν υπάρχουν περισσότερες σταγόνες ενός μεγέθους απ' ότι ενός άλλου, πρέπει να μετρήσουμε έναν επαρκή αριθμό σταγόνων (Brouwer, 2006).

Ένα ιστόγραμμα των καταμετρημένων σταγόνων θα έμοιαζε με αυτό του Σχήματος 5.3.

Σχήμα 5.3 : Αριθμός των καταμετρημένων σταγόνων ανά δευτερόλεπτο (Brouwer, 2006).



Το ύψος της έντασης αντιστοιχεί στον αριθμό των σταγόνων που έχουν μετρηθεί και έχουν ένα συγκεκριμένο μέγεθος. Η αριστερή εικόνα είναι το αποτέλεσμα μετά από μικρό χρονικό διάστημα, η μεσαία εικόνα είναι το αποτέλεσμα μετά από μεσαίο χρονικό διάστημα και η δεξιά εικόνα είναι μετά από πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Όσο μεγαλύτερης διάρκειας είναι η μέτρηση τόσο περισσότερο φανερό γίνεται πως ο αριθμός των σταγόνων δεν είναι ο ίδιος για το κάθε μέγεθος.

Και πάλι επιστρέφουμε στις ακτίνες-X. Για να ανιχνευτεί η κορυφή ενός στοιχείου, πρέπει να είναι σημαντικά πάνω από το θόρυβο (μεταβλητότητα) στο υπόβαθρο. Ο θόρυβος εξαρτάται από τον αριθμό των μετρούμενων φωτονίων των ακτίνων-X. Όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των φωτονίων που μετρώνται, τόσο μεγαλύτερος είναι ο θόρυβος. Η ανάλυση είναι κοινά βασισμένη στον αριθμό των μετρούμενων φωτονίων ανά δευτερόλεπτο αλλά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο θόρυβος εξαρτάται από το συνολικό αριθμό των φωτονίων που μετρήθηκαν. Μετρώντας για μεγαλύτερη χρονική περίοδο, είναι πιθανό να συλλεχθούν περισσότερα φωτόνια και συνεπώς να μειωθεί ο θόρυβος.

Μια κοινώς αποδεκτή εξήγηση για το όριο ανίχνευσης είναι πως η τελική ένταση της κορυφής πρέπει να είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από την τυπική απόκλιση του θορύβου του υποβάθρου. Η τυπική απόκλιση του θορύβου του υποβάθρου ισοδυναμεί με την τετραγωνική ρίζα της έντασης, για αυτό τα στοιχεία λέγεται ότι είναι ανιχνεύσιμα εάν :

$$N_p/N_b^{1/2} \geq 3,$$

Όπου:

N_p = ο αριθμός των παλμών (κρούσεων) που μετρήθηκαν στην κορυφή και

N_b = ο αριθμός των παλμών (κρούσεων) που μετρήθηκαν στο υπόβαθρο

(Brouwer, 2006).

Ένα χαμηλό υπόβαθρο δίνει χαμηλά όρια ανίχνευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

6.1 Μετρήσεις, συσχετίσεις και γραφικές παραστάσεις

Αρχικά δημιουργήσαμε ένα δείγμα ενιαίο αναφοράς που αποτελούνταν από γνωστά οξείδια, που συναντάμε σε τέφρες λιγνιτών, σε μορφή σκόνης με γνωστές συγκεντρώσεις Πίνακας 6.1. Τα επί μέρους δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο προκειμένου να φύγει όλη η πιθανή περιεχόμενη υγρασία τους. Τα οξείδια CaO, MgO, SO₃, K₂O προστέθηκαν σε μορφή αλάτων όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2, μετατρέποντας τα gr των παραπάνω οξειδίων σε gr των αλάτων τους. Η τελική σύσταση του σύνθετου δείγματος αναφοράς δίδεται στον Πίνακα 6.3

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 : Σύσταση του αρχικού δείγματος αναφοράς

Στοιχεία	Ποσότητα %	Ποσότητα gr
SiO ₂	65	13
Al ₂ O ₃	5	1
CaO	20	4
SO ₃	2	0,4
Fe ₂ O ₃	5	1
MgO	2	0,4
K ₂ O	1	0,2
Σύνολο	100	20,00

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 : Στοιχεία και οι περιεκτικότητές τους που τελικά αποτέλεσαν το δείγμα (A standard).

Στοιχεία	Ποσότητα %	Ποσότητα gr
SiO ₂	51,48	13
Al ₂ O ₃	3,96	1
CaCO ₃	28,29	7,14
CaSO ₄	2,69	0,68
Fe ₂ O ₃	3,96	1
MgCO ₃	3,29	0,84
KCl	6,26	1,58
Σύνολο	100	25,24

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 : Συγκεντρώσεις των στοιχείων που λήφθηκαν με μεγάλη ακρίβεια.

Στοιχεία	Δείγμα A standard (%)	Δείγμα A standard (gr)
SiO ₂	52,41	13,0001
Al ₂ O ₃	4,03	1,001
CaCO ₃	28,79	7,14
CaSO ₄	2,74	0,68
Fe ₂ O ₃	4,04	1,002
MgO	1,61	0,3998
KCl	6,37	1,58
Σύνολο	100	24,8029

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τέσσερα νέα δείγματα (K,L,M,N), με περιεκτικότητες 40%, 30%, 20% και 10% από το αρχικό δείγμα A (std) προσθέτοντας αντίστοιχα 60%, 70%, 80% και 90% ξυλίτη (τέφρα δείγματος ξυλίτη = 3.8%) με σκοπό τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης μ και του συντελεστή $1/\mu$ από το κάθε δείγμα ξεχωριστά και τη δημιουργία διαγραμμάτων για τις συσχετίσεις τους με άλλες παραμέτρους. Έτσι λοιπόν έχουμε τους παρακάτω πίνακες :

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4 : Περιεκτικότητες των στοιχείων στα τέσσερα δείγματα 40% A std, 30% A std, 20% A std και 10% A std.

Στοιχεία	40% A std	30% A std	20% A std	10% A std
SiO ₂	20,964	15,723	10,482	5,241
Al ₂ O ₃	1,612	1,209	0,806	0,403
CaCO ₃	11,516	8,637	5,758	2,879
CaSO ₄	1,096	0,822	0,548	0,274
Fe ₂ O ₃	1,616	1,212	0,808	0,404
MgO	0,644	0,483	0,322	0,161
KCl	2,548	1,911	1,274	0,637
Μερικό Σύνολο	40	30	20	10
Ξυλίτης	60	70	80	90
Σύνολο	100	100	100	100

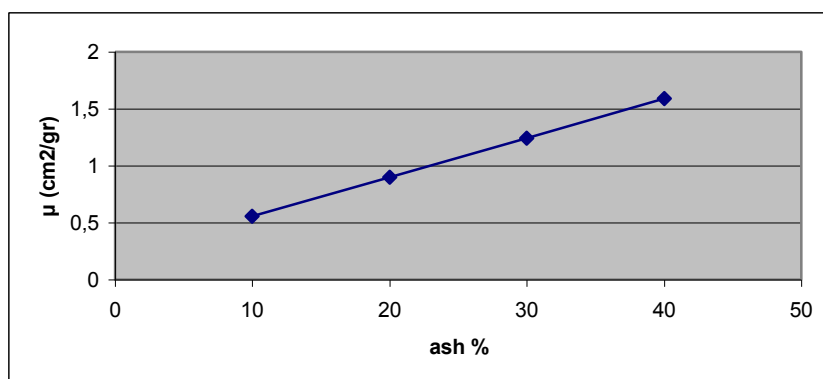
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και συντελεστής $1/\mu$ στα τέσσερα νέα δείγματα K, L, M, N.

	100% A	60% ξυλίτης+40% A std (K)	70% ξυλίτης+30% A std (L)	80% ξυλίτης+20% A std (M)	90% ξυλίτης+10% A std (N)
$\mu(\text{cm}^2/\text{gr})$	3,658	1,588	1,243	0,8985	0,5536
$1/\mu(\text{gr}/\text{cm}^2)$	0,2734	0,6297	0,804	1,113	1,8063

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6 : Ποσοστά τέφρας επί τις % και συντελεστές απορρόφησης μάζας μ στα δείγματα K, L, M, N.

	ash %	$\mu (\text{cm}^2/\text{gr})$
K	40	1,588
L	30	1,243
M	20	0,8985
N	10	0,5536

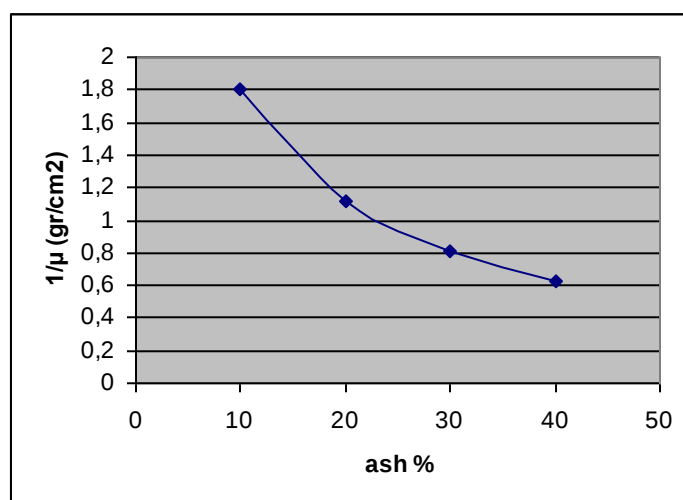
ΣΧΗΜΑ 6.1 : Γραφική παράσταση της τέφρας (ash) επί τις % των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με το συντελεστή απορρόφησης μ .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.7 : Ποσοστά τέφρας επί τις % και συντελεστές 1/μ στα δείγματα K, L, M, N.

	ash %	1/μ (gr/cm ²)
K	40	0,629
L	30	0,804
M	20	1,113
N	10	1,806

ΣΧΗΜΑ 6.2 : Γραφική παράσταση του συντελεστή 1/μ σε σχέση με τα τέσσερα δείγματα K, L, M, N.



Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο συντελεστής απορρόφησης μάζας υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\mu_{\lambda} = \sum_{(i=1,...,n)} \mu_{\lambda i} * C_i$$

Όπου :

$\mu_{\lambda i}$ = ο συντελεστής απορρόφησης μάζας του στοιχείου i για το μήκος κύματος λ (εδώ λ = 0,5854 επειδή έχουμε χρήση λυχνίας Pd),

n = ο αριθμός χημικών στοιχείων στο δείγμα και

C_i = η περιεκτικότητα του στοιχείου i στο δείγμα.

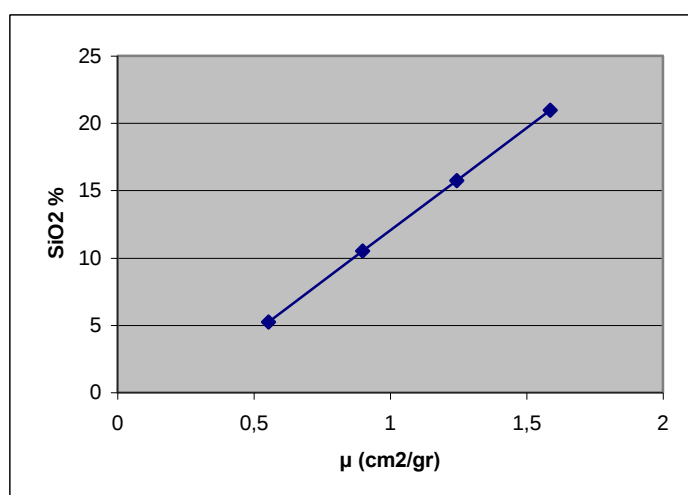
Έτσι λοιπόν, από πίνακες βρίσκουμε τους συντελεστές απορρόφησης μάζας του κάθε στοιχείου του δείγματος για μήκος κύματος λ = 0,5854 (μήκος κύματος της λυχνία Pd που χρησιμοποιούμε), μετά τους πολλαπλασιάζουμε με τις περιεκτικότητες του κάθε στοιχείου του δείγματος και τέλος αθροίζουμε τα γινόμενα βρίσκοντας έτσι το συντελεστή απορρόφησης μάζας του δείγματος που εξετάζουμε.

Στη συνέχεια μπορούμε να παρατηρήσουμε σε διαγράμματα τη συσχέτιση των συντελεστών απορρόφησης μάζας μ από τα τέσσερα δείγματα που δημιουργήσαμε με τα ποσοστά επί τις % του κάθε στοιχείου ξεχωριστά, η οποία συσχέτιση παρατηρείται ότι είναι αναλογική.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.8 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του SiO_2 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm^2/gr)	SiO_2 %
K	1,588	20,964
L	1,243	15,723
M	0,8985	10,482
N	0,5536	5,241

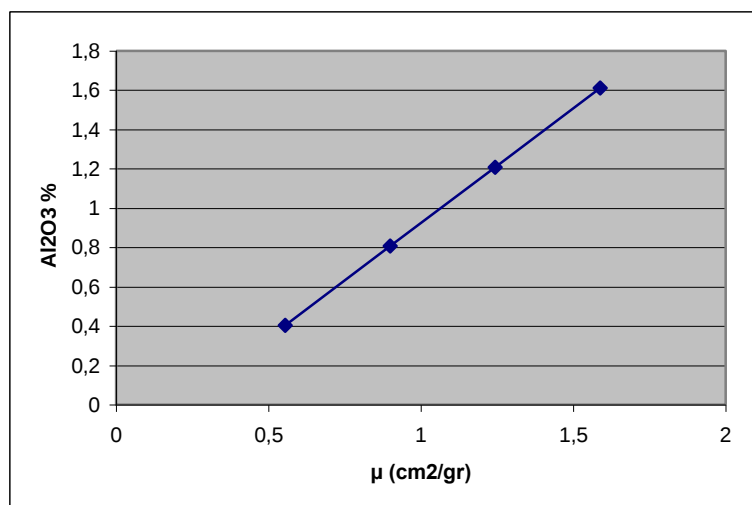
ΣΧΗΜΑ 6.3 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το SiO_2 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.9: Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του Al_2O_3 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm^2/gr)	Al_2O_3 %
K	1,588	1,612
L	1,243	1,209
M	0,8985	0,806
N	0,5536	0,403

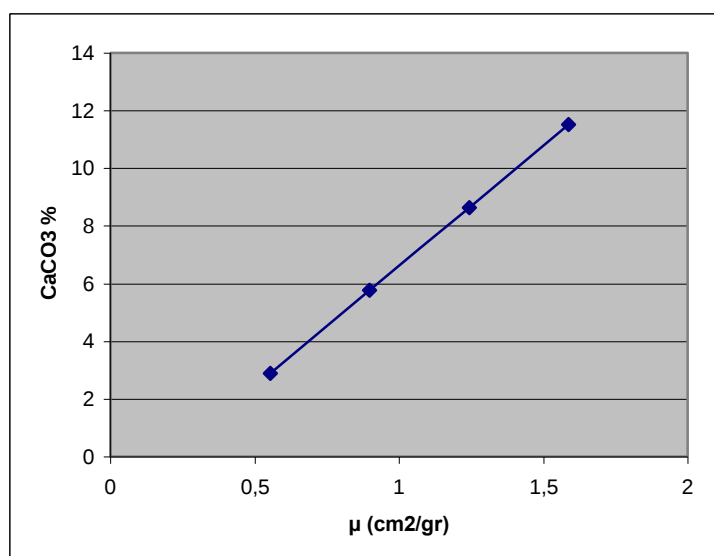
ΣΧΗΜΑ 6.4 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το Al_2O_3 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.10 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του CaCO_3 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm ² /gr)	CaCO_3 %
K	1,588	11,516
L	1,243	8,637
M	0,8985	5,758
N	0,5536	2,879

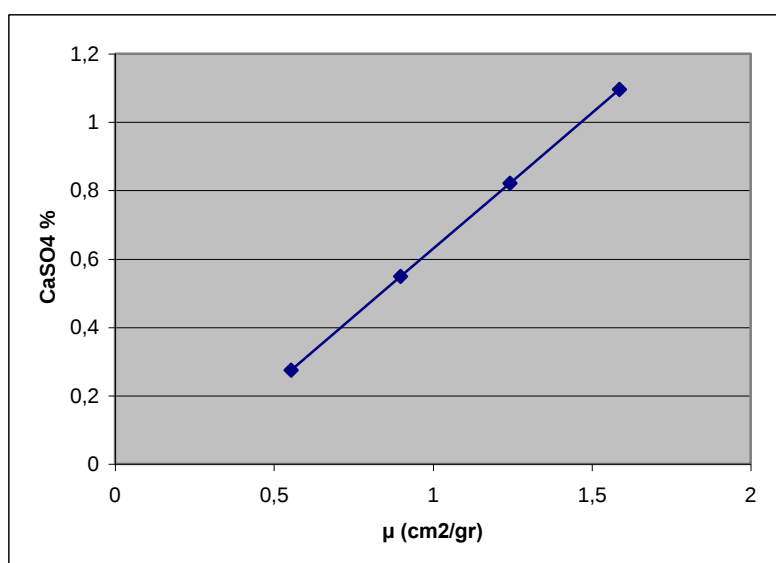
ΣΧΗΜΑ 6.5 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το CaCO_3 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.11 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του CaSO_4 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm^2/gr)	CaSO_4 %
K	1,588	1,096
L	1,243	0,822
M	0,8985	0,548
N	0,5536	0,274

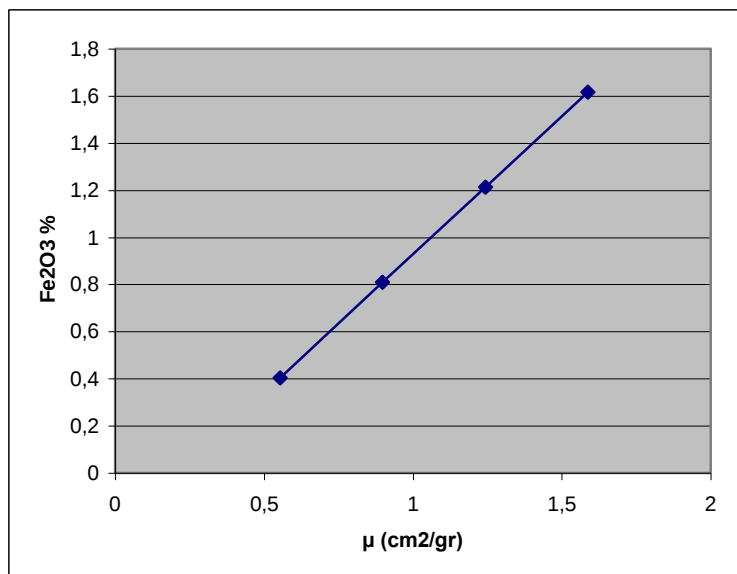
ΣΧΗΜΑ 6.6 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το CaSO_4 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.12 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του Fe_2O_3 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm^2/gr)	Fe_2O_3 %
K	1,588	1,616
L	1,243	1,212
M	0,8985	0,808
N	0,5536	0,404

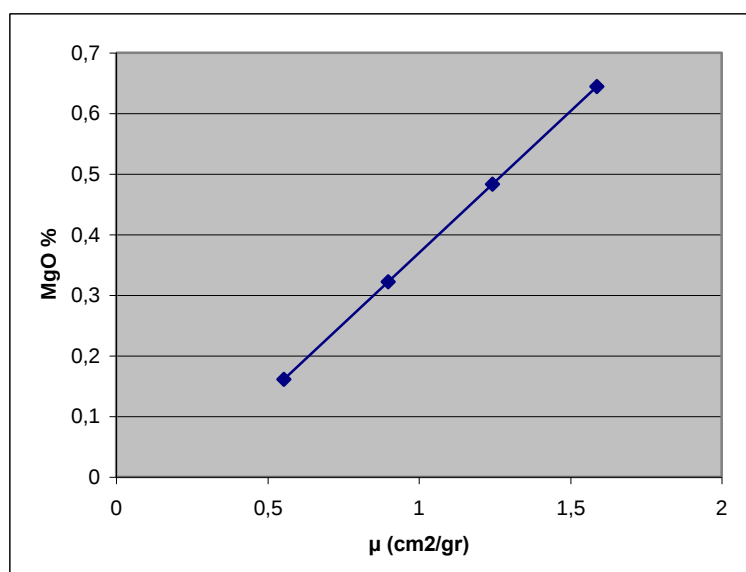
ΣΧΗΜΑ 6.7 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το Fe_2O_3 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.13 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του MgO στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm ² /gr)	MgO %
K	1,588	0,644
L	1,243	0,483
M	0,8985	0,322
N	0,5536	0,161

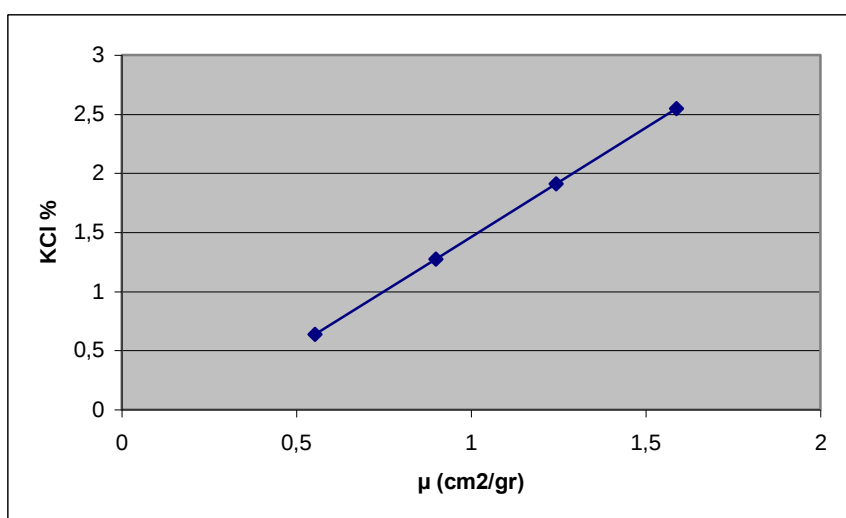
ΣΧΗΜΑ 6.8 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το MgO .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.14 : Συντελεστής απορρόφησης μάζας μ και ποσοστό επί τις % του KCl στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	μ (cm ² /gr)	KCl %
K	1,588	2,548
L	1,243	1,911
M	0,8985	1,274
N	0,5536	0,637

ΣΧΗΜΑ 6.9 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ σε σχέση με το KCl.

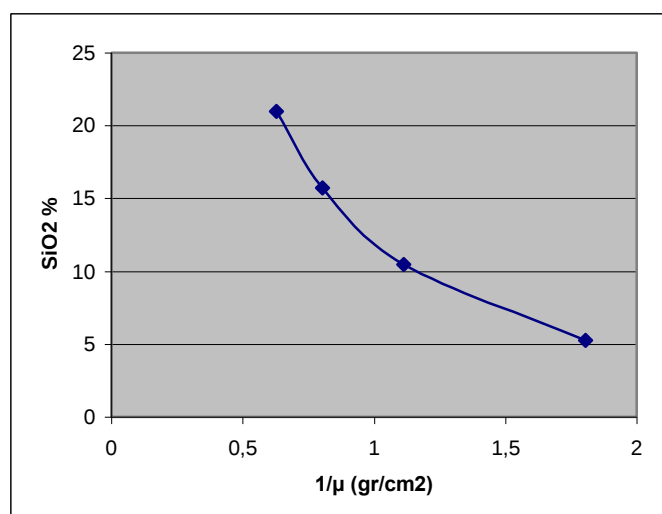


Στη συνέχεια μπορούμε να παρατηρήσουμε σε διαγράμματα τη συσχέτιση των συντελεστών $1/\mu$ από τα τέσσερα δείγματα που δημιουργήσαμε με τα ποσοστά επί τις % του κάθε στοιχείου ξεχωριστά, η οποία συσχέτιση παρατηρείται ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.15 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του SiO_2 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	SiO_2 %
K	0,6297	20,964
L	0,804	15,723
M	1,113	10,482
N	1,8063	5,241

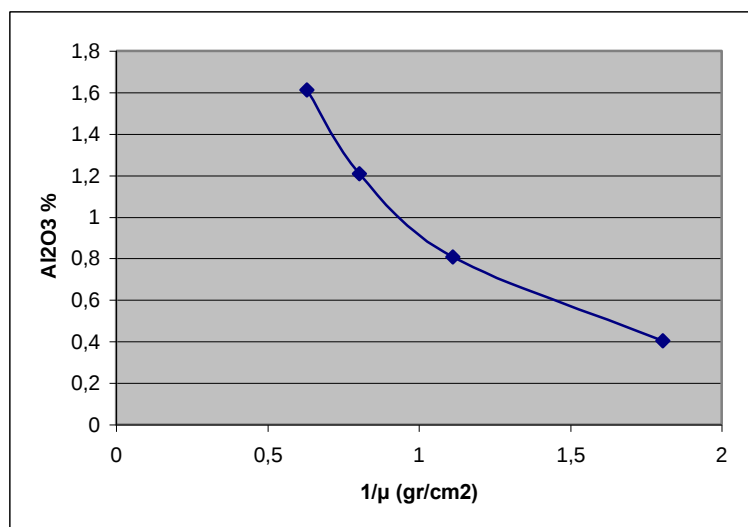
ΣΧΗΜΑ 6.10 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το SiO_2 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.16 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του Al_2O_3 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	Al_2O_3 %
K	0,6297	1,612
L	0,804	1,209
M	1,113	0,806
N	1,8063	0,403

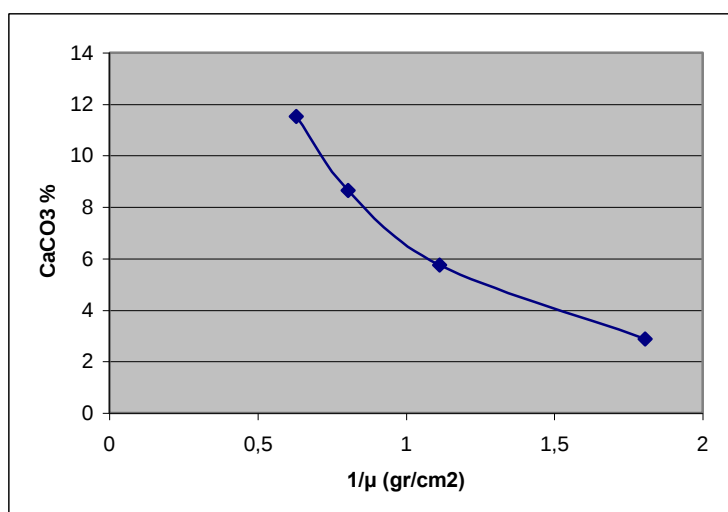
ΣΧΗΜΑ 6.11 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το Al_2O_3 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.17 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του $CaCO_3$ στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	$CaCO_3$ %
K	0,6297	11,516
L	0,804	8,637
M	1,113	5,758
N	1,8063	2,879

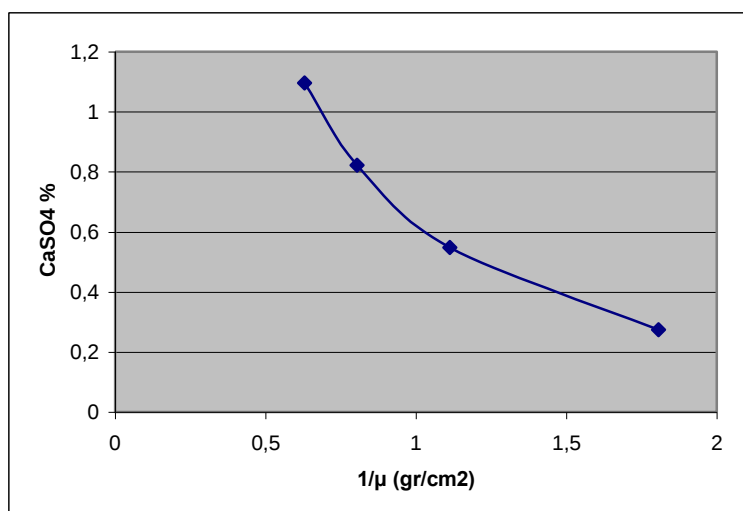
ΣΧΗΜΑ 6.12: Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το $CaCO_3$.



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.18 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του CaSO_4 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	CaSO_4 %
K	0,6297	1,096
L	0,804	0,822
M	1,113	0,548
N	1,8063	0,274

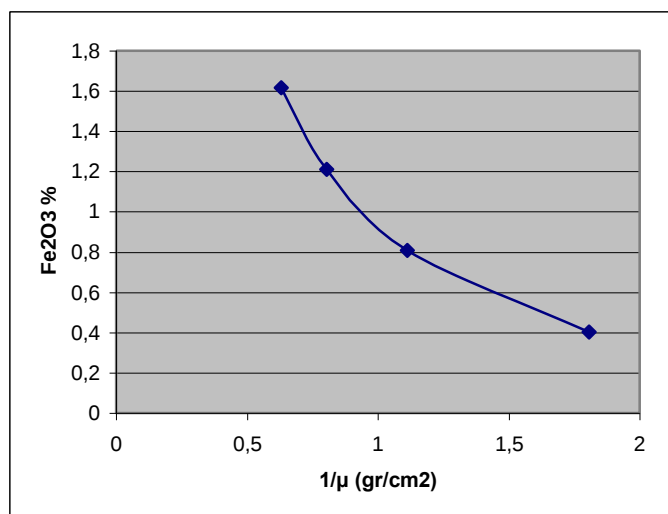
ΣΧΗΜΑ 6.13 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το CaSO_4 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.19 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του Fe_2O_3 στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	Fe_2O_3 %
K	0,6297	1,616
L	0,804	1,212
M	1,113	0,808
N	1,8063	0,404

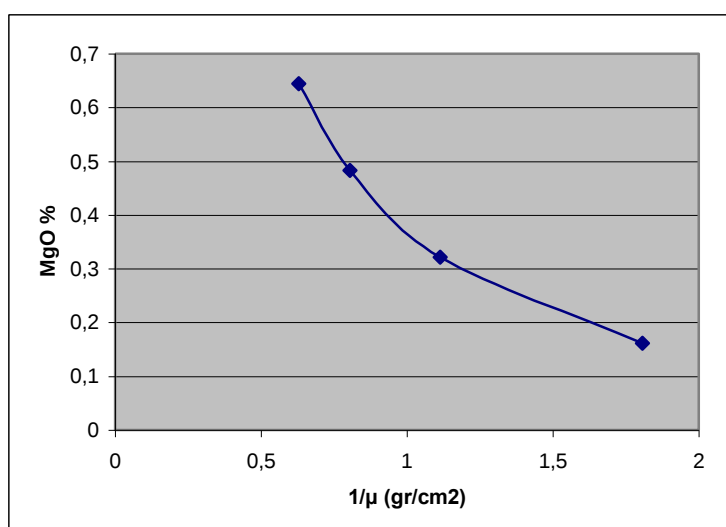
ΣΧΗΜΑ 6.14 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το Fe_2O_3 .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.20 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του MgO στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	MgO %
K	0,6297	0,644
L	0,804	0,483
M	1,113	0,322
N	1,8063	0,161

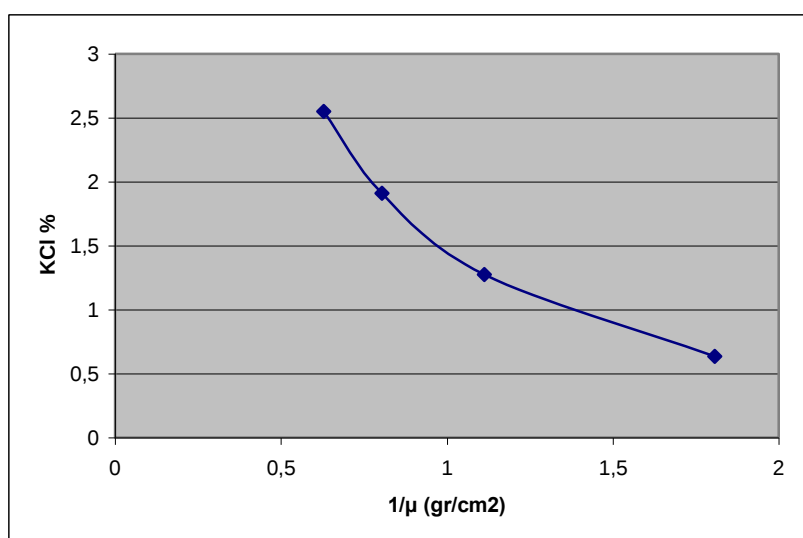
ΣΧΗΜΑ 6.15 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το MgO .



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.21 : Συντελεστής $1/\mu$ και ποσοστό επί τις % του KCl στα δείγματα K, L, M, N.

Δείγμα	$1/\mu$ (gr/cm ²)	KCl %
K	0,6297	2,548
L	0,804	1,911
M	1,113	1,274
N	1,8063	0,637

ΣΧΗΜΑ 6.16 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ σε σχέση με το KCl.



Μετρήσεις

Οι μετρήσεις στο φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας S2 RANGER έγιναν σε ειδικά διαμορφωμένα δισκία με 5 γραμμάρια υλικού και 0.5 γραμμάρια ειδικής ρητίνης, σαν συνδετικό υλικό. Οι μετρήσεις έγιναν μετρώντας την ένταση στο Compton Peak της λυχνίας Pd που χρησιμοποιείται στο παραπάνω φασματόμετρο.

Στον πίνακα 6.22 δίδονται οι εντάσεις των δειγμάτων που μετρήθηκαν σε θέσεις θορύβου (Background) και των ανακλάσεων (Peaks) Pd Ka και Pd Compton.

Οι καθαρές εντάσεις μετά την αφαίρεση του θορύβου δίδονται στον πίνακα 6.24.

Στον πίνακα 6.24 δίδονται οι υπολογισθείσες εντάσεις και στον πίνακα 6.25 τα ποσοστά τέφρας των δειγμάτων που μετρήθηκαν με τις αντίστοιχες εντάσεις του Compton peak.

Στο σχήμα 6.17 δίδεται η γραφική παράσταση μεταξύ ποσοστού του ανόργανου υλικού (τέφρας) και έντασης του Compton Peak χωρίς διόρθωση του θορύβου (Background). Παρατηρείται αύξηση της Έντασης του Compton Peak με μείωση του ποσοστού του ανόργανου υλικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι κατανοητή δεδομένου ότι η ένταση του Compton Peak είναι αντιστρόφως ανάλογη του συντελεστή απορρόφησης μάζας, μ , ο οποίος αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού του ανόργανου υλικού (σχήματα 6.17 , 6.18 , 6.19 και 6.20).

Στο σχήμα 6.18 δίδεται η γραφική παράσταση μεταξύ ποσοστού του ανόργανου υλικού (τέφρας) και έντασης του Compton Peak/Peak PdKa. Και εδώ η συμπεριφορά είναι παρόμοια του σχήματος 6.17. Δεδομένου ότι αυτός ο λόγος των εντάσεων είναι σταθερός αριθμός για κάθε δείγμα ανεξάρτητα από τις συνθήκες μέτρησης του οργάνου, η καμπύλη αυτή είναι προτιμότερη από την αντίστοιχη του σχήματος 6.17.

Στον πίνακα 6.28 δίνεται η ποσοστιαία ποσοτική ορυκτολογική σύσταση των λιγνιτικών δειγμάτων που αναλύθηκαν. Τα δείγματα αυτά είναι έντονα ασβεστούχα με συνέπεια να έχουν υψηλότερους και διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης μάζας από τα συνθετικά δείγματα αναφοράς που παρασκευάστηκαν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.22 : Εντάσεις και ενέργειες των δειγμάτων K, L, M, N και των άγνωστων δειγμάτων Bunker 2, Bunker 3, Στρ.Λιγνίτη 1, Bunker 4, Στρ.Λιγνίτη 4.

I (Cps)					
		E 808	E 809	E 810	E 811
	Ενέργεια (KeV)	K	L	M	N
Background 1(a)	21,661	68,673	66,295	72,12	74,801
Pd Ka (b)	21,134	258,54	247,47	224,66	224,23
Pd Compton (c)	20,163	495,37	523,29	558,19	583,63
Background 2 (d)	17,879	83,344	87,562	96,455	102,09

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.23 : Συνέχεια του πίνακα 6.22.

I (Cps)					
	E 812	E 813	E 814	E 815	E 816
	Bunker 2	Bunker 3	Στρ.Λιγνίτη 1	Bunker 4	Στρ.Λιγνίτη 4
Background 1(a)	49,54	64,356	62,611	54,328	47,28
Pd Ka (b)	240,08	233,82	232,62	244,22	231,52
Pd Compton (c)	406,82	458,72	505,27	396,75	314,71
Background 2 (d)	68,084	79,255	84,973	66,335	56,358

Σημείωση :

E808 = K = 6gr ξυλίτη + 4gr A $\rightarrow 1/\mu = 0,629 \text{ (gr/cm}^2\text{)}$

E809 = L = 7gr ξυλίτη + 3gr A $\rightarrow 1/\mu = 0,804 \text{ (gr/cm}^2\text{)}$

E810 = M = 8gr ξυλίτη + 2gr A $\rightarrow 1/\mu = 1,113 \text{ (gr/cm}^2\text{)}$

E811 = N = 9gr ξυλίτη + 1gr A $\rightarrow 1/\mu = 1,806 \text{ (gr/cm}^2\text{)}$

(c) = Pd Compton = I Compton

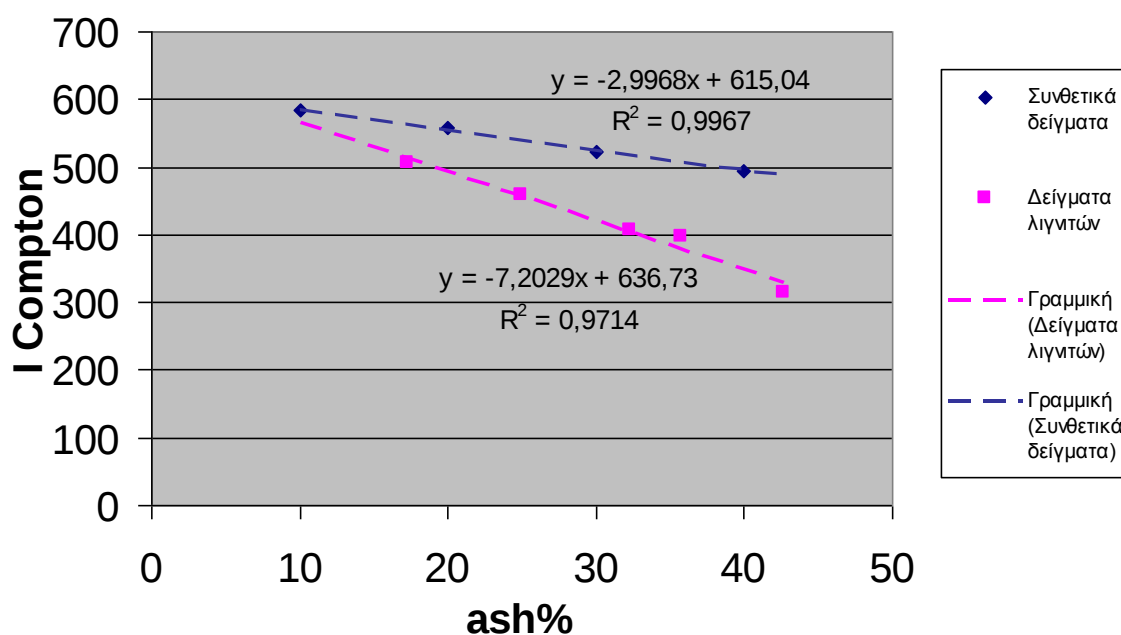
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.24 : Υπολογισμός των Εντάσεων Pd Ka και Pd Ka Compton.

Δείγμα	Net intensity Pd Ka (Cps) e=(b-a)	Net intensity Compton (Cps) j=(c-a)	Net Intensity PdKa με 2 Bgr b-[(a+d)/2] (Cps)	Net Intensity Compton PdKa με 2 Bgr c-[(a+d)/2] (Cps)	I Compton/ I PdKa j / e
K	189,867	426,697	182,5315	419,3615	2.25
L	181,175	456,995	170,5415	446,3615	2.52
M	152,54	486,07	140,3725	473,9025	3.82
N	149,429	508,829	135,7845	495,1845	3.41
Bunker 2	190,54	357,28	181,268	348,008	1.88
Bunker 3	169,464	394,364	162,0145	386,9145	2.33
Στρ. Λιγνίτη 1	170,009	442,659	158,828	431,478	2.60
Bunker 4	189,892	342,422	183,8885	336,4185	1.80
Στρ. Λιγνίτη 4	184,24	267,43	179,701	262,891	1.45

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.25 : Ποσοστά τέφρας επί τις % και εντάσεις I Compton σε όλα τα δείγματα.

Δείγμα	Ash %	I Compton (Cps)	Net Intensity Compton PdKα	I Compton/I PdKα
K	40	495,37	419,3615	2.25
L	30	523,29	446,3615	2.52
M	20	558,19	473,9025	3.82
N	10	583,63	495,1845	3.41
Bunker 2	32,27	406,82	348,008	1.88
Bunker 3	24,95	458,72	386,9145	2.33
Στρ.Λιγνίτη 1	17,28	505,27	431,478	2.60
Bunker 4	35,76	396,75	336,4185	1.80
Στρ.Λιγνίτη 4	42,65	314,71	262,891	1.45

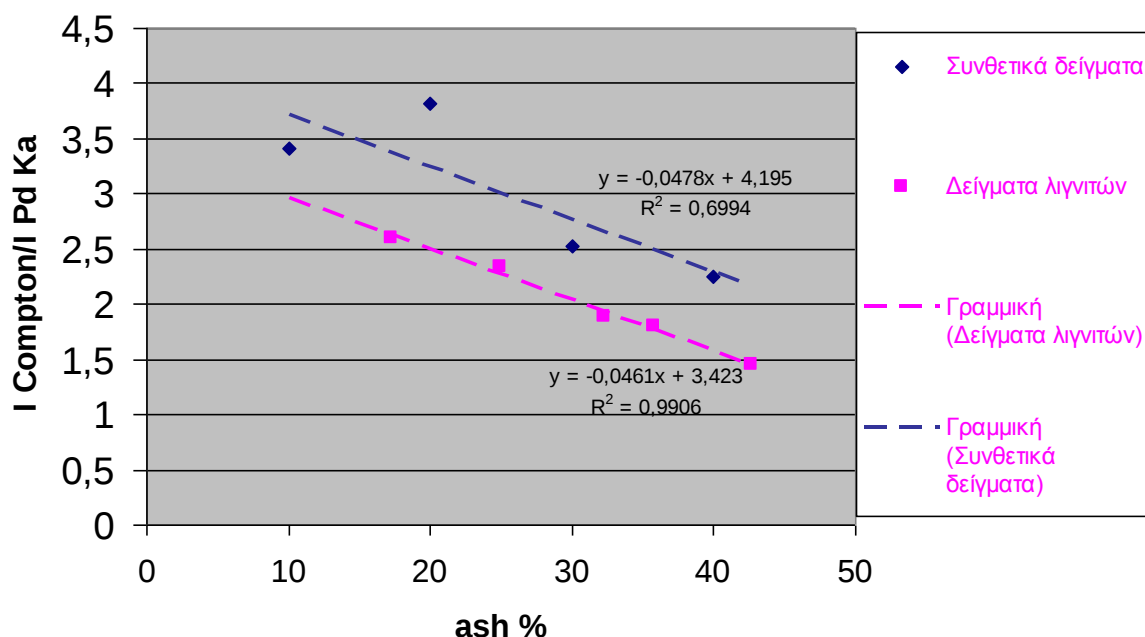
ΣΧΗΜΑ 6.17 : Γραφική παράσταση της τέφρας επί τις % σε σχέση με την ένταση I Compton.



Οι τιμές του υπομνήματος αντιστοιχούν στις τιμές της τέφρας (ash%) των συνθετικών δειγμάτων (μπλε χρώματος) και των λιγνιτικών δειγμάτων (ροζ χρώματος) αντίστοιχα.

Από το παραπάνω σχήμα (6.17) παρατηρούμε ότι η ένταση I Compton μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού επί τις % της περιεχόμενης τέφρας στα δείγματα με τις γνωστές συγκεντρώσεις K, L, M, N, δηλαδή τα δείγματα που δημιουργήσαμε αρχικά.

ΣΧΗΜΑ 6.18 : Γραφική παράσταση της τέφρας επί τις % σε σχέση με την ένταση $I_{\text{Compton}} / I_{\text{Pd Ka}}$.



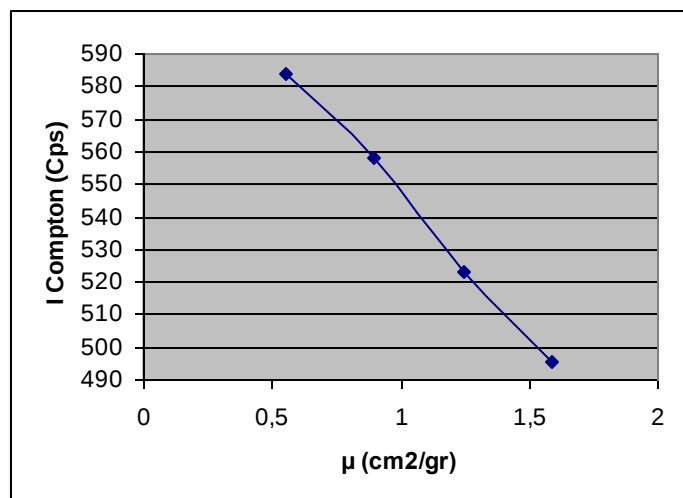
Οι τιμές του υπομνήματος αντιστοιχούν στις τιμές της τέφρας (ash%) των συνθετικών δειγμάτων (μπλε χρώματος) και των λιγνιτικών δειγμάτων (ροζ χρώματος) αντίστοιχα.

Από το παραπάνω σχήμα (6.18) παρατηρούμε ότι ο λόγος της έντασης I_{Compton} προς την ένταση Pd Ka μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού επί τις % της περιεχόμενης τέφρας στα δείγματα με τις γνωστές συγκεντρώσεις K, L, M, N, δηλαδή τα δείγματα που δημιουργήσαμε αρχικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.26 : Συντελεστές απορρόφησης μάζας μ και εντάσεις I_{Compton} στα δείγματα K, L, M, N.

	$\mu \text{ (cm}^2/\text{gr)}$	$I_{\text{Compton}} \text{ (Cps)}$
K	1,588	495,37
L	1,243	523,29
M	0,8985	558,19
N	0,5536	583,63

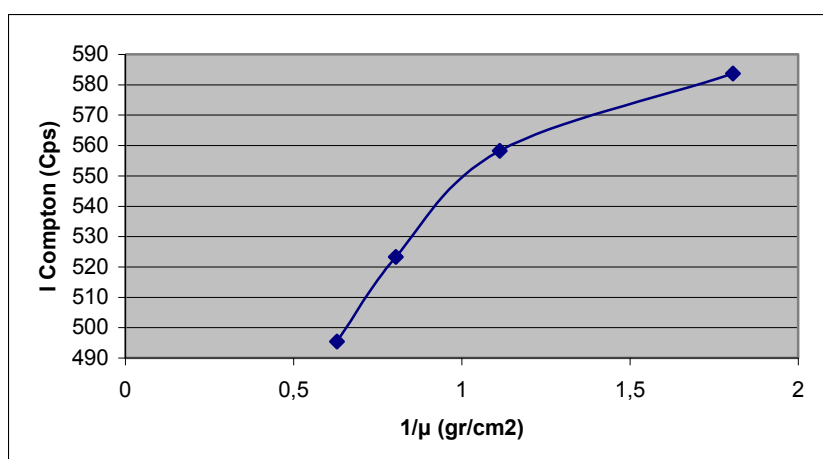
ΣΧΗΜΑ 6.19 : Γραφική παράσταση του συντελεστή απορρόφησης μ των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με την ένταση I Compton.



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.27 : Συντελεστές $1/\mu$ και εντάσεις I Compton στα δείγματα K, L, M, N.

	$1/\mu$ (gr/cm²)	I Compton (Cps)
K	0,629	495,37
L	0,804	523,29
M	1,113	558,19
N	1,806	583,63

ΣΧΗΜΑ 6.20 : Γραφική παράσταση του συντελεστή $1/\mu$ των δειγμάτων K, L, M, N σε σχέση με την ένταση I Compton.



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.28 : Ποσοτική ορυκτολογική σύσταση του ανόργανου υλικού των δειγμάτων λιγνιτών. Τα ποσοστά των ορυκτών αναφέρονται σε τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας εκτός των τριών τελευταίων που αναφέρονται σε τέφρα υψηλής θερμοκρασίας.

	Ορυκτά	Aragonite %	Calcite %	Illite 1 Mc %	Pyrite %	Quartz %	Anhydrite %	CaO Lime %	Hematite %	Portlandite %
Δείγμα										
Bunker 1 LTA		5.79	91.53	0.90	0.08	1.69				
Bunker 3 LTA		8.28	84.88	3.00	0.23	3.61				
Bunker 4 LTA		7.66	87.53	2.24	0.13	2.45				
Lignite 3 LTA		7.63	88.91	2.48	0.05	0.92				
Lignite 4 LTA		2.42	96.75	0.38	0.00	0.45				
Lignite 5 LTA		5.55	93.58	0.43	0.00	0.44				
Bunker 3 HTA						4.33	15.12	55.91	3.20	21.40
Bunker 4 HTA						3.63	2.00	71.00	3.38	20.70
Lignite 4 HTA						0.19	1.65	80.55	3.74	13.87

Aragonite = Αραγονίτης

Calcite = Ασβεστίτης

Illite 1 Mc = Ιλλίτης

Pyrite = Σιδηροπυρίτης

Quartz = Χαλαζίας

Anhydrite = Ανυδρίτης

CaO Lime = Οξείδιο του ασβεστίου

Hematite = Αιματίτης

Portlandite = Πορτλανδίτης

6.3 Συμπεράσματα

Παρατηρώντας και επεξεργάζοντας όλες τις παραπάνω μετρήσεις και διαγράμματα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα.

Υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ και του ποσοστού % του κάθε στοιχείου ξεχωριστά που περιέχεται στα δείγματα που εξετάζουμε καθώς και του συνολικού συντελεστή απορρόφησης μάζας. Ως επακόλουθο αυτού, η σχέση του συντελεστή $1/\mu$ και των ποσοστών % τέφρας των περιεχόμενων στα δείγματα στοιχείων είναι αντιστρόφως ανάλογη.

Στα standard δείγματα που κατασκευάσαμε (K, L, M, N) παρατηρήθηκε ότι η ένταση I Compton είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον συντελεστή απορρόφησης μάζας μ και αυτό φαίνεται στο σχήμα 6.19. Επίσης από το σχήμα 6.1 παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής απορρόφησης μάζας μ είναι ανάλογος του ποσοστού της τέφρας.

Στη συνέχεια παρατηρήσαμε από το διάγραμμα της τέφρας % σε σχέση με την ένταση I Compton ότι τόσο τα γνωστά μας δείγματα (K, L, M, N) όσο και τα άγνωστα δείγματα έχουν μία γραμμική σχέση μεταξύ τους με τη μόνη διαφορά ότι η ευθεία που ενώνει τα άγνωστα δείγματα είναι ελαφρώς μετατοπισμένη παρακάτω από την ευθεία που ενώνει τα γνωστά δείγματα.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα μας (γνωστά και άγνωστα) έχουν διαφορετική χημική σύσταση τέφρας με αποτέλεσμα το ίδιο ποσοστό τέφρας σε γνωστά και άγνωστα δείγματα να έχουν διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης μάζας και κατά συνέπεια διαφορετικές εντάσεις του Compton Peak.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.29 τα άγνωστα δείγματα είναι ασβεστίτικά, με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης μάζας μ και ως εκ τούτου να δίνουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα τέφρας από την πραγματική, με χρήση των καμπύλων των προτύπων δειγμάτων, με μικρότερο συντελεστή απορρόφησης μάζας μ .

Στις καμπύλες I Compton-Τέφρα % (αγνώστων δειγμάτων) παρατηρείται γραμμική σχέση. Αυτό σημαίνει ότι για συγκεκριμένο λιγνιτωρυχείο, εφ' όσον η ορυκτολογική σύσταση της τέφρας είναι παρόμοια, μπορούμε να φτιάξουμε καμπύλη I Compton-Τέφρα % για μερικά χαρακτηριστικά δείγματα και την καμπύλη αυτή να τη χρησιμοποιήσουμε για τον προσδιορισμό τέφρας σε άγνωστα δείγματα του ίδιου λιγνιτωρυχείου ή της ίδιας Γεωλογικής τομής του λιγνιτωρυχείου.

6.4 Προτάσεις

Είναι δυνατό να γίνει μελέτη μεταξύ του φαινομένου Compton (Compton Effect) και του ποσοστού επί τις % τέφρας ή του ανόργανου υλικού λιγνιτών σε δείγματα τομών κοιτασμάτων λιγνίτη με παρόμοια ορυκτολογική σύσταση της ανόργανου ύλης και της τέφρας. Σε αυτή την περίπτωση οι διαφορές στη ένταση Compton και του συντελεστή απορρόφησης μάζας μ θα οφείλονται αποκλειστικά στα διαφορετικά ποσοστά των ορυκτών στον λιγνίτη και κατ' επέκταση στην τέφρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7⁰

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

1. <http://www.physics4u.gr/articles/2002/comptonscatter.html>
2. <http://www.dei.gr/ECPage.aspx?id=2610&nt=101&lang=1>
3. http://www.bruker-axs.de/s2_ranger.html

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

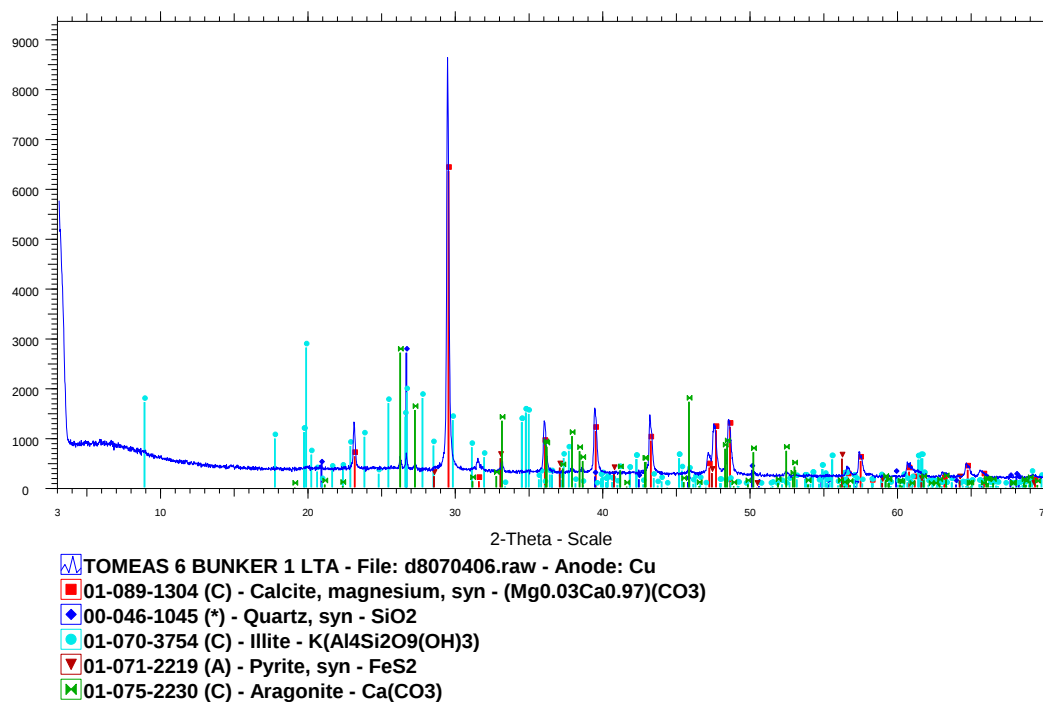
1. Περδικάτσης, Β. (2008). *Φασματομετρία ακτίνων-X*, Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, Χανιά.
2. Περδικάτσης, Β. (2008). *Ποιοτική-Ποσοτική ανάλυση*, Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, Χανιά.
3. Παπανικολάου, Κ. (2004). *Κοιτασματολογία ενεργειακών πόρων*, Χανιά.

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Tickner, James and Greg Roach (2004). *Characterisation of coal and mineral using Compton profile analysis*, CSIRO Minerals, PMB 5, Menai, NSW 2234, Australia.
2. Scheetz, Barry E. (1998). *Chemistry and mineralogy of coal fly ash : Basis for beneficial use*, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.
3. Brouwer, Peter (2006). *PANalytical B.V.*, Almelo, The Netherlands.
4. Norrish, K. (1965). *X-ray Fluorescence Spectography*, C.S.I.R.O Division of Soils, Adelaide, South Australia.
5. Chappell, B.W. (1965). *X-ray Fluorescence Spectography*, Geology Department, Australian National University, Canberra, A.C.T.

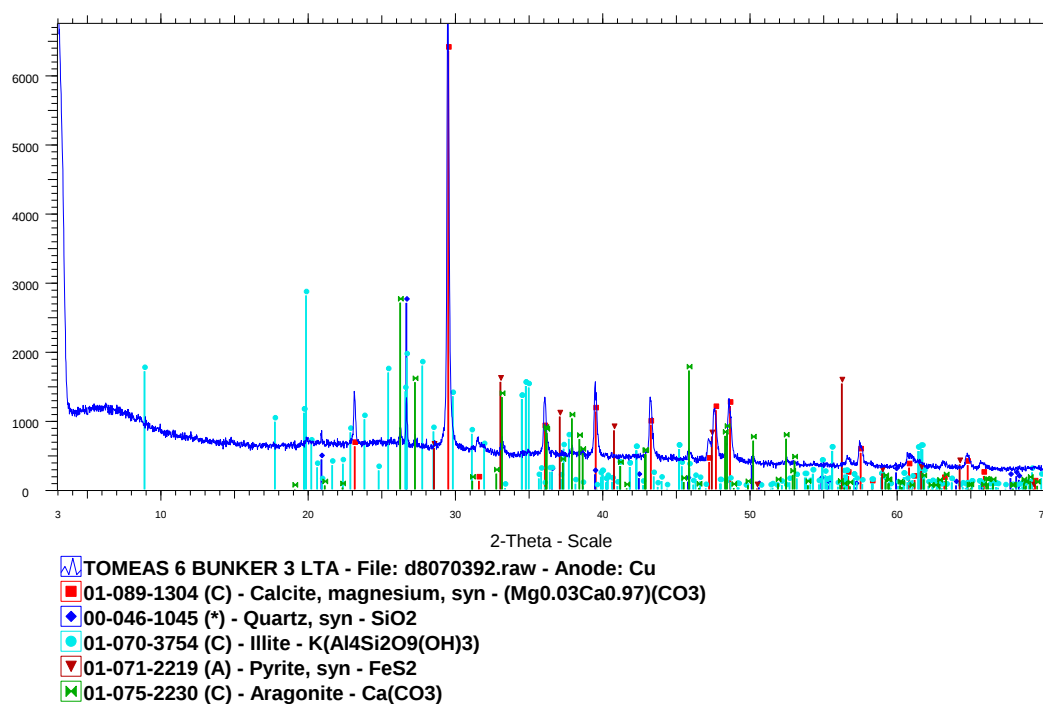
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΑΝΑΛΥΣΗ 1 :



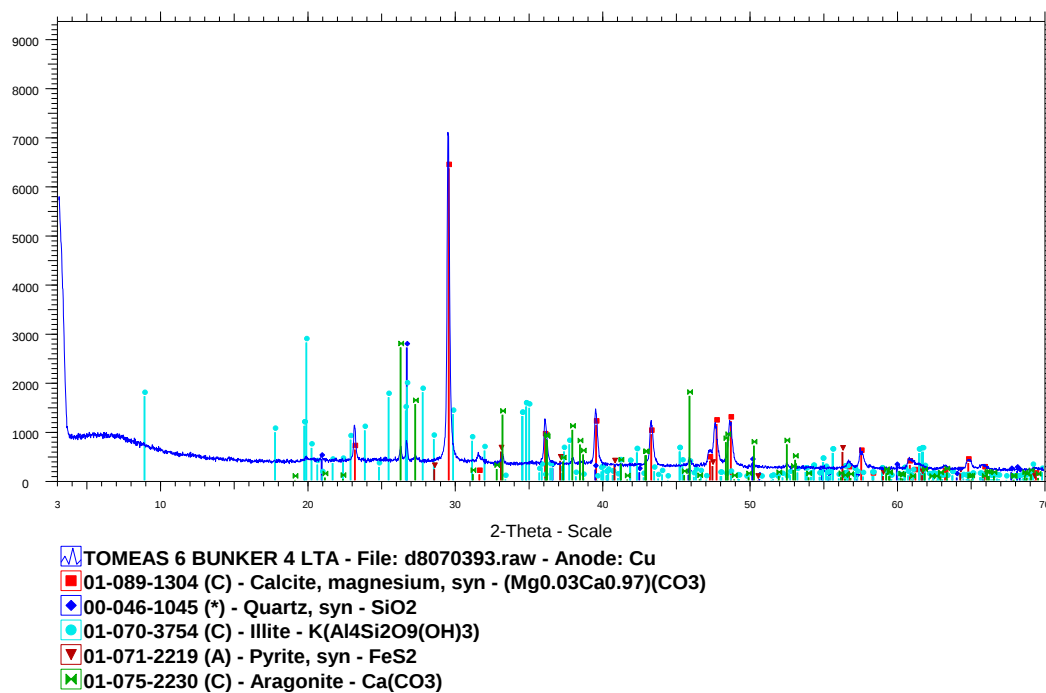
TOMEAS 6 BUNKER 1 LTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 2 :



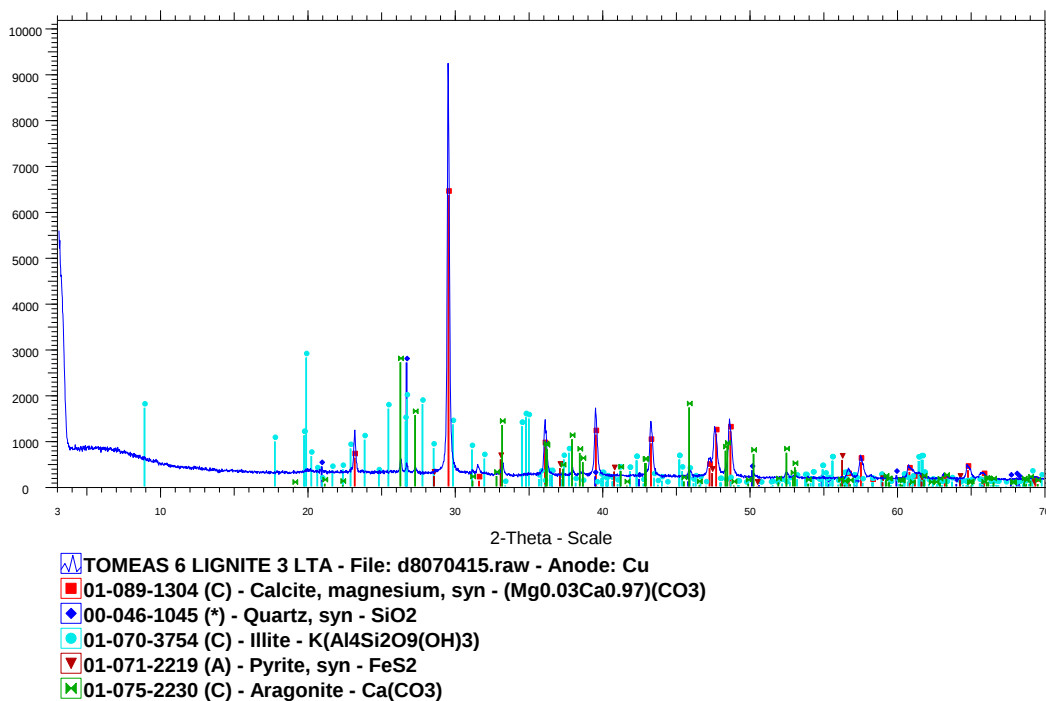
TOMEAS 6 BUNKER 3 LTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 3 :



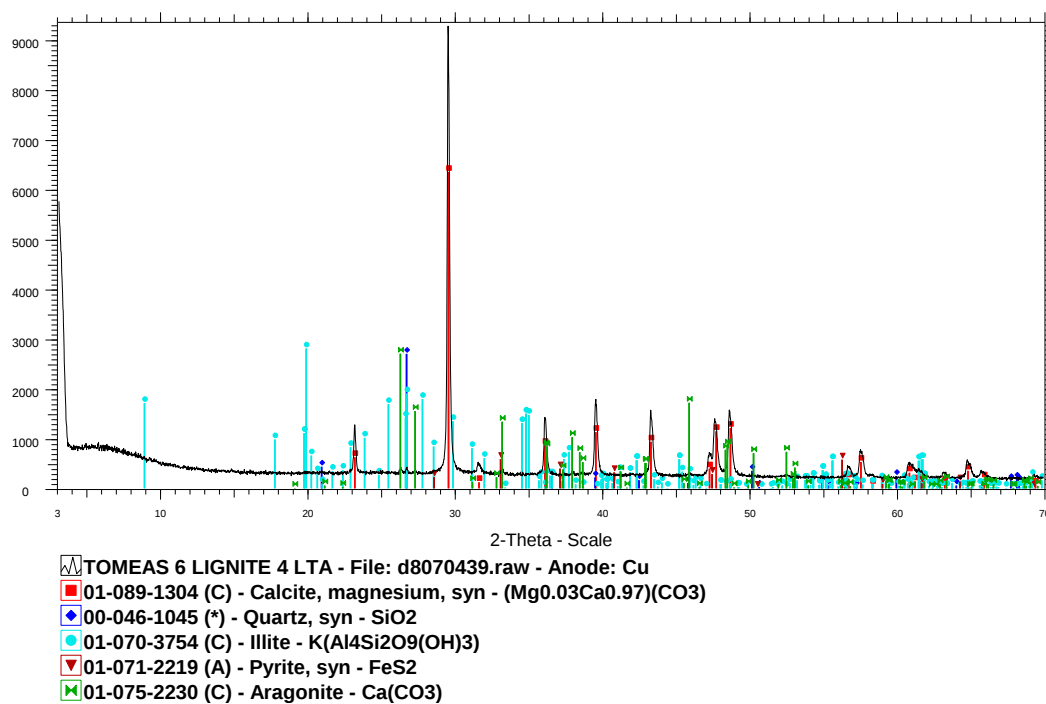
TOMEAS 6 BUNKER 4 LTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 4 :



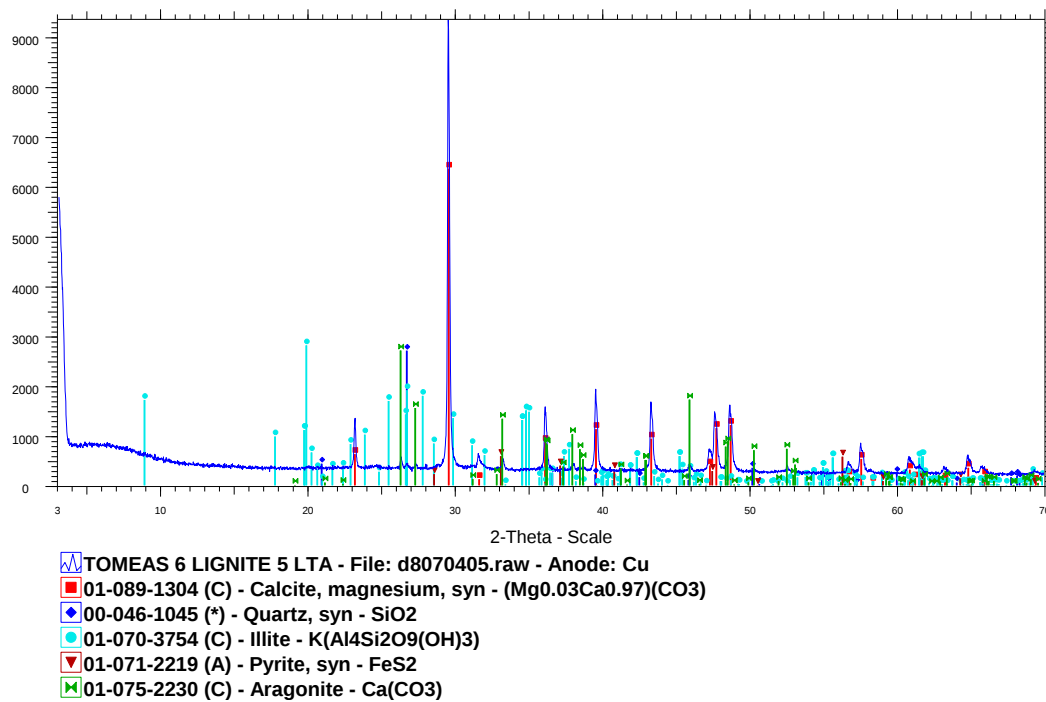
TOMEAS 6 LIGNITE 3 LTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 5 :



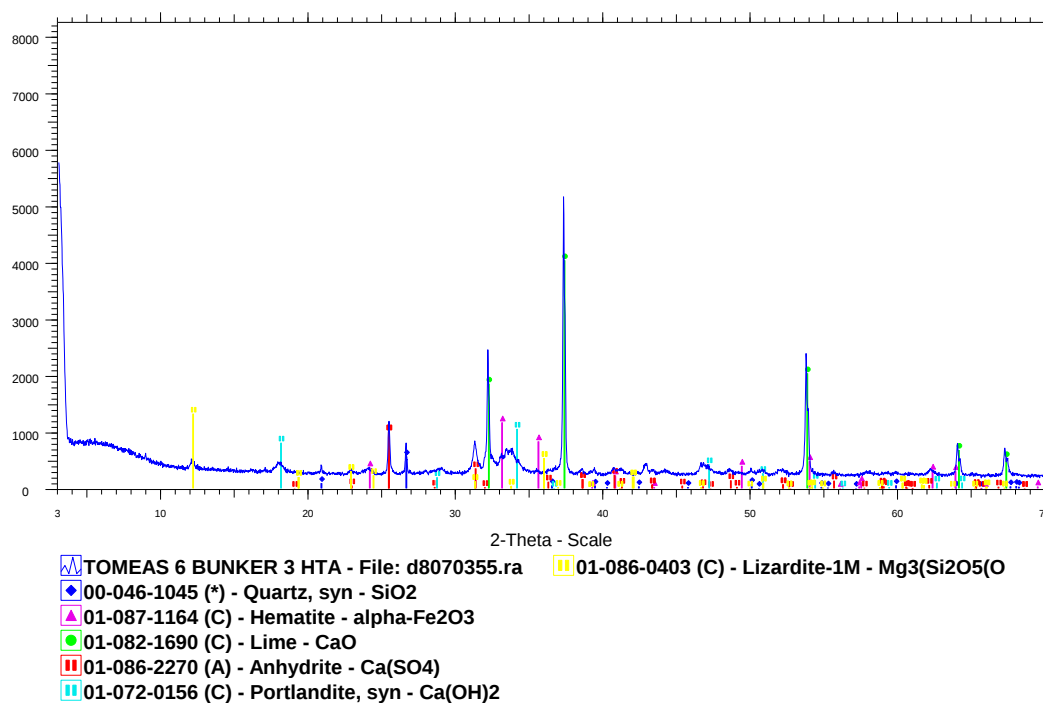
TOMEAS 6 LIGNITE 4 LTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 6 :



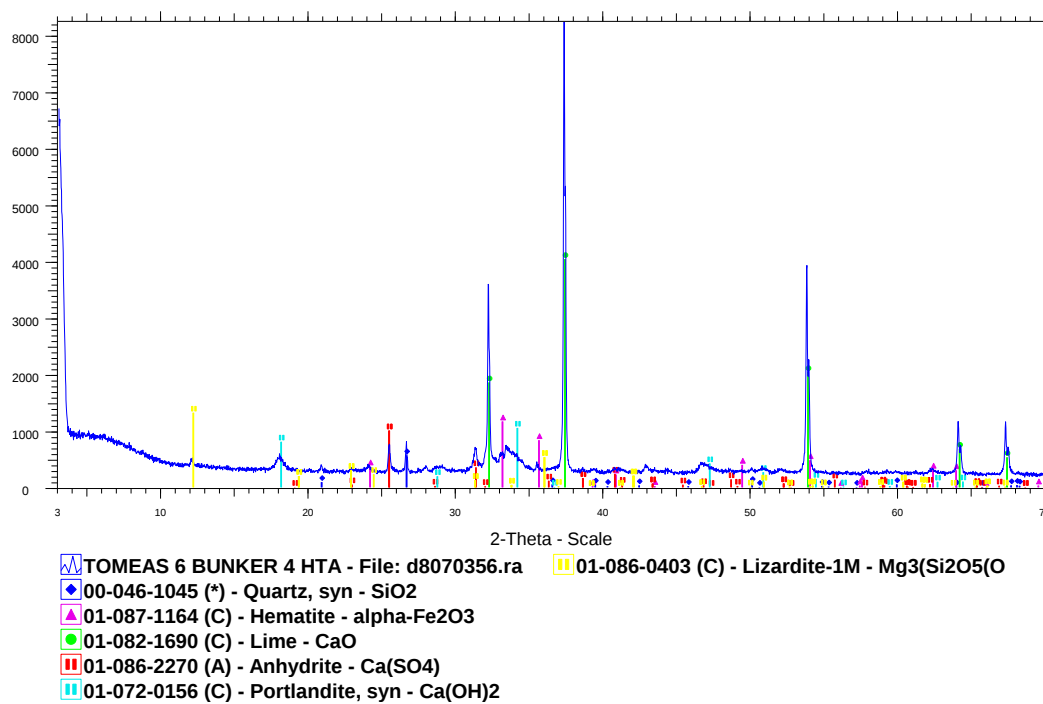
TOMEAS 6 LIGNITE 5 LTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 7 :



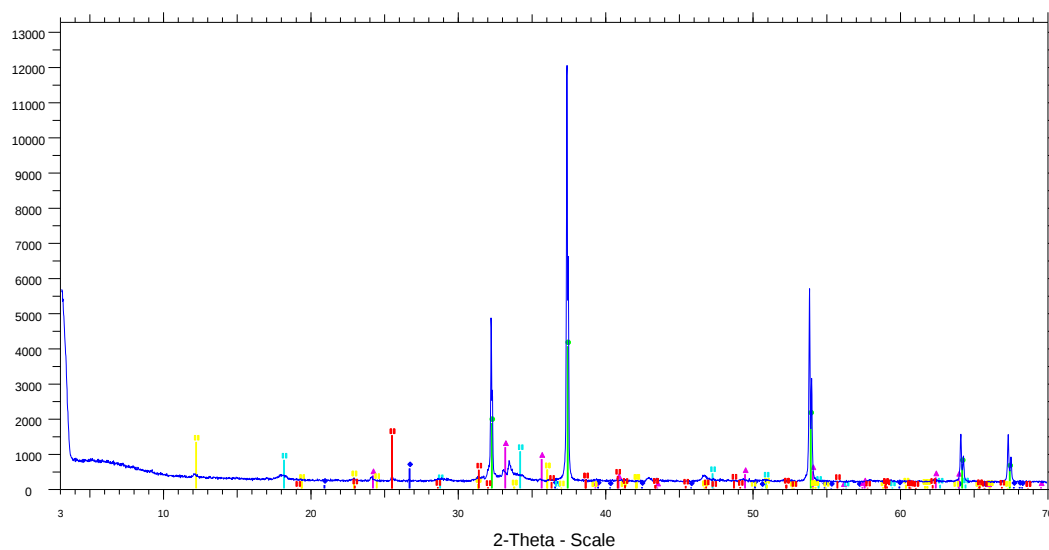
TOMEAS 6 BUNKER 3 HTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 8 :



TOMEAS 6 BUNKER 4 HTA

ΑΝΑΛΥΣΗ 9 :



- TOMEAS 6 LIGNITE 4 HTA - File: d8070351.ra ■ 01-086-0403 (C) - Lizardite-1M - $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}))_2$
◆ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
▲ 01-087-1164 (C) - Hematite - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
● 01-082-1690 (C) - Lime - CaO
■ 01-086-2270 (A) - Anhydrite - $\text{Ca}(\text{SO}_4)$
■ 01-072-0156 (C) - Portlandite, syn - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

TOMEAS 6 LIGNITE 4 HTA