

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

"ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥΣ ΛΙΓΝΙΤΕΣ"

ΜΑΡΙΑ Ι.ΑΜΑΡΓΙΑΝΙΤΑΚΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ) ΦΩΣΚΟΛΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΣ

> ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2008

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά τη διάρκεια του ακαδημαικού έτους 2007-2008.

Η ανάθεση της Διπλωματικής εργασίας σε εμένα έγινε από τον Δρ.Περδικάτση Βασίλειο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος καθώς και για την επίβλεψη καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον Δρ.Φώσκολο Αντώνιο, Ομότιμο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την καθοδήγηση και τη χρήσιμη συμβολή του για την επιτυχή διεκπεραίωση της εργασίας. Η συγγραφή της εργασίας βασίστηκε σε πολύτιμες συζητήσεις και παρατηρήσεις των παραπάνω συναδέλφων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ.Πεντάρη Δέσποινα για την βοήθεια που μου προσέφερε και για την άψογη συνεργασία.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την ανυπολόγιστη συνεισφορά τους, μεταξύ άλλων και για την υποστήριξη τους καθ'όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών καθώς και τα αδέρφια μου που αποτέλεσαν σημαντικό στήριγμα στις προσπάθειές μου, δείχνοντας πάντα αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη.

Μαρία Ι.Αμαργιανιτάκη Χανιά, Σεπτέμβριος 2008

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
ПЕРІЛНҰН	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 Σκοπος Διπλωματικής Εργασίας	8
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
2.1 Ο Λιγνιτής στην Ηλεκτροπαραγώγη της Ελλάδας	10
2.1.1 Διαθεσιμότητα και Χαρακτηριστικά Ελληνικών Συμβατικών Στερεών	
Καυσίμων	10
2.1.2 Αξιοποίηση Συμβατικών Καυσίμων στην Ηλεκτροπαραγωγή	12
2.1.3 Εκπομπή Ρύπων κατά την Ηλεκτροπαραγωγή	13
2.2 Γενέση των Διγνιτών	17
2.3 Σύσταση των Λιγνιτών	18
2.4 Χημικές Μορφές Θείου στο Λιγνιτη	19
2.4.1 Ανόργανες Μορφές Θείου στο Λιγνίτη	20
2.4.2 Οργανικά Συστατικά Θείου στο Λιγνίτη	20
2.4.3 Προσδιορισμός του Ολικού θείου	21
3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	24
3.1 Έρεγνα και εκμεταλλεύση ελληνικών λιγνιτών	24
3.2 Λιγνιτοφορός Λεκανή Πτολεμαϊδάς	28
3.2.1 Γεωλογία - Σχηματισμός	28
3.2.2 Στρωματογραφία	29
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	32
4.1 Προελεύση, Προετοιμάσια και Χαρακτηρισμός των Δειγματών	32
4.1.1 Προέλευση Δειγμάτων	32
4.1.2 Προσεγγιστική Ανάλυση (Proximate Analysis)	33
4.1.3 Θερμογόνος Δύναμη	35

4.1.4 Προετοιμασία τεφρών χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας	
4.2 Προσδιορισμός θείου	
4.2.1 Αρχή της μεθόδου	
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	46
5.1 Αποτελέσματα Ορυκτολογικών Ανάλυσεων	
5.2 Προσδιορισμός μορφων θείου	61
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	75
ПАРАРТНМА	79

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως θέμα τον προσδιορισμό και τη μελέτη του οργανικού και ανόργανου θείου σε ελληνικούς λιγνίτες. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από τα ορυχεία Αχλάδας, Αμυνταίου, Μαυροπηγής, Ν.Πεδίου και Τομέα 6 του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τον αναλυτή θείου της LECO 532-500 για μετρήσεις ολικού θείου σε στερεά δείγματα, του εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πορων. Συνολικά εξετάστηκαν 50 δείγματα λιγνίτη από τα μέτωπα εξόρυξης και τους χώρους απόθεσης, καθώς και οι τέφρες τους χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας.

Σκοπός της εργασίας, ήταν ο προσδιορισμός των διάφορων μορφών θείου στα παραπάνω ορυχεία με έμφαση στο ιδιαίτερα επιβλαβές οργανικό πτητικό θείο που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα κατά την καύση του λιγνίτη. Το οργανικό θείο λόγω της δομής του είναι δυσκολότερο να αφαιρεθεί. Παρά τη μεγάλη έρευνα και ανάπτυξη, δεν υπάρχουν οικονομικά εφαρμόσιμες πρακτικές διαδικασίες για την απομάκρυνσή του.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα και τους υπολογισμούς διαπιστώθηκε ότι αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις θείου παρουσιάζονται στα ορυχεία Αχλάδας και Αμυνταίου, η παρουσία του οποίου οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Σιδηροπυρίτη και Γύψο. Ιδιαίτερα στο ορυχείο Αχλάδας οι συγκεντρώσεις αυτές εμφανίζονται αυξημένες στους χώρους απόθεσης, λόγω της παρουσίας άγονων υλικών πλούσιων σε αδρανή ανόργανη ύλη. Αντιθέτως, στα ορυχεία Μαυροπηγής, Ν.Πεδίου και Τομέα 6 παρατηρήθηκε πολύ χαμηλή έως μη μετρήσιμη ποσότητα πτητικού θείου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτρική ενέργεια αποτελεί το πλέον πολύτιμο και απαραίτητο αγαθό για τον άνθρωπο. Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται ραγδαία αύξηση στις ενεργειακές απαιτήσεις, η οποία οφείλεται κυρίως στην άνοδο του βιοτικού επιπέδου σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού και την ανάπτυξη της βιομηχανίας. Η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών οδήγησε σε εκτεταμένη εκπομπή ρύπων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οξείδια του θείου (SO_x) και τα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10 μm (PM₁₀), στην ατμόσφαιρα λόγω της καύσης ιδιαίτερα ρυπογόνων καυσίμων όπως ο γαιάνθρακας.

Η ρύπανση λόγω ηλεκτροπαραγωγής διογκώνει τα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή και την καταστροφή του στρώματος του όζοντος. Έτσι, τα τελευταία 20 χρόνια, λόγω και της σταδιακής μείωσης των αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων, παρατηρείται μία στροφή προς την ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι οποίες είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον, αλλά και προς την έρευνα και ανάπτυξη νέων, πιο αποδοτικών τρόπων εκμετάλλευσης των διαθέσιμων συμβατικών στερεών καυσίμων. Συγχρόνως, ο προβληματισμός και η ανησυχία της παγκόσμιας κοινής γνώμης συντέλεσε στη θεσμοθέτηση και εφαρμογή πιο αυστηρής εθνικής, κοινοτικής και διεθνούς νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος. Οι δεσμεύσεις της Ελλάδας για περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, όπως αυτές εκφράστηκαν μέσω του πρωτοκόλλου του Κιότο, συνέβαλλαν δραστικά στην αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας φιλικότερης προς το περιβάλλον.

Παρόλα αυτά, ο σημαντικός ρόλος των στερεών καυσίμων στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής έχει παγιωθεί από το 1960 και ιδιαίτερα μετά την πρώτη ενεργειακή κρίση στα μέσα της δεκαετίας του 1970, και οφείλεται στην προσπάθεια της Ελλάδας για κάλυψη των διαρκώς αυξανομένων απαιτήσεων σε ηλεκτρική ενέργεια με χαμηλό και προπάντων σταθερό κόστος. Όλα τα παραπάνω καθιέρωσαν τον λιγνίτη ως το σπουδαιότερο καύσιμο στον τομέα της εγχώριας ηλεκτροπαραγωγής. Το διασυνδεδεμένο σύστημα παραγωγής της ηπειρωτικής χώρας εξακολουθεί να

7

στην πλειοψηφία τους είναι μεγάλης ηλικίας, ξεπερασμένης τεχνολογίας και χαμηλού βαθμού απόδοσης [1]. Τα σοβαρά περιβαλλοντικά ζητήματα τα οποία ανακύπτουν από τη χρήση του λιγνίτη, η εφαρμογή αυστηρότερης νομοθεσίας καθώς και ο ταχύς ρυθμός εξάντλησης των αποθεμάτων του καθιστούν επιτακτική την εξεύρεση αποδοτικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον μεθόδων αξιοποίησης του [2].

1.1 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Με αναφορά στις αέριες εκπομπές SO_X στην ατμόσφαιρα, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός των διάφορων μορφών θείου, σε ελληνικούς λιγνίτες της περιοχής του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν 50 δείγματα λιγνίτη από τα μέτωπα εξόρυξης και τους χώρους απόθεσης των Ορυχείων Αχλάδας, Αμυνταίου, Μαυροπηγής, Ν.Πεδίου και Τομέα 6, καθώς και οι τέφρες τους χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του θείου είναι με τον αναλυτή θείου της Leco 532-500, κατά την οποία πραγματοποιείται καύση του δείγματος σε επαγωγικό φούρνο με ροή οξυγόνου και το SO₂ που παράγεται προσδιορίζεται με ιωδομετρική ογκομέτρηση.

Οι μορφές θείου που προσδιορίστηκαν είναι οι εξής:

- Ολικό θείο στο λιγνίτη
- Θείο στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας
- Θείο στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας
- Ολικό πτητικό θείο
- Οργανικό πτητικό θείο
- Ανόργανο πτητικό θείο που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη

Όσον αφορά το ανόργανο θείο, υπάρχουν καθιερωμένες μέθοδοι για την απομάκρυνση αρκετής ποσότητας του, σε αντίθεση με το οργανικό θείο το οποίο λόγω της δομής του είναι δυσκολότερο να αφαιρεθεί με αποτέλεσμα να διαφεύγει στην ατμόσφαιρα ανεξέλεγκτα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ο Λιγνίτης στην Ηλεκτροπαραγωγή της Ελλάδας

2.1.1 Διαθεσιμότητα και Χαρακτηριστικά Ελληνικών Συμβατικών Στερεών Καυσίμων

Ο λιγνίτης βρίσκεται σε αφθονία στο υπέδαφος της Ελλάδας, κυρίως στις περιοχές της Πτολεμαΐδας και της Μεγαλόπολης. Η Ελλάδα κατέχει τη δεύτερη θέση σε παραγωγή λιγνίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την έκτη θέση παγκοσμίως. Τα συνολικά αποθέματα υπολογίζονται σε 6,8 δισ. τόνους, εκ των οποίων περίπου τα 4 δισ. θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα με βάση τα σημερινά τεχνολογικά και οικονομικά δεδομένα. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει τις περιοχές με κοιτάσματα λιγνίτη, τα αντίστοιχα αποθέματα που διαθέτουν και ορισμένα τυπικά χαρακτηριστικά των διαφόρων κοιτασμάτων [3]. Το Σχήμα 2.1 παρουσιάζει την συνολική εξόρυξη λιγνίτη για το χρονικό διάστημα 1952-2005 [4].

Περιοχή	Εκμεταλλεύσιμα Αποθέματα (εκατ.τόννοι)	Υγρασία (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	Κατωτέρα Θερμιδογόνος ικανότητα	Περιεκτικότητα σε Θείο (%)
Πτολεμαΐδα-	2.100	56	40	1300	0,4
Αμυνταίου					
Φλώρινας	235	38	42	1800	0,7
Δράμας	970	58	41	1050	0,1
Ελασσόνας	135	43	27	2250	N/A
Μεγαλόπολης	390	56	42	1040	1,2
Σύνολο	3.830				

Πίνακας 2.1: Τυπικά χαρακτηριστικά των ελληνικών λιγνιτών [3], [5], [6]



Σχήμα 2.1: Συνολική εξόρυξη λιγνίτη, 1952-2005 [4]

Με βάση τα συνολικά αποθέματα και τον αναμενόμενο ρυθμό κατανάλωσης στο μέλλον, υπολογίζεται ότι στην Ελλάδα οι ποσότητες λιγνίτη επαρκούν για τα επόμενα 50 χρόνια [5]. Παρατηρείται επίσης μία διαφοροποίηση στη σύσταση των διαφόρων κοιτασμάτων λιγνίτη. Το ποσοστό υγρασίας ποικίλει από 38-58 % και το ποσοστό τέφρας επί ξηρού από 27-42 %. Η περιεκτικότητά τους σε θείο κυμαίνεται μεταξύ 0,1-1,2 % [6]. Η θερμογόνος ικανότητά τους είναι χαμηλή, 1040-2250 kcal/kg, γεγονός το οποίο τα καθιστά από τα φτωχότερα καύσιμα παγκοσμίως που αξιοποιούνται για ηλεκτροπαραγωγή. Η παραγωγή λιγνίτη παρουσιάζει ραγδαία αύξηση στο χρονικό διάστημα 1952-2005. Για το διάστημα μετά το 2000, με την εισαγωγή μονάδων φυσικού αερίου καθώς και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (κυρίως υδροηλεκτρικοί σταθμοί και αιολικά πάρκα) παρατηρείται μία σταθεροποίηση της παραγωγής λιγνίτη περίπου στους 68,5 εκ. τόνους ανά έτος [2].

2.1.2 Αξιοποίηση Συμβατικών Καυσίμων στην Ηλεκτροπαραγωγή

Ο Πίνακας 2.2 παρουσιάζει την εγκατεστημένη ισχύ της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η. Α.Ε.), η οποία διαθέτει 8 λιγνιτικούς θερμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΘΗΣ) που είναι εγκατεστημένοι στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας και της Μεγαλόπολης [5]. Οι σταθμοί αυτοί αποτελούν το 49,5% της εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος του διασυνδεδεμένου δικτύου της Ελλάδας και το 43,5% της συνολικά εγκατεστημένης ισχύος [5],[7]. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται η συμμετοχή διάφορων πηγών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το 2006 [8].

	Θ.Η.Σ.						
	Λιγνιτικές Μονάδες	Πετρελαϊκές Μονάδες	Μονάδες Φυσικού Αερίου	Σύνολο Θ.Η.Σ.	ΥΗΣ*	АПЕ**	ΣΥΝΟΛΟ
Διασυνδεδεμένο	5.228	750	1.581	7.691	3.060	7	10.686
Κρήτη, Ρόδος & λοιπά αυτόνομα νησιά	-	1.559	-	1.559	1	30	1.590
ΣΥΝΟΛΟ	9.178			3.061	37	12.276	
*Υδροηλεκτρικοί Σταθμοί **Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας							

Πίνακας 2.2: Εγκατεστημένη ισχύς σταθμών Δ.Ε.Η. σε MWel (στοιχεία 31/12/2005)

[5]



Σχήμα 2.2: Συμμετοχή διάφορων πηγών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το 2006 [8]

Οι λιγνιτικοί ΘΗΣ της Δ.Ε.Η., λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής, λειτουργούν ως μονάδες βάσης, στοιχείο που συνεπάγεται την λειτουργία τους για περισσότερες από 7000 ώρες ανά έτος και την κάλυψη του 60% των αναγκών της χώρας σε ηλεκτρική ενέργεια [2].

2.1.3 Εκπομπή Ρύπων κατά την Ηλεκτροπαραγωγή

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση συμβατικών στερεών καυσίμων συνεπάγεται την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων ρύπων στην ατμόσφαιρα. Οι κυριότεροι ρύποι είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οξείδια του θείου (SO_x) και τα εκπεμπόμενα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10μm (PM10). Στα Σχήματα 2.3, 2.4 και 2.5 παρουσιάζονται για τα έτη 1990 και 2004 οι εκπομπές CO₂, NO_x και SO_x αντίστοιχα [9] από τους ΘΗΣ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης που χρησιμοποιούν συμβατικά στερεά καύσιμα.



Σχήμα 2.3: Εκπομπές CO₂ για τις χώρες της Ε.Ε., 1990 και 2004 [10]



Σχήμα 2.4: Εκπομπές NO_x για τις χώρες της Ε.Ε., 1990 και 2004 [10]



Σχήμα 2.5: Εκπομπές SO₂ για τις χώρες της Ε.Ε., 1990 και 2004 [10]

Οι υψηλές εκπομπές CO₂ των ελληνικών λιγνιτικών σταθμών οφείλονται τόσο στη χαμηλή ποιότητα των χρησιμοποιούμενων καυσίμων, όσο και στην παλαιότητα των μονάδων, γεγονός το οποίο επιδρά άμεσα στον βαθμό απόδοσης αυτών. Ο περιορισμός των εκπομπών CO₂ για το διάστημα 1990-2004 οφείλεται στην εισαγωγή νέων μονάδων υψηλότερου βαθμού απόδοσης (Αγ. Δημήτριος V, Μεγαλόπολη IV και Φλώρινα), στη λήψη πρόσθετων μέτρων για την αύξηση του βαθμού απόδοσης των παλαιότερων μονάδων καθώς και στην εισαγωγή του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή. Αντίστοιχα, οι υψηλές εκπομπές NO_x από τους ελληνικούς λιγνιτικούς ΘΗΣ καταδεικνύουν την απόλυτη έλλειψη μέτρων για τον περιορισμό τους. Η χρήση λιγνιτών μεγάλης περιεκτικότητας σε CaO στην τέφρα τους, όπως ο λιγνίτης της περιοχής της Πτολεμαΐδας, καθιστά την τοποθέτηση μονάδων αποθείωσης καυσαερίων οικονομικά ασύμφορη. Παράλληλα, η τοποθέτηση μονάδων αποθείωσης στους σταθμούς της Μελίτης- Φλώρινας και της Μεγαλόπολης IV καθώς και η εισαγωγή του φυσικού αερίου στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής συνέβαλλαν στον περιορισμό των εκπομπών SO₂[2]. Ο Πίνακας 2.3 παρουσιάζει τις εκπομπές των ρύπων CO_2 , NO_x , SO_x και PM10 από κάθε λιγνιτικό ΘΗΣ της ΔΕΗ ΑΕ και τις συνολικές εκπομπές ρύπων στην Ελλάδα [9], [11]. Παρατηρείται ότι το ποσοστό των ΘΗΣ στις συνολικές εκπομπές αέριων ρύπων είναι αρκετά σημαντικό. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι λιγνιτικοί ΘΗΣ της Μεγαλόπολης (μονάδες Ι, ΙΙ και ΙΙΙ) ευθύνονται για το 50% των εκπομπών SO_x στην Ελλάδα. [2].

Θ.Η.Σ.	Διοξείδιο του άνθρακα, CO2 x10 ⁶ τόννοι	Οξείδια του αζώτου, ΝΟ _x x10 ³ τόννοι	Οξείδια του θείου, SO _x x10 ³ τόννοι	Σωματίδια d<10μm PM10 x10 ³ τόννοι
МЕГАЛОПОЛН	4,61	3,38	209,00	6,55
Μονάδες Ι,ΙΙ,ΙΙΙ				
МЕГАЛОПОЛН	2,7	2,87	33,70	0,46
Μονάδα IV				
ΑΓΙΟΣ	13,50	21,60	6,95	19,90
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ				
AMYNTAIO	4,67	7,50	35,80	1,83
ΚΑΡΔΙΑΣ	11,00	19,90	11,70	4,56
ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑ	5,14	7,64	14,00	4,05
ΦΛΩΡΙΝΑ	2,63	1,99	3,01	0,24
Συνολικές εκπομπές στον αέοα από Ο Η Σ	44,25	64,88	314,16	37,59
Συνολικές εκπομπές στον αέρα της Ελλάδας	70,02	150,49	442,22	41,66
% Θ.Η.Σ. επί των συνολικών εκπομπών	63%	43%	71%	91%

Πίνακας 2.3: Εκπομπές ρύπων λιγνιτικών σταθμών παραγωγής ενέργειας (στοιχεία 2006) [9], [11]

2.2 Γένεση των Λιγνιτών

Οι λιγνίτες ανήκουν στις στερεές ορυκτές καύσιμες ύλες με τη γενική ονομασία γαιάνθρακες. Οι γαιάνθρακες είναι ιζηματογενή πετρώματα που προήλθαν από φυτικά υπολείμματα μέσω μιας σειράς διεργασιών ενανθράκωσης. Οι διεργασίες αυτές είχαν σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των αποθέσεων των φυτικών υπολειμμάτων σε άνθρακα (ενανθράκωση) [12].

Η ενανθράκωση εξαρτάται από τρεις κυρίως παράγοντες :

- το γεωλογικό χρόνο
- τη θερμοκρασία
- την πίεση.

Η εξέλιξη των κοιτασμάτων των ορυκτών καυσίμων μέσα στις λεκάνες ιζηματογένεσης διακρίνει τους γαιάνθρακες ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσης (**rank**) ως εξής [13]:

$Tύρφη \rightarrow Λιγνίτης \rightarrow Λιθάνθρακας \rightarrow Ανθρακίτης \rightarrow Γραφίτης$

Η μεταβολή από την τύρφη (αρχικό στάδιο ενανθράκωσης) στον ανθρακίτη (τελικό στάδιο ενανθράκωσης), χαρακτηρίζεται από μια σειρά μεταβολών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των γαιανθράκων, όπως η μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο και υδρογόνο, η αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, η αύξηση του ποσοστού των ατόμων του άνθρακα που είναι συνδεδεμένα σε αρωματικούς δακτυλίους και η μείωση των πτητικών συστατικών.

Οι λιγνίτες σχηματίζονται κατά τα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης, αμέσως μετά την τύρφη. Για τον σχηματισμό ενός μέτρου λιγνίτη έχει υπολογιστεί ότι απαιτείται χρονικό διάστημα 1000 έως 4000 ετών. Κατά το χρονικό αυτό διάστημα συντελούνται σημαντικές μεταβολές στη σύνθεση της χλωρίδας από την οποία προκύπτουν τα φυτικά υπολείμματα όσο και στις συνθήκες απόθεσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία λιγνιτικών στρωμάτων που έχουν τον ίδιο μεν βαθμό ενανθράκωσης, αλλά είναι διαφορετικού τύπου. Οι διαφορετικοί αυτοί τύποι

ονομάζονται λιθότυποι και διακρίνονται εύκολα στα μέτωπα εκσκαφής των ορυχείων σαν στρώματα διαφορετικής υφής και χρώματος [12].

Οι λιγνίτες διακρίνονται στους μαλακούς (γαιώδεις) και στους σκληρούς (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι μεν πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα, είναι λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη ύλη (χαλαζίας, ασβεστίτης, γύψος, άστριοι, μαρμαρυγίας κ.α.). Οι σκληροί λιγνίτες έχουν συναφείς χρωματισμούς, είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρούνται σε αυτούς φυτικά υπολείμματα ή κάποια στρώση. Στην Ελλάδα, υπάρχουν σημαντικότατα αποθέματα ενός άλλου τύπου λιγνίτη γνωστού ως <u>ξυλίτης</u>. Ο ξυλώδης τύπος αποτελείται κατά πλειοψηφία από συστατικά δέντρων (κορμοί, κλαδιά, ρίζες, φύλλα) και καμία φορά φέρει ποσότητες ανόργανης ύλης. Ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του χρησιμοποιείται πριόνι [13].

2.3 Σύσταση των Λιγνιτών

Τα βασικά χαρακτηριστικά των λιγνιτών είναι η οργανική καύσιμη ύλη, η υγρασία και η ανόργανη ύλη σε μορφή ορυκτών, η οποία δημιουργεί και την τέφρα των λιγνιτών.

Η ανόργανη ύλη έχει συνήθως αποτεθεί ταυτόχρονα με την οργανική ύλη. Η καύσιμη ύλη περιλαμβάνει τον μόνιμο άνθρακα και τα πτητικά συστατικά. Πτητικά συστατικά θεωρούνται τα συστατικά που απομακρύνονται από τον λιγνίτη με θέρμανση σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 750°C. Αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες, CO₂ και CO.

Η υγρασία αποτελεί σημαντικό συστατικό των λιγνιτών και όλων γενικά των γαιανθράκων χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης. Το περιεχόμενο νερό στους λιγνίτες διακρίνεται στο τριχοειδές και το προσροφημένο. Η τέφρα περιλαμβάνει τα ανόργανα συστατικά των φυτικών υπολειμμάτων (πρωτογενής ή συγγενετική τέφρα) και το ανόργανο υλικό που προέρχεται από εξωτερικές πηγές και συναποτέθηκε με τα φυτικά υπολείμματα ή εισήλθε σε αυτά μέσω ρηγμάτων (δευτερογενής ή επιγενετική τέφρα). Στην πράξη κατά την εξόρυξη του λιγνίτη προστίθεται και ανόργανο υλικό, ενδιάμεσα στείρα, που συνεξορύσσεται με τον λιγνίτη (τέφρα εκμετάλλευσης).

Τα παραπάνω τρία βασικά συστατικά του λιγνίτη συνδέονται με τη σχέση:

καύσιμη ύλη % + υγρασία % + τέφρα % = 100 [12]

2.4 Χημικές Μορφές Θείου στο Λιγνίτη

Το θείο στο λιγνίτη εμφανίζεται σε ανόργανη και οργανική μορφή. Ο λιγνίτης υψηλής περιεκτικότητας σε θείο συνήθως περιέχει <u>ανόργανο θείο</u>, που είναι κατά κύριο λόγο Σιδηροπυρίτης αλλά μπορεί να περιλαμβάνει και άλλα μεταλλικά σουλφίδια και θεϊκά άλατα όπως Γύψος ή και σε ορισμένες περιπτώσεις μικρές ποσότητες στοιχειακού θείου. Έρευνες έχουν δείξει [14][15], ότι η παρουσία στοιχειακού θείου αυξάνεται με την οξείδωση του Σιδηροπυρίτη. Έτσι εξηγείται η απουσία ανιχνεύσιμου στοιχειακού θείου σε δείγματα ανοξείδωτου λιγνίτη. Επίσης περιέχει <u>θείο σε οργανικές δομές</u> με μία ποικιλία τύπων.

Το θείο, σε λιγνίτες χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο προέρχεται από το περιβάλλον σχηματισμού τους, ενώ σε λιγνίτες υψηλής περιεκτικότητας προέρχεται από τη μετατροπή θειικών ιόντων σε H₂S του κοιτάσματος λιγνίτη μέσα στη θάλασσα ή σε υφάλμυρο νερό, μέσω μικροβιακών διεργασιών. Το H₂S είναι χημικά ενσωματωμένο στην τύρφη κατά τη διάρκεια της διαγέννεσης. Το H₂S επίσης αντιδρά με ιόντα Fe στο νερό με αποτέλεσμα την παραγωγή Σιδηροπυρίτη στο λιγνίτη.

Υπάρχουν καθιερωμένες μέθοδοι για την απομάκρυνση αρκετής ποσότητας του ορυκτού (ανόργανου) θείου, βασισμένες στην πυκνότητα και την ικανότητα υγροποίησης ή άλλα χαρακτηριστικά του ορυκτού. Το ανόργανο θείο μπορεί να

αφαιρεθεί ή να μειωθεί με τη βοήθεια εμπορικών μεθόδων πλύσης του λιγνίτη, επίπλευση και ελαιώδη συσσωμάτωση. Το οργανικό θείο είναι δυσκολότερο να αφαιρεθεί, διότι είναι μέρος της δομής του άνθρακα. Παρά τη μεγάλη έρευνα και ανάπτυξη, δεν υπάρχουν οικονομικά εφαρμόσιμες πρακτικές διαδικασίες για την απομάκρυνση των σημαντικότερων θειούχων οργανικών συστατικών του λιγνίτη. Οι αλειφατικές θειούχες δομές μπορούν να αντιδράσουν με πολύ ισχυρές βάσεις, και οι ετεροκυκλικές θεούχες δομές αντιδρούν επιλεκτικά με αντιδραστήρια μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου, όπως Καλλιούχος Ναφθαλίνη. Ορισμένοι μικροοργανισμοί, έχει αποδειχθεί ότι καταναλώνουν ή μετετρέπουν επιλεκτικά κάποια από τα θειούχα συστατικά του λιγνίτη [16].

2.4.1 Ανόργανες Μορφές Θείου στο Λιγνίτη

Τα ανόργανα συστατικά θείου όπως και άλλα ανόργανα συστατικά του λιγνίτη έχουν μελετηθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές [17],[18]. Τα ορυκτά σουλφίδια περιλαμβάνουν Σιδηροπυρίτη (FeS₂), Μαρκασίτη (FeS₂), Σφαλερίτη (ZnS), Γαληνίτη (PbS), Χαλκοπυρίτη (CuFeS₂), Πυροτίτη (Fe_{1-x}S), Αρσενοπυρίτη(FeAsS) κ.α.. Ο Σιδηροπυρίτης που είναι γενικά το θειούχο ορυκτό που επικρατεί στον λιγνίτη, περιέχει μικροκρύσταλλους. Τα ορυκτά θειικά άλατα περιλαμβάνουν κυρίως Γύψο (Ca SO₄.2H₂O), Ανυδρίτη (CaSO₄), Βαρύτη (BaSO₄), έναν αριθμό από σιδηρούχα θειικά άλατα κ.α.. Αναλυτικές μεθόδοι είναι διαθέσιμες για τον προσδιορισμό των ανόργανων συστατικών θείου, ενώ ποίκιλες εμπορικές διαδικασίες υπάρχουν για την απομάκρυνση αρκετής ποσότητας ανόργανου θείου από το λιγνίτη [16].

2.4.2 Οργανικά Συστατικά Θείου στο Λιγνίτη

Οι οργανικές δομές θείου αποτελούν μέρος της μακρομοριακής δομής του λιγνίτη και δε μπορούν να διαχωριστούν και να αναλυθούν άμεσα χωρίς να επέλθει καταστροφή του μακρομοριακού συμπλέγματος.

Ένας αριθμός αναλυτικών μεθόδων έχουν αναπτυχθεί για την προσέγγιση των συνθέσεων των λειτουργικών ομάδων, όπως καταστροφικές δοκιμές βασισμένες στην πυρόλυση ή την καταλυτική αναγωγή σε H₂S ή ακόμα την οξείδωση σε SO₂. Τα οργανικά συστατικά που περιέχουν θείο μπορούν να διαχωριστούν ευκρινώς σε αλειφατικές, αρωματικές ή ετεροκυκλικές θειούχες δομές. Οι αλειφατικές ενώσεις είναι θερμικά λιγότερο σταθερές, σχηματίζουν H₂S κατά τη θέρμανση ή κατά την πυρόλυση και μετατρέπονται τουλάχιστον εν μέρει σε σταθερότερες ετεροκυκλικές δομές. Οι ετεροκυκλικές ενώσεις (συνήθως θειοφενικές) ποικίλουν από ενώσεις με ένα δακτύλιο μέχρι τουλάχιστον έξι δακτυλίους, ενώ πολλές φορές μπορεί να περιέχουν ετεροάτομα αζώτου ή/και οξυγόνου. Πολλές θειούχες ετεροκυκλικές δομές περιέχουν υποκατάστατα αλκυλίων ποικίλων μεγεθών και πολυπλοκότητας. Αρωματικά σουλφίδια και δισουλφίδια υπάρχουν σε λιγνίτες υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, αλλά συνήθως σε μικρά ποσοστά σε σχέση με τις ετεροκυκλικές ενώσεις [16].

2.4.3 Προσδιορισμός του Ολικού θείου

Η γνώση της συνολικής ποσότητας θείου που υπάρχει στο λιγνίτη είναι σημαντική διότι όλες οι μορφές θείου συμβάλλουν στην παραγωγή διοξειδίου του θείου κατά τη διάρκεια της καύσης. Επιπρόσθετα, η συνήθης μέθοδος για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού θείου στο λιγνίτη είναι, αφού πρώτα προσδιορίσουμε το <u>ολικό περιεχόμενο θείο</u>, να αφαιρέσουμε από αυτό το θείο του Σιδηροπυρίτη και των θειικών αλάτων. Αυτή η μέθοδος πάσχει από το σύνηθες πρόβλημα των διαφορετικών μεθόδων των συσσωρευμένων λαθών σε σχέση με άλλες δοκιμές, αλλά είναι επαρκής για τους περισσότερους πρακτικούς σκοπούς.

Οι συνήθεις μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ολικού θείου είναι οι μέθοδοι καύσης. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία είναι η μέθοδος Leco, κατά την οποία πραγματοποιείται καύση του λιγνίτη σε ειδικό δοχείο καύσης με ροή οξυγόνου και το διοξείδιο του θείου που παράγεται προσδιορίζεται με ιωδομετρική ογκομέτρηση. Η μέθοδος αυτή απαιτεί βαθμονόμηση, είναι εύκολη και γρήγορη [16].



Σχήμα 2.6: Μορφές θείου κατά την εξέλιξη της καύσης του λιγνίτη σε εργαστηριακό επίπεδο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

$\Gamma E \Omega \Lambda O \Gamma I A \Pi E P I O X H \Sigma$

3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

3.1 Έρευνα και εκμετάλλευση ελληνικών λιγνιτών

Κατάλληλες συνθήκες για το σχηματισμό λιγνιτών στον ελλαδικό χώρο, συνέτρεξαν κατά περιόδους και κατά περιοχές από τις αρχές του Καινοζωικού αιώνα μέχρι τους πρόσφατους γεωλογικούς χρόνους. Η κύρια φάση λιγνιτογένεσης συμπίπτει με τη Νεοτριτογενή και τη Τεταρτογενή γεωλογική περίοδο. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα αναπτύχθηκαν στις αβαθείς λίμνες και τα έλη κλειστών ενδοηπειρωτικών λεκανών [19].

Τα πιο σημαντικά λιγνιτικά κοιτάσματα σχηματίστηκαν σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες, όπως αυτές της Πτολεμαΐδας, της Δράμας και της Μεγαλόπολης, ενώ μικρά τελματοδελταικά λιγνιτικά κοιτάσματα δημιουργήθηκαν στην Ορεστιάδα, στην Πλακιά, στην Πρέβεζα, στον Πύργο και στην Ολυμπία [20].

Τα λιγνιτικά κοιτάσματα της Βόρειας Ελλάδας κατανέμονται σε τρεις επιμέρους περιοχές που συνιστούν την ευρύτερη λιγνιτοφόρο λεκάνη:

- Λεκάνη Φλώρινας–Αμυνταίου
- Λεκάνη Πτολεμαίδας–Κοζάνης
- Λεκάνη Κοζάνης–Σερβίων–Ελλασόνας

Ο κύριος όγκος των κοιτασμάτων είναι συγκεντρωμένος στην περιοχή Πτολεμαίδας-Κοζάνης [21].

Σήμερα λειτουργούν τα παρακάτω μεγάλα συγκροτήματα ορυχείων :

Ορυχεία Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας

✓ Ορυχείο Κυρίου Πεδίου

Το ορυχείο αυτό, που περιλαμβάνει τις εκμεταλλεύσεις των κοιτασμάτων Βορείου Πεδίου, Κομάνου και Μαυροπηγής, έχει ετήσια παραγωγή λιγνίτη 6-8 εκ τον. και καλύπτει τις ανάγκες του ΑΗΣ Πτολεμαίδας και του Βιομηχανικού Συγκροτήματος της τέως ΛΙΠΤΟΛ, συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 663 MW.

✓ Ορυχείο Πεδίου Καρδιάς

Το ορυχείο αυτό, που περιλαμβάνει στην παρούσα φάση την εκμετάλλευση του κοιτάσματος του Τομέα 6, έχει ετήσια παραγωγή λιγνίτη 15-23 εκ. τον. και καλύπτει τις ανάγκες του ΑΗΣ Καρδιάς, συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 1200 MW. Συμπληρωματικά συμμετέχει στην ισοσκέλιση του ισοζυγίου των ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαίδας.

Ορυχείο Νοτίου Πεδίου

Το ορυχείο αυτό, που περιλαμβάνει την εκμετάλλευση του λιγνιτικού κοιτάσματος Νοτίου Πεδίου, έχει ετήσια παραγωγή λιγνίτη 18-22 εκ. τον. και καλύπτει ανάγκες των 5 Μονάδων του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 1585 MW. Είναι το μεγαλύτερο λιγνιτωρυχείο της Ελλάδας και ένα από τα μεγαλύτερα στον κόσμο. Τα απολήψιμα αποθέματα ανέρχονται σε 900 Mt και συνιστούν το 50% των αποθεμάτων του κοιτάσματος Πτολεμαϊδας. Το μέσο πάχος της λιγνιτικής στιβάδας είναι 35 m, το μέγιστο 140 m, ενώ το μέσο πάχος των υπερκειμένων αγόνων 160 m. Το ολικό βάθος της τελικής εκσκαφής θα φθάσει τα 250 m. [13].

Ορυχείο Πεδίου Αμυνταίου

Το ορυχείο αυτό, που περιλαμβάνει την εκμετάλλευση του κοιτάσματος Αμυνταίου και Αναργύρων έχει ετήσια παραγωγή λιγνίτη 8-9 εκ. τον. και καλύπτει τις ανάγκες του ΑΗΣ Αμυνταίου-Φιλώτα, με εγκατεστημένη ισχύ 600 MW.

Ορυχείο Αχλάδας (Φλώρινα)

Το Νοέμβριο του 2001 η ΔΕΗ ξεκίνησε τη διάνοιξη του πρώτου της ορυχείου στο μικρό κοίτασμα Αχλάδας του Νομού Φλώρινας. Το ορυχείο αυτό (απόθεμα 2,5, εκ. τον.) μαζί με τα ιδιωτικά λιγνιτωρυχεία της λεκάνης Φλώρινας καλύπτουν τις ανάγκες του νέου ΑΗΣ Μελίτης ισχύος 330 MW που ξεκίνησε τη λειτουργία το 2003. Διοικητικά το ορυχείο Αχλάδας ανήκει στο ορυχείο Αμυνταίου [6].

Παρακάτω παρουσιάζονται η εγκατεστημένη ισχύς των 6 ατμοηλεκτρικών σταθμών καθώς και η συνολική παραγωγή λιγνίτη κατά την περίοδο λειτουργίας των ορυχείων, στην περιοχή Δυτικής Μακεδονίας [8].



Σχήμα 3.1: Εγκατεστημένη ισχύς Α.Η.Σ. και συνολική παραγωγή λιγνίτη κατά την περίοδο λειτουργίας ορυχείων της ΔΕΗ [8]

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων προήλθαν από δειγματοληψία στα Ορυχεία Αχλάδας, Νοτίου Πεδίου, Τομέα 6, Μαυροπηγής, Αμυνταίου. Τα υπαίθρια αυτά ορυχεία παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Υπαίθρια Ορυχεία Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας [8]

- Ορυχεία Λιγνιτικού κέντρου Μεγαλόπολης
- Ορυχείο Χωρεμίου με δυνατότητα παραγωγής 9-12 εκ. τον.
- Ορυχείο Μαραθούσας με δυνατότητα παραγωγής 1-2 εκ. τον.
- Ορυχείο Κυπαρισσίων με δυνατότητα παραγωγής 2-4 εκ. τον.

Η παραγωγή των ως άνω εκμεταλλεύσεων Μεγαλόπολης καλύπτει τις ανάγκες των σταθμών Μεγαλόπολης Α και Β με συνολική εγκατεστημένη ισχύ 850 MW [6].

3.2 Λιγνιτοφόρος Λεκάνη Πτολεμαΐδας

Στη λεκάνη της Πτολεμαΐδας, που αποτελεί τμήμα της μεγάλης τεκτονικής τάφρου που εκτείνεται από το Μοναστήρι της Γιουγκοσλαβίας από το βορρά, μέχρι την κοίτη του ποταμού Αλιάκμονα στα νότια, με κατεύθυνση BBΔ-NNA, αποτέθηκαν λιγνιτικά κοιτάσματα τα οποία αποτελούν μια από τις κυριότερες ενεργειακές πηγές της Ελλάδας. Το ελληνικό τμήμα της τάφρου περιορίζεται μεταξύ των ορέων Βόρα, Βερμίου, Βαρουδα, Βέρνα, Σινιάτσικου, Βούρινου, Καρρουνια και Φλάμπουρα [22].

3.2.1 Γεωλογία - Σχηματισμός

Η μεγάλη αυτή τεκτονική τάφρος, σχηματίστηκε στο τέλος της τριτογενούς περιόδου σαν συνέπεια διαρρήξεων ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης [19]. Οι διαρρήξεις αυτές αποτελούν μια ζώνη επιμέρους ταφροειδών βυθισμάτων που συνιστούν τις λιγνιτοφόρες λεκάνες Φλώρινας-Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας και Κοζάνης-Σερβιών.



Σχήμα 4.3: Γεωλογική τομή λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου [23]

Μέσω ηπειρωτικών κινήσεων του τεταρτογενούς, οι προαναφερθείσες λεκάνες κατατεμαχίστηκαν και κατά τον τρόπο αυτό η λεκάνη της Πτολεμαΐδας διαχωρίστηκε, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.3 σε μικρότερα ταφροειδή βυθίσματα (Πτολεμαΐδας-Έλους Σαριγκιόλ κ.λ.π.) καθώς και σε ρηξιγενή εξάρματα (Αγ. Χριστόφορου, Κομάνου κ.α.).

3.2.2 Στρωματογραφία

Με την ιζηματογένεση που έλαβε χώρα στην περιοχή, αποτέθηκαν ιζήματα που περιλαμβάνουν τους λιγνιτοφόρους και μη σχηματισμούς του Νεογενούς και τις τεταρτογενείς αποθέσεις.

Οι <u>τεταρτογενείς αποθέσεις</u> που καλύπτουν εξ' ολοκλήρου τα προγενέστερα ιζήματα περιλαμβάνουν:

- Αλουβιακούς σχηματισμούς (πρόσφατες ποταμοχειμάρριες αποθέσεις, πλευρικά κορήματα, ελογενή ιζήματα της περιοχής Σαριγκιόλ).
- Σχηματισμούς του Διλουβίου (εναλλασσόμενα στρώματα κροκαλοπαγών, ψαμμιτών, ερυθρών αργίλων και κώνων κροκαλο-λατυποπαγούς ποταμοχειμάρρειας προέλευσης υπό μορφή ριπιδοειδών σχηματισμών).

Οι υποκείμενοι <u>σχηματισμοί του Νεογενούς</u> περιλαμβάνουν τρεις σειρές: την ανώτερη (υπερκείμενη της λιγνιτοφόρας), την λιγνιτοφόρα και την κατώτερη (υποκείμενη της λιγνιτοφόρας)

Ανώτερη σειρά

Η ανώτερη σειρά περιλαμβάνει κιτρινόφαια κλαστικά ιζήματα (με εναλλασσόμενες ενστρώσεις άμμου, αργίλων, αμμούχων μαργών, χαλαρών κροκαλοπαγών και φακοειδών διαστρώσεων ψαμμιτών, ψηφιδοπαγών και μαργαϊκών ασβεστόλιθων), και πρασινότεφρες άργιλο-μαργαϊκές αποθέσεις (αποτελούμενες από αμμούχους αργίλους και ιλυομιγείς αργιλούχες μάργες). Το μέγιστο πάχος της σειράς αυτής ανέρχεται στα 100m.

Λιγνιτοφόρος σειρά

Η λιγνιτοφόρος σειρά περιλαμβάνει:

 Την ανώτερη λιγνιτοφόρο στιβάδα με μέγιστο πάχος 40m η οποία συνίσταται από 9-10 λιγνιτικά στρώματα πάχους μερικών εκατοστών μέχρι και ενός έως τριών λεπτότερων στρωμάτων ξυλίτη στην οροφή της στιβάδας μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται στείρες ενστρώσεις αργίλου, μαργών και λιμναίας κρητίδος.

- Την ενδιάμεση στιβάδα των στείρων ιζημάτων, μέγιστου πάχους 14m όπου επικρατούν οι ανοιχτόχρωμες μάργες με φακοειδείς ενστρώσεις λιμναίας κρητίδος.
- Την κατώτερη λιγνιτοφόρο στιβάδα με μέγιστο πάχος 80m, η οποία αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα λιγνίτη, μαργών, αργίλων με μεταβαλλόμενο πάχος και από δύο χαρακτηριστικές ενστρώσεις άμμου και λιμναίας κρητίδος.

Στη λιγνιτοφόρο στιβάδα συναντώνται επίσης οι δύο παρακάτω καθοδηγητικοί ορίζοντες:

♠ Ορίζοντας ΝΕRITINA (H2)

Παλαιοντολογικός ορίζοντας του απολιθώματος NERITINA, κυμαινόμενου πάχους 20-50cm. Φιλοξενείται στο μεσαίο τμήμα της λιγνιτοφόρου στιβάδας σε σχηματισμό γκριζοκίτρινης μάργας.

Ορίζοντας Χαρακτηριστικής Άμμου (ΧΑ)

Πετρογραφικός ορίζοντας μικρού πάχους (10-20cm), που τοποθετείται στο τέλος της λιγνιτοφόρου στιβάδας και συγκεκριμένα 5-12m πάνω από το γεωλογικό δάπεδο του κοιτάσματος.

Κατώτερη σειρά

Η κατώτερη σειρά περιλαμβάνει τους ανώτερους ορίζοντες (με συνολικό πάχος 40m), που αποτελούνται από τεφρές αργιλούχες μάργες, κατά τόπους αμμούχες, με φακοειδείς ενστρώσεις μαργαϊκού ασβεστόλιθου και κορυφαία ένστρωση λιμναίας κρητίδος, και τους κατώτερους ορίζοντες που αποτελούνται από τεφρές αμμούχες αργίλους με αραιές ενστρώσεις αργιλούχων μαργών [23]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Προέλευση, Προετοιμασία και Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων

4.1.1 Προέλευση Δειγμάτων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 50 δείγματα λιγνίτη τα οποία προήλθαν από δειγματοληψία στα Ορυχεία Αχλάδας, Αμυνταίου, Μαυροπηγής, Νοτίου Πεδίου και Τομέα 6 του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (σχήμα 4.1). Η δειγματοληψία έγινε στα μέτωπα εξόρυξης (στρώμα λιγνίτη) και τους χώρους απόθεσης (Bunker) και πραγματοποιήθηκε από τον κ.Κοσμά Δημαρά, φοιτητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κατά την θερινή περίοδο του έτους 2005. Από τα δείγματα αυτά, μετά από λειοτρίβηση σε μέγεθος -200mesh, προέκυψαν οι τέφρες χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας



Σχήμα 4.1: Ορυχεία Λιγντικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας

4.1.2 Προσεγγιστική Ανάλυση (Proximate Analysis)

Για τον καθορισμό της βασικής σύστασης ενός καυσίμου χρησιμοποιείται η προσεγγιστική ανάλυση. Μέσω αυτής της ανάλυσης προσδιορίζουμε την επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα του καυσίμου σε υγρασία, πτητικά συστατικά, μόνιμο άνθρακα, τέφρα και θείο [24].

Προσδιορισμός υγρασίας

Η υγρασία ενός δείγματος αποτελείται από τη φυσική υγρασία του δείγματος και την υγρασία που οφείλεται σε εξωτερικούς παράγοντες. Έτσι, τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης μπορούν να αναφέρονται σε τρεις καταστάσεις του δείγματος: δείγμα ως έχει, δείγμα με τη φυσική υγρασία και δείγμα επί ξηρού [25].

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε κατά τα πρότυπα ASTM D3172-89, σύμφωνα με τα οποία λαμβάνεται αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας της τάξεως του 0.1mg, εισάγεται σε ξηραντήριο και θερμαίνεται για 1 ώρα και 15 λεπτά στους 110°C. Κατόπιν, φυλάσσεται σε συνθήκες ελλείψεως υγρασίας για περίπου μισή ώρα και ξαναζυγίζεται. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία μέχρι δύο διαδοχικές τιμές να έχουν διαφορά της τάξεως του 0.1mg. Με βάση την κάτωθι σχέση υπολογίζεται η υγρασία [26].

Υγρασία % = [(Warght - Wtel)/Warght]
$$*100$$

Όπου,

Wark: αρχικό βάρος του δείγματος σε g Wtel: βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

• Προσδιορισμός τέφρας

Με τον όρο τέφρα περιγράφεται το ανόργανο υπόλειμμα, το οποίο παραμένει όταν ο λιγνίτης καίγεται. Η περιεκτικότητα σε τέφρα εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες σχηματισμού του κοιτάσματος [25]..

Ο προσδιορισμός της τέφρας έγινε κατά τα πρότυπα ASTM D 3174-93, σύμφωνα με τα οποία δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 780°C για τουλάχιστον 2 ώρες μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους. Μετά τη διαδικασία αυτή, οι τέφρες μεταφέρονται σε συνθήκες ελλείψεως υγρασίας, έτσι ώστε η θερμοκρασία να γίνει ίση με εκείνη του περιβάλλοντος. Αφού επιτευχθεί αυτός ο στόχος ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και με βάση την ακόλουθη σχέση υπολογίζεται η τέφρα [26].

Τέφρα %= [(F-G)/Wαρχ] * 100

Όπου,

F: báros tou cuneuthríou kai th
ς tégras ve g

G: báros tou coneuthríou se g

Wark: αρχικό βάρος του δείγματος σε g

• Προσδιορισμός καύσιμης ύλης

Ο προσδιορισμός της καύσιμης ύλης, υπολογίζεται από τη σχέση:

Καύσιμη Ύλη (επί ξηρού %) = 100 – Τέφρα (επί ξηρού %)

• Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Το σύνολο των συστατικών, τα οποία ελευθερώνονται κατά τη θέρμανση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία (900°C ± 20°C επί 7 λεπτά), ονομάζονται πτητικά συστατικά. Τα πτητικά μπορεί να προέρχονται από τα οργανικά συστατικά του δείγματος καθώς και από κάποιες ανόργανες προσμίξεις, όπως για παράδειγμα τα ανθρακικά [25].

Τα πτητικά υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

Πτητικά % = [(W110 - W850) / W110] * 100

Όπου,

W110: βάρος του δείγματος στους 110°C όπου έχει απωλέσει την υγρασία του W850: τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C

4.1.3 Θερμογόνος Δύναμη

Η παραγομένη θερμότητα κατά την αντίδραση καύσης είναι γνωστή ως θερμαντική ικανότητα ή θερμογόνος δύναμη (ΘΔ) του καυσίμου, και εκφράζεται σε μονάδες θερμότητας ανά μονάδα βάρους ή όγκου του καυσίμου Πρέπει να σημειωθεί ότι, η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου αυξάνει με την περιεκτικότητά του σε άνθρακα.

Η θερμογόνος δύναμη συνήθως παρέχεται για ξηρό καύσιμο. Στην πράξη η υγρασία μειώνει τη θερμογόνο δύναμη των καυσίμων σύμφωνα με την ακόλουθη απλουστευμένη εξίσωση:

όπου *M* είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία του καυσίμου. Επιπλέον, η θερμογόνος δύναμη των καυσίμων μειώνεται με το υψόμετρο. Αναφέρεται ότι, εμπειρικά, η θερμογόνος δύναμη μειώνεται κατά 4% για κάθε αύξηση του υψόμετρου κατά 300m. Επιπλέον, η θερμογόνος δύναμη επηρεάζεται από τη φάση του νερού / ατμού στα προϊόντα της καύσης. Εάν το H₂O είναι σε υγρή μορφή, η θερμογόνος δύναμη ονομάζεται Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) ή Μικτή Θερμογόνος Δύναμη (ΜΘΔ). Όταν το H₂O είναι με μορφή ατμού, η θερμογόνος δύναμη καλείται Κατώτερη ή Καθαρή Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ).

Η ΑΘΔ προσδιορίζεται εργαστηριακά με χρήση του θερμιδομετρητή, που μετρά τη θερμότητα που αφαιρείται κατά την ψύξη μέχρι μία τυπική θερμοκρασία αναφοράς των προϊόντων της καύσης. Κατά συνέπεια, περιλαμβάνει τη λανθάνουσα θερμότητα που ανακτάται κατά τη συμπύκνωση του τμήματος του υδρατμού. Αυτός ο υδρατμός σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της καύσης κάθε μορίου υδρογόνου που περιέχεται στο καύσιμο και από την εξάτμιση κάθε περιεχόμενης υγρασίας.

Η ΚΘΔ προσδιορίζεται υπολογιστικά, και είναι ίση με την ΜΘΔ μείον τη λανθάνουσα θερμότητα του υδρατμού που σχηματίζεται από την καύση του υδρογόνου και από οποιαδήποτε ποσότητα υγρασίας που είναι παρούσα στα καύσιμα. Η *ΚΘ*Δ είναι περισσότερο αντιπροσωπευτική της διαθέσιμης στην πράξη θερμότητας, όταν τα καύσιμα καίγονται σε συσκευές όπως οι φούρνοι και οι λέβητες. Η λανθάνουσα θερμότητα του υδρατμού που περιλαμβάνεται στα καυσαέρια κανονικά δεν είναι ανακτήσιμη, εκτός από τις περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται ανάκτηση θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας που περιλαμβάνει συμπύκνωση των υδρατμών [24].

4.1.4 Προετοιμασία τεφρών χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας

Στους <u>λιγνιτικούς ατμοηλεκτρικούς σταθμούς</u> έχουμε παραγωγή ιπτάμενης (Ι.Τ.) και υγρής τέφρας (Υ.Τ.) σαν στερεά κατάλοιπα από την καύση των λιγνιτών. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται από ορυκτά (ανόργανες, μη ανθρακούχες ύλες που συνοδεύουν το καύσιμο συμπεριλαμβανομένων σε αυτές ανόργανων στοιχείων), νεοσχηματισθείσες κρυσταλλικές φάσεις, υαλώδεις φάσεις και άκαυστο λιγνίτη [27]. Καθώς ο γαιάνθρακας περνάει από τη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας της υψικαμίνου, τα καύσιμα στοιχεία του γαιάνθρακα καίγονται (οργανικά συστατικά), ενώ οι ορυκτοί ρύποι λιώνουν και επανασυνδυάζονται χημικά για να παράγουν τις διάφορες κρυσταλλικές φάσεις της τέτηγμένης τέφρας. Η
τετηγμένη τέφρα παρασύρεται στο μπουρί και ψύχεται γρήγορα σε σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια (1500°C→200°C).

Η τέφρα που παράγεται <u>εργαστηριακά</u> προέρχεται από καύση του λιγνίτη σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 700-800°C [28]. Η τέφρα αυτή χαρακτηρίζεται ως εργαστηριακή <u>τέφρα υψηλής θερμοκρασίας</u>. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας η τέφρα υψηλής θερμοκρασίας παρασκευάστηκε στο Χημείο της ΔΕΗ του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, μετά από καύση των δειγμάτων του λιγνίτη στους 800°C.

Κατά την καύση του λιγνίτη καταστρέφονται τα περισσότερα ορυκτά που περιέχει, σαν ανόργανη ύλη, όπως τα αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά. Προκειμένου να προσδιορίσουμε την αρχική ορυκτολογική σύσταση του αδρανούς υλικού των λιγνιτών γίνεται καύση σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200°C. Κατά τη μέθοδο αυτή, της οξείδωσης του λιγνίτη σε χαμηλή θερμοκρασία, γίνεται απομάκρυνση του οργανικού μέρους του λιγνίτη μέσω πλάσματος οξυγόνου [29]. Κατά την παραγωγή της τέφρας με την παραπάνω μέθοδο αποφεύγονται μεταβολές στα ορυκτά (διατηρούνται στην αρχική τους μορφή), με εξαίρεση την περιορισμένης σημασίας αφυδάτωση και οξείδωση λίγων ορυκτών. Η τέφρα η οποία παράγεται αποκαλείται <u>τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας</u> (LTA). Μία άλλη μέθοδος είναι με καύση στους 350°C περίπου όπου παραμένει σχετικά περιορισμένος ο αριθμός των ορυκτών που υφίστανται σημαντικές μεταβολές [27]. Οι τέφρες χαμηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας του Γεωλογικού Ινστιτούτου του Καναδά από τον κ.Αντώνιο Φώσκολο.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας έγινε προσδιορισμός του διοξειδίου του άνθρακα% επί ξηρού, της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης, της Υγρασίας% αεροξηραμένου δείγματος καθώς και της Τέφρας Υψηλής θερμοκρασίας (ΗΤΑ)% επί ξηρού στο Χημείο της ΔΕΗ του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, κατά την θερινή περίοδο του έτους 2005, από τον φοιτητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ.Κοσμά Δημαρά.

4.1.5 Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας με Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους, οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-Χ. Η περίθλαση των ακτίνων-Χ στους κρυστάλλους αποδίδεται με το νόμο του Bragg:

Εξίσωση Bragg: $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$

d: απόσταση πλεγματικών επιπέδων ενός κρυστάλλου

λ: μήκος κύματος ακτίνων-Χ,

n: ακέραιος αριθμός, αποτελεί την τάξη του λ

θ: γωνία περίθλασης.

Δεδομένου ότι στην σχέση $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$, με σταθερό λ , έχουμε δύο αγνώστους, το d και n, η εξίσωση δίνεται στη μορφή $\lambda = \frac{d}{n} 2 \sin \theta$. Εδώ το n είναι η τάξη της ανάκλασης HKL με την τιμή d. π.χ. d (001)=2d (002), δηλαδή η d (002) με n=2, έχει την μισή τιμή της d (001).

Με το περιθλασίμετρο κόνεως ακτίνων-Χ, είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ, που προκύπτουν από ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.



Σχήμα 4.2: Γεωμετρία γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ τύπου Bragg Brentano

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μέσα στη κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και διάμετρο 25 cm έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξεως του ενός γραμμαρίου, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου, ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το παρασκεύασμα αυτό, τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ. Επίσης, το επίπεδο του παρασκευάσματος, πρέπει να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου του απαριθμητή. Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Την ίδια στιγμή περιστρέφεται και το επίπεδο του δείγματος, με γωνιακή ταχύτητα ίση με το μισό εκείνης του απαριθμητή. Με την ταυτόχρονη αυτή κίνηση, ο απαριθμητής σχηματίζει ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως επίσης και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-Χ, ώστε να πληρούται η εξίσωση του Bragg.

Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-Χ με σταθερή ταχύτητα με μέγιστη γωνία 150⁰, γίνεται δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών.

Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κάθε κρυσταλλικής ουσίας, είναι χαρακτηριστικό γι' αυτή και κατά συνεπεία αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος. Για κάθε μια από τις κρυσταλλικές ουσίες, υπάρχουν μετρήσεις σε βάσεις δεδομένων που περιέχουν τις τιμές d_{hkl}, τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων, λεπτομέρειες τις μεθόδου καταγραφής τους καθώς και διάφορα στοιχεία που αφορούν σε φυσικές ιδιότητες κάθε ουσίας [30].

Η αξιολόγηση γίνεται με ειδικό λογισμικό το Diffrac Plus, και το αρχείο PDF (Powder Diffraction File) που επιτρέπει τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος.

Για τις αναλύσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X Bruker D8 Advance Powder XRD (σχήμα 4.3) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιμέτρου ήταν:

- Τάση 35kV
- Ένταση 35mA



Σχήμα 4.3: α) γωνιόμετρο, **β)** Σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X Bruker D8 Advance Powder XRD

4.2 Προσδιορισμός θείου

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στον αναλυτή θείου της LECO 532-500 (Σχήμα 4.4) για μετρήσεις ολικού θείου σε στερεά δείγματα.. Στο όργανο αυτό είναι προσαρμοσμένο φωτοκύτταρο το οποίο ελέγχει τη διαδικασία ογκομέτρησης. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει τον αναλυτή θείου, ο οποίος συνδέθηκε με επαγωγικό φούρνο HF-10 και φιάλη οξυγόνου.

4.2.1 Αρχή της μεθόδου

Για τον προσδιορισμό του θείου με τη συσκευή Leco 532-500 γίνεται αρχικά καύση του δείγματος σε επαγωγικό φούρνο και ακολουθεί ιωδομετρική ογκομέτρηση του διοξειδίου του θείου που παράγεται κατά την καύση του δείγματος.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διάρκεια της καύσης είναι:

 $2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_3$ $2SO_3 \xrightarrow{\nu \psi \eta \lambda \dot{\eta} \theta \epsilon \rho \mu o \kappa \rho a \sigma i a} 2SO_2 + O_2$ $S + O_2 \xrightarrow{\nu \psi \eta \lambda \dot{\eta} \theta \epsilon \rho \mu o \kappa \rho a \sigma i a} SO_2$

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ογκομέτρηση είναι:

KIO₃ + 5 KI + 6HCI \rightarrow 6KCI + 3I₂ + 3H₂O SO₂ + I₂ + 2H₂O \rightarrow 2HI + H₂SO₄ I₂ + άμυλο \rightarrow μπλε χρώμα

Το δείγμα τοποθετείται σε χωνευτήρια καύσης (ελεύθερα θείου) και αφού σκεπαστεί με το ειδικό κάλυμμα, καίγεται με ρεύμα οξυγόνου σε επαγωγικό φούρνο. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα ήταν της τάξεως των 30mg. Στα δείγματα προστίθεται σαν επιταχυντής καύσης 1g περίπου σιδήρου (ελεύθερο θείου), που παρέχει αγώγιμη μάζα και επιταχύνει την καύση 1g περίπου κασσίτερου (ελεύθερο θείου) που λειτουργεί σαν συλλίπασμα.

Γρήγορα η θερμοκρασία του δείγματος ανεβαίνει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (>1200°C). Το θείο μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου, το οποίο αμέσως και αυτόματα ογκομετρείται παρουσία αμύλου, με διάλυμα KI-KIO₃. Στον υποδοχέα τιτλοδότησης περιέχεται HCl, KI και αρκετό KIO₃, το οποίο παρουσία αμύλου δίδει ένα έντονο μπλε χρώμα. Όταν το διοξείδιο του θείου εισέρχεται στον υποδοχέα αντιδρά και διαυγάζει το διάλυμα, λόγω αντίδρασης με το ιώδιο. Τότε, αυτόματα, μέσω ενός φωτοκυττάρου απελευθερώνεται KIO₃ από την προχοϊδα και το διαυγές διάλυμα επανέρχεται στο αρχικό του μπλε χρώμα. Το καταναλωθέν KIO₃ προσδιορίζεται από την προχοϊδα, η οποία είναι ήδη βαθμονομημένη σε αντίστοιχα ποσοστά θείου [31]. Για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του οργάνου μετρήθηκαν τέσσερα πρότυπα δείγματα.



Σχήμα 4.4: Αναλυτής θείου Leco 532-500 συνδεδεμένος με επαγωγικό φούρνο HF-10

Το συνολικό θείο των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη βοήθεια προτύπων ως εξής:

S% δείγματος = (Ενδειξη/ Βάρος δείγματος)*(S% προτύπου/ M.T. προτύπων που μετρήθηκαν)

Όπου,

S% προτύπου: περιεκτικότητα σε θείο του πρότυπου δείγματος = 0,134

Μ.Τ. προτύπων που μετρήθηκαν: η μέση τιμή των πρότυπων δειγμάτων που μετρήθηκαν



Σχήμα 4.5: Παρασκευή πρότυπων δειγμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται κάποια βασικά δεδομένα για τον προσδιορισμό της σύστασης του λιγνίτη.

Ορυχείο	Δείγμα	Υγρασία% αέροζηραμένου δείγματος	ΗΤΑ % επί ξηρού	CO2 % επί ξηρού	Sολικό% αεροζηραμένου δείγματος	Α.Θ.Δ. επί ξηρού
Ορυχείο Αχλάδας						
Στρ. λιγνίτη	1	3,41	16,99	0,6	2,6	5316
	2	3,25	21,65	0,69	2,8	5011
	3	4,83	15,63	0,32	1,5	5405
	4	4,04	21,52	0,78	2,4	5022
	5	3,73	32,98	0,62	1,3	4198
Bunker	1	2,17	39,51	1,12	2,2	3720
	2	2,03	31,89	1,05	2,5	4281
	3	3,03	33,63	0,9	2,5	4150
	4	2,6	37,09	1,04	2,2	3922
	5	3,32	32,63	1,08	2,6	4287

Πίνακας 5.1: Υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος, ΗΤΑ% επί ξηρού, CO₂% επί ξηρού, Soλικό% αεροξηραμένου δείγματος, AΘΔ επί ξηρού στο Ορυχείο Αχλάδας

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα για το ορυχείο Αχλάδας η υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος κυμαίνεται από 2,03 έως 4,83%, η Τέφρα Υψηλής θερμοκρασίας% επί ξηρού από 15,63 έως 39,51%, το CO₂% επί ξηρού από 0,32 έως 1,12%, το ολικό θείο S% αεροξηραμένου δείγματος από1,3 έως 2,8% και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη από 3720 έως 5405 MJ/ Kg.

Ορυχείο	Δείγμα	Υγρασία% αέροζηραμένου δείγματος	ΗΤΑ % επί ξηρού	CO2 % επί ξηρού	Sολικό% αεροζηραμένου δείγματος	Α.Θ.Δ. επί ξηρού
Ορυχείο Αμυνταίου						
Στρ. λιγνίτη	1	9,01	23,37	0,81	1,8	4685
	2	8,6	18,56	0,49	2	5014
	3	6,56	13,74	1,82	1,4	5531
	4	10,03	18,85	0,91	1,4	5013
	5	8,05	19,86	0,75	1,5	4961

Bunker	1	3,97	42,11	8,63	1,1	2909
	2	4,51	37,46	6,47	1,2	3284
	3	6	24,35	2,17	1,2	4456
	4	11,94	37,57	4,85	1,1	3475
	5	8,14	46,9	7,23	1,2	2670

Πίνακας 5.2: Υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος, ΗΤΑ% επί ξηρού, CO₂ % επί ξηρού, Soλικό% αεροξηραμένου δείγματος, ΑΘΔ επί ξηρού στο Ορυχείο Αμυνταίου

Για το ορυχείο Αμυνταίου η υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος κυμαίνεται από 3,97 έως 11,94%, η Τέφρα Υψηλής θερμοκρασίας% επί ξηρού από 13,74 έως 46,9%, το CO₂% επί ξηρού από 0,49 έως 8,63%, το ολικό θείο S% αεροξηραμένου δείγματος από1,1 έως 2% και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη από 2670 έως 5531 MJ/ Kg.

Ορυχείο	Δείγμα	Υγρασία% αέροξηραμένου δείγματος	ΗΤΑ % επί ξηρού	CO2 % επί ξηρού	Sολικό% αεροξηραμένου δείγματος	Α.Θ.Δ. επί ξηρού
Ορυχείο						
Μαυροπηγής						
Στρ. λιγνίτη	1	18,61	11,95	3,36	0,7	5172
	2	8,64	36,62	3,13	0,7	3443
	3	14,5	14,44	2,01	0,9	5095
	4	15	15,47	6,2	0,7	4835
	5	13,01	18,53	1,37	1,1	4932
Bunker	1	6,36	39,06	24,55	0,3	1944
	2	6,02	29,4	4,13	0,9	4003
	3	16,2	26,17	4,08	0,8	4169
	4	24,45	20,53	3,42	0,8	4565
	5	7,62	22,89	4,35	0,8	4381

Πίνακας 5.3: Υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος, ΗΤΑ% επί ξηρού, CO₂ επί ξηρού, Soλικó% αεροξηραμένου δείγματος, AΘΔ επί ξηρού στο Ορυχείο Μαυροπηγής

Για το ορυχείο Μαυροπηγής η υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος κυμαίνεται από 6,02 έως 24,45%, η Τέφρα Υψηλής θερμοκρασίας% επί ξηρού από 11,95 έως 39,06%, το CO₂% επί ξηρού από 1,37 έως 24,55%, το ολικό θείο S% αεροξηραμένου δείγματος από 0,3 έως 0,9% και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη από 1944 έως 5172 MJ/ Kg.

Ορυχείο	Δείγμα	Υγρασία% αέροζηραμένου δείγματος	ΗΤΑ % επί ξηρού	CO2 % επί ξηρού	Sολικό% αεροζηραμένου δείγματος	Α.Θ.Δ. επί ξηρού
Ορυχείο Ν.Πεδίου						
Στρ. λιγνίτη	1	11,24	23,87	1,55	0,8	4492
	2	14,43	19,71	2,67	0,8	4620
	3	11,61	21,54	2,41	0,8	4535
	4	5,86	33,98	4,21	0,7	3648
	5	13,23	17,61	5,1	0,8	4697
Bunker	1	10,42	53,55	5,51	0,6	2247
	2	6,43	50,54	6,42	0,7	2402
	3	3,28	62,7	6,82	0,7	1584
	4	4	65,89	8,03	0,5	1333
	5	4,44	52,5	6,25	0,8	2311

Πίνακας 5.4: Υγρασία % αεροξηραμένου δείγματος, ΗΤΑ % επί ξηρού, CO₂ % επί ξηρού, Soλικό % αεροξηραμένου δείγματος, AΘΔ επί ξηρού στο Ορυχείο Ν.Πεδίου

Για το ορυχείο Ν.Πεδίου η υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος κυμαίνεται από 3,28 έως 14,43%, η Τέφρα Υψηλής θερμοκρασίας% επί ξηρού από 17,61 έως 65,89%, το CO₂% επί ξηρού από 1,55 έως 8,03%, το ολικό θείο S% αεροξηραμένου δείγματος από 0,5 έως 0,8% και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη από 1333 έως 4697 MJ/ Kg.

Ορυχείο	Δείγμα	Υγρασία% αέροζηραμένου δείγματος	ΗΤΑ % επί ξηρού	CO2 % επί ξηρού	Sολικό% αεροζηραμένου δείγματος	Α.Θ.Δ. επί ξηρού
Ορυχείο Τομέας 6						
Στρ. λιγνίτη	1	14,54	17,28	7,51	0,5	4491
	2	14,11	20,4	2,83	0,7	4537
	3	7,91	33,07	18,63	0,2	2637
	4	3,97	42,65	28,14	0,2	1547
	5	6,37	39,11	24,57	0,2	1972
Bunker	1	5,9	26,52	14,08	0,4	3400
	2	5,93	32,27	15,29	0,4	2947
	3	14,79	24,95	11,2	0,5	3775
	4	11,4	35,76	18,57	0,3	2584
	5	5,64	34,93	18,79	0,3	2716

Πίνακας 5.5: Υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος, ΗΤΑ% επί ξηρού, CO₂% επί ξηρού, Soλικό% αεροξηραμένου δείγματος, ΑΘΔ επί ξηρού στο Ορυχείο Τομέας 6 Για το ορυχείο Τομέα 6 η υγρασία% αεροξηραμένου δείγματος κυμαίνεται από 3,97 έως 14,79%, η Τέφρα Υψηλής θερμοκρασίας% επί ξηρού από 17,28 έως 42,65%, το CO₂% επί ξηρού από 2,83 έως 24,57%, το ολικό θείο S% αεροξηραμένου δείγματος από 0,2 έως 0,7% και η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη από 1547 έως 4537 MJ/ Kg

5.1 Αποτελέσματα Ορυκτολογικών Αναλύσεων

Η ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην παράγραφο 3.1.5.

Παράλληλα με την ποιοτική ανάλυση, έγινε και ημιποσοτική ανάλυση του ποσοστού συμμετοχής του κάθε ορυκτού στο συνολικό δείγμα. Σημαντικός παράγοντας για την προσέγγιση τόσο των ποιοτικών αλλά κυρίως των ημιποσοτικών χαρακτηριστικών των τεφρών, είναι η διατήρηση σταθερών συνθηκών, τόσο κατά την παρασκευή του δείγματος, όσο και κατά την ανάλυση. Αυτό είναι προϋπόθεση για τη λήψη συγκρίσιμων αποτελεσμάτων με ικανοποιητική επαναληψιμότητα.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων παρουσιάζονται στους πίνακες 5.6 και 5.7 για την τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας και στον πίνακα 5.8 για την τέφρα υψηλής θερμοκρασίας.

				Ορυκτά ο	στην τέφρα χαμι	ηλής θερμ	οκρασίας			
Ορυχείο	δείγμα	Σιδηροπυρίτης	Ασβεστίτης	Καολινίτης	Αραγωνίτης	Γύψος	Ιλλίτης	Χαλαζίας	ΑνυδρίτηςΙΙΙ	Αλβίτης
Αχλάδα (Στρ.λιγνίτη)	1	••••		•				•••	•	
	2	••••		••		•••		•••	••	
	3									
	4									
	5	••		••				•••	•	
Bunker	1									
	2	•••		••			•••	••	••	
	3									
	4	••		••		••	••	•••	•	
	5									
Αμυνταίο (Στρ.λιγνίτη)	1	••	•	•		••	•	•	•	
	2	••••	••	••				••	••	
	3	••	•••	•				••	••	
	4	•••		••				•	•••	••
	5	••				••	••	••	••	••
Bunker	1	•	••••	•		•••	••	••		••
	2	•	•••	•				••	•	•
	3		•••			••	••	••		••
	4	•	•••	•		•••		••	•	••
	5	•	•••	•		••	••	••		•
Μαυροπηγή (Στρ.λιγνίτη)	1	•	•••		••		•	••	•	
	2	•	•••	•	••			•	•	
	3	•	•••		••		••	•	•	
	4									
	5									
Bunker	1	•	••		•	••		•	•	
	2		•••	••			•••	•••		
	3	••	••	•	•			•	••	
	4	•	•••		•			•	•	
	5	•	••	•			••	••	•	

Πίνακας 5.6: Ορυκτά στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας

 $\bullet \bullet \bullet \bullet = π$ άρα πολύ, $\bullet \bullet = πο$ λύ, $\bullet \bullet = μ$ έτριο, $\bullet = λ$ ίγο

		D 2		T T A C		T.						
Ορυχείο	δείγμα	Σιδηροπυρίτης	Ασβεστίτης	Καολινίτης	Αραγωνίτης	Γύψος	Ιλλίτης	Χαλαζίας	ΑνυδρίτηςΙΙΙ	Αλβίτης	Αιματίτης	Δολομίτης
Ν.Πεδίο												
(Στρ.λιγνίτη)	1											
	2		••	•			•	•••	•			••
	3	•	••	•			••	•••	••		•	
	4											
	5	••	••••			••	•	••	•			
Bunker	1	•	•••	••	••	••	••	••••		•		•••
	2											
	3		•••	••		••	••	••••	•	••		••••
	4	•	•••	•		••	••	•••	•	••		••
	5	••	••••	••	••		•••	••••	•			
Τομέας 6												
(Στρ.λιγνίτη)	1	••	••••			•••		••				
	2		•••	•		•••	••	••••	•			
	3	•	••••		•			•				
	4	•	••••		•							
	5		••••		••							
Bunker	1	•	••••		•			•				
	2	•	••••			•		••	•			
	3		••••		••			•				
	4	•	••••		••			••				
	5		••••		••			••			••	

Ορυκτά στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας

Πίνακας 5.7: Ορυκτά στη τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας

 $\bullet\bullet\bullet\bullet=πάρα$ πολύ, $\bullet\bullet\bullet=πολύ,$ $\bullet\bullet=μέτριο,$ $\bullet=λίγο$

Τέφρες χαμηλής θερμοκρασίας

Η ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας (LTA) έδειξε ότι το αδρανές ανόργανο υλικό αποτελείται από τα ορυκτά Σιδηροπυρίτης, Ασβεστίτης, Καολινίτης, Αραγωνίτης, Γύψος, Ιλλίτης, Χαλαζίας, Ανυδρίτης τύπου ΙΙΙ, Αλβίτης, Αιματίτης και Δολομίτης.

Ιδιαίτερα <u>το θείο φιλοξενείται στα ορυκτά Γύψος</u>, Ανυδρίτης τύπου ΙΙΙ και Σιδηροπυρίτης.

Παρατηρούμε ότι ο Σιδηροπυρίτης βρίσκεται σε πολύ υψηλή περιεκτικότητα στα ορυχεία Αχλάδας και Αμυνταίου ενώ παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια περιεκτικότητα στα υπόλοιπα ορυχεία (μέτωπα και αποθέσεις).

Υψηλή περιεκτικότητα σε Σιδηροπυρίτη μπορεί να δημιουργήσει φθορές στα μηχανήματα, καθώς επίσης επικαθίσεις και επισκωριάσεις στους σωλήνες, μετά από διάσπαση του σε Αιματίτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμική τους αγωγιμότητα.

Ο Γύψος εμφανίζει μέτρια έως αρκετή ποσότητα σε όλα τα ορυχεία, με αυξημένες συγκεντρώσεις στα μέτωπα του Τομέα 6, την Αχλάδα και τους χώρους απόθεσης του ορυχείου Αμυνταίου.

Για τον Ανυδρίτη τύπου ΙΙΙ θα λέγαμε ότι συναντάται σε αρκετά χαμηλές περιεκτικότητες με εξαίρεση το ορυχείο του Αμυνταίου. Ο Ανυδρίτης τύπου ΙΙΙ σχηματίζεται από την αφυδάτωση του Γύψου.

$CaSO_4 \cdot 2 H_2O \xrightarrow{>200^{\circ}C} CaSO_4 + 2 H_2O^{\uparrow}$

Από τα μη θειούχα ορυκτά σε υψηλές συγκεντρώσεις συναντάται ο Ασβεστίτης με εξαίρεση το ορυχείο της Αχλάδας, όπως επίσης και ο χαλαζίας με έμφαση στο ορυχείο του Ν.Πεδίου, της Αχλάδας και του Τομέα 6 στα μέτωπα εξόρυξης.

Πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζία μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στις εγκαταστάσεις προετοιμασίας και απομάκρυνσης της τέφρας, και καθιστά αυξημένη την ανάγκη συντήρησης των εγκαταστάσεων. Λόγω της υψηλής του σκληρότητας, ο

χαλαζίας προκαλεί απόξεση στα μεταλλικά τμήματα του σταθμού όπως τους μύλους άλεσης.

Ορυχείο	δείγμα	Ανυδρίτης	Αιματίτης	Ιλλίτης	Οξείδιο του Ασβεστίου	Λιζαρδίτης	Πορτλανδίτης	Χαλαζίας
Τομέας 6								
(Στρ.λιγνίτη)	1	••	•	•	•••	•	••	•
	4	•	•		•••	•	•	•
Bunker	1	••	•	•	•••	•	••	•
	2	••	•		•••	•	•	••
	3	••	••		•••	•	••	••
	4	••	••		••••	•	•	••

Πίνακας 5.8: Ορυκτά στη τέφρα υψηλής θερμοκρασίας

<u>Τέφρες υψηλής θερμοκρασίας</u>

Η ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας υψηλής θερμοκρασίας (ΗΤΑ) έδειξε ότι η τέφρα υψηλής θερμοκρασίας αποτελείται από τα ορυκτά Ανυδρίτης, Αιματίτης, Ιλλίτης, Άσβεστος, Λιζαρδίτης, Πορτλανδίτης και Χαλαζίας.

Η παρουσία του Ανυδρίτη μπορεί να οφείλεται τόσο στην αφυδάτωση του γύψου, όσο και στην χημική αντίδραση του CaO με το SO₂, που παράγονται κατά την καύση του λιγνίτη.

Η παρουσία του Αιματίτη στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας οφείλεται στη διάσπαση του Σιδηροπυρίτη σύφωνα με την ακόλουθη χημική αντίδραση:

 $FeS_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2^{\uparrow}$

Η περιεκτικότητα σε Οξείδιο του Ασβεστίου είναι μεγάλη και οφείλεται στη διάσπαση του Ασβεστίτη:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\kappa \alpha \upsilon \sigma \eta} CaO + CO_2$$

Μέρος του SO₂ από την οξείδωση του FeS₂ αντιδρά με το CaO, σχηματίζοντας Ανυδρίτη: $CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$ Η αυξημένη συγκέντρωση σε CaO αναμένεται να λειτουργήσει ανταγωνιστικά στην παρουσία του χαλαζία, δηλαδή ο εύθρυπτος χαρακτήρας των σωματιδίων του CaO να περιορίσει την αποξεστική δράση των σωματιδίων χαλαζία. Επίσης η περιεκτικότητα σε CaO προσδίδει έντονες ποζολανικές ιδιότητες μετατρέποντάς την τέφρα σε κατάλληλη συνδετική ύλη και ως υποκαταστάτη της ποζολάνης και της γύψου στο κλίνκερ του τσιμέντου.

Η παρουσία του Πορτλανδίτη οφείλεται στην πρόσληψη $\rm H_2O$ από την υγρασία της ατμόσφαιρας.

Η παρουσία του Ιλλίτη και του Λιζαρδίτη στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας οφείλεται στο μικρό χρόνο παραμονής του υλικού στην υψηλή θερμοκρασία.

<u>Ακτινογραφήματα</u>

Από το σύνολο των ορυκτολογικών διαγραμμάτων στη συνέχεια παρατίθενται κάποια ενδεικτικά ακτινογραφήματα όπου δύναται να παρατηρηθούν κάποιες διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα των βασικών ορυκτών.



ACHLADA LIGNITE 1 LTA





Σχήμα 5.10: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Αχλάδας Bunker 2 (LTA)



AMYNTAIO LIGNITE 2 LTA

Σχήμα 5.11: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Αμυνταίου (Στρ. λιγνίτη)2 (LTA)



Σχήμα 5.12: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Αμυνταίου Bunker 1 (LTA)



Σχήμα 5.13: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Μαυροπηγή (Στρ.λιγνίτη)1 (LTA)



MAYROPIGI BUNKER 5 LTA

Σχήμα 5.14: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος Μαυροπηγή Bunker 5 (LTA)



Σχήμα 5.15: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Ν.Πεδίο (Στρ.λιγνίτη)3 (LTA)



Σχήμα 5.16: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

N.Πεδίο Bunker 1 (LTA)



TOMEAS 6 LIGNITE 4 LTA

Σχήμα 5.17: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος





Σχήμα 5.18: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος Τομέας 6 Bunker 4 (LTA)



Σχήμα 5.19: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Τομέας 6 (Στρ.λιγνίτη)1 (ΗΤΑ)



Σχήμα 5.20: Ακτινογράφημα περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ δείγματος

Τομέας 6 Bunker 4 (HTA)

5.2 Προσδιορισμός μορφών θείου

Όπως αναλύσαμε και στην ενότητα 2.3 το θείο στο λιγνίτη εμφανίζεται σε δύο μορφές: το <u>ανόργανο θείο</u>, που προέρχεται κατά κύριο λόγο από τον Σιδηροπυρίτη (FeS₂) καθώς και από ορισμένα θειικά άλατα όπως Γύψος, και το <u>οργανικό θείο</u>.

Κατά την καύση του λιγνίτη στο εργαστήριο, σε χαμηλή θερμοκρασία, ένα μέρος από το ολικό θείο Stotal (%) που υπάρχει στο δείγμα του λιγνίτη φεύγει στην ατμόσφαιρα ως οργανικό πτητικό θείο και το υπόλοιπο θείο παραμένει στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας S(LTA)_{total}%.

Stotal (%) = Οργανικό πτητικό θείο(%) + $S(LTA)_{total}$ %

Κατά την εξέλιξη της καύσης σε υψηλή θερμοκρασία, απομακρύνεται το πτητικό θείο που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη S_{FeS2} % (SO₂[†]) ενώ μια ποσότητα θείου μένει στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας S(HTA)_{total}%.

Stotal (%) = Ολικό πτητικό θείο(%) + S(HTA)_{total}%

Όπου,

Ολικό πτητικό θείο(%) = Οργανικό πτητικό θείο (%) + S_{FeS2} (%)

Εφόσον υπάρχει CaO, ένα μέρος του SO₂ από τη διάσπαση και οξείδωση του Σιδηροπυρίτη, αντιδρά σχηματίζοντας Ανυδρίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:

 $CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$

Στους πίνακες 5.21 και 5.22 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ολικού θείου% (Stotal%) στο λιγνίτη, θείου% στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας (S_{LTA}%), θείο% στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας ανηγμένο στο αρχικό δείγμα του λιγνίτη S(LTA)_{total}%, θείου% στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας (S_{HTA}%), θείο% στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας ανηγμένο στο αρχικό δείγμα του λιγνίτη S(HTA)_{total}%, το οργανικό και ολικό πτητικό θείο, καθώς και το πτητικό θείο που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη (S_{FeS2}%). Επιπλέον δίνονται τα ποσοστά% τέφρας χαμηλής (LTA%) και υψηλής θερμοκρασίας (HTA%).

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν:

- Το ολικό θείο% που εμπεριέχεται στο λιγνίτη (S total%), το θείο% στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας (S_{LTA}%) και το θείο% στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας (S_{HTA}%) προέκυψε μετά από τις αναλύσεις με τη συσκευή LECO 532-500, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.1.
- Το ποσοστό % της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας (LTA%) προέκυψε ως εξής:
 Αρχικά προσδιορίσαμε την καύσιμη ύλη σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

Kαύσιμη ύλη %=
$$[(W_{105 °C} - W_{350 °C})/W_{105 °C}] * 100$$

Όπου,

 $W_{105 \ ^{\circ}C}$: βάρος του δείγματος (gr) στους 105 $^{\circ}C$ όπου έχει απωλέσει την υγρασία του $W_{350 \ ^{\circ}C}$: τελικό βάρος του δείγματος στους 350 $^{\circ}C$

Στη συνέχεια η Τέφρα Χαμηλής Θερμοκρασίας προσδιορίζεται εύκολα από την ακόλουθη σχέση:

Καύσιμη Ύλη (επί ξηρού %) = 100 – Τέφρα Χαμηλής Θερμοκρασίας (επί ξηρού %) ⇒Τέφρα Χαμηλής Θερμοκρασίας (επί ξηρού %) = 100 – Καύσιμη Ύλη (επί ξηρού %)

 Το θείο% στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας ανηγμένο στο αρχικό δείγμα του λιγνίτη (S(LTA)_{total}%) υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

 $S(LTA)_{total}$ %= (S_{LTA}%) / Συντελεστή συμπύκνωσης

Όπου Συντελεστής συμπύκνωσης = 100/ (LTA%)

 S_{LTA} % : S%, στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας

Το οργανικό πτητικό θείο% ορίζεται ως η διαφορά του θείου% στην τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας ανηγμένο στο αρχικό δείγμα του λιγνίτη, από το ολικό θείο%.

Stotal (%) = Οργανικό πτητικό θείο(%) + $S(LTA)_{total}$ %

 \Rightarrow Οργανικό πτητικό θείο% = (S total%) – (S(LTA)_{total}%)

 Το θείο% στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας ανηγμένο στο αρχικό δείγμα του λιγνίτη (S(HTA)_{total}%) υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

 $S(HTA)_{total}$ % = (S_{HTA} %) / Συντελεστή συμπύκνωσης

Όπου Συντελεστής συμπύκνωσης = 100/ (HTA%)

 $S_{\rm HTA}$ %: S%, sthn téqra uyhlác bermokrasíac

 Το ολικό πτητικό θείο% ορίζεται ως η διαφορά του θείου% στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας ανηγμένο στο αρχικό δείγμα του λιγνίτη, από το ολικό θείο%.

Stotal (%) = Ολικό πτητικό θείο(%) + S(HTA)_{total}%

 \Rightarrow Ολικό πτητικό θείο% = (Stotal%) – S(HTA)_{total}%

Το πτητικό θείο που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη (S_{FeS 2} %) υπολογίζεται από τη διαφορά του οργανικού πτητικού θείου% από το ολικό πτητικό θείο%.

 S_{FeS2} % = Ολικό πτητικό θείο% - Οργανικό πτητικό θείο%

				<u>Τέφρα Χαμι</u>	<u>ηλής Θερ</u>	<u>μοκρασίας (LT</u>	<u>A)</u>		<u>Τέφρα Υψι</u>	ι <u>λής Θερι</u>	<mark>ιοκρασίας (ΗΤΑ</mark>	A)	
Ορυχείο	Δείγμα	S _{total} %	LTA%	Συντ. συμπ/σης	S _{LTA} %	S(LTA) _{total} %	S _{οργανικό} πτητικό	НТА%	Συντ. συμπ/σης	S _{HTA} %	S(HTA) _{total} %	S _{ολικό} πτητικό	S _{του FeS2} %
Αχλάδα (Στρ.λιγνίτη)	1	2,6	22,74	4,40	6,47	1,47	1,13	16,99	5,89	1,91	0,32	2,28	1,15
	2	2,8	23,91	4,18	5,19	1,24	1,56	21,65	4,62				
	3	1,5	21,22	4,71	4,03	0,86	0,64	15,63	6,40	2,36	0,37	1,13	0,49
	4	2,4	28,94	3,45	4,43	1,28	1,12	21,52	4,65	2,38	0,51	1,89	0,77
	5	1,3	44,81	2,23	2,11	0,95	0,35	32,98	3,03	0,94	0,31	0,99	0,64
Bunker	1	2,2	47,23	2,12	3,28	1,55	0,65	39,51	2,53	0,69	0,27	1,93	1,28
	2	2,5	37,85	2,64	4,06	1,54	0,96	31,89	3,14	1,16	0,37	2,13	1,17
	3	2,5	40,61	2,46	4,02	1,63	0,87	33,63	2,97	0,96	0,32	2,18	1,31
	4	2,2	40,93	2,44	3,05	1,25	0,95	37,09	2,70	0,85	0,32	1,88	0,93
	5	2,6	40,41	2,47	3,14	1,27	1,33	32,63	3,06	1,23	0,40	2,20	0,87
Αμυνταίο (Στρ.λιγνίτη)	1	1,8	32,76	3,05	3,16	1,03	0,77	23,37	4,28	4,96	1,16	0,64	-0,12
	2	2	26,22	3,81	3,51	0,92	1,08	18,56	5,39				
	3	1,4	21,52	4,65	2,94	0,63	0,77	13,74	7,28	5,86	0,81	0,59	-0,17
	4	1,4	28,33	3,53	2,28	0,65	0,75	18,85	5,31	5,18	0,98	0,42	-0,33
	5	1,5	32,12	3,11	2,40	0,77	0,73	19,86	5,04	4,73	0,94	0,56	-0,17
Bunker	1	1,1	52,79	1,89	1,61	0,85	0,25	42,11	2,37	2,38	1,00	0,10	-0,15
	2	1,2	48,97	2,04	1,92	0,94	0,26	37,46	2,67	2,64	0,99	0,21	-0,05
	3	1,2	33,46	2,99	2,32	0,78	0,42	24,35	4,11	3,54	0,86	0,34	-0,08
	4	1,1	48,98	2,04	1,95	0,95	0,15	37,57	2,66	2,88	1,08	0,02	-0,13
	5	1,2	59,45	1,68	1,85	1,10	0,10	46,9	2,13	2,33	1,09	0,11	0,01
Μαυροπηγή (Στρ.λιγνίτη)	1	0,7	19,50	5,13	2,16	0,42	0,28	11,95	8,37	5,31	0,63	0,07	-0,21
	2	0,7	46,88	2,13	1,88	0,88	-0,18	36,62	2,73	4,53	1,66	-0,96	-0,78
	3	0,9	19,61	5,10	1,83	0,36	0,54	14,44	6,93	5,07	0,73	0,17	-0,37
	4	0,7	29,17	3,43	1,88	0,55	0,15	15,47	6,46				
	5	1,1	29,32	3,41	2,11	0,62	0,48	18,53	5,40	1,70	0,31	0,79	0,30
Bunker	1	0,3	31,07	3,22	2,08	0,64	-0,34	39,06	2,56	4,46	1,74	-1,44	-1,10
	2	0,9	40,02	2,50	1,18	0,47	0,43	29,4	3,40	2,58	0,76	0,14	-0,29
	3	0,8	36,34	2,75	2,29	0,83	-0,03	26,17	3,82	2,89	0,76	0,04	0,08
	4	0,8	31,53	3,17	1,87	0,59	0,21	20,53	4,87	3,98	0,82	-0,02	-0,23
	5	0,8	36,42	2,75	2,52	0,92	-0,12	22,89	4,37	3,16	0,72	0,08	0,20

Πίνακας 5.21: Μορφές θείου%, Τέφρα Χαμηλής Θερμοκρασίας (LTA) % και Τέφρα Υψηλής Θερμοκρασίας (HTA) %

				Τέφρα Χαμ	ηλής Θερ	μοκρασίας (LTA	4)		Τέφρα Υψι	ιλής Θερι	ιοκρασίας (HTA	()	
Ορυχείο	Δείγμα	S _{total} %	LTA%	Συντ. συμπ/σης	S _{LTA} %	S(LTA) _{total} %	S _{οργανικό} πτητικό	НТА%	Συντ. συμπ/σης	S _{HTA} %	S(HTA) _{total} %	S _{ολικό} πτητικό	S _{tov FeS2}
Ν.Πεδίο (Στρ.λιγνίτη)	1	0,8	34,83	2,87	1,60	0,56	0,24	23,87	4,19				
	2	0,8	29,75	3,36	1,58	0,47	0,33	19,71	5,07	3,03	0,60	0,20	-0,13
	3	0,8	28,40	3,52	1,44	0,41	0,39	21,54	4,64	2,83	0,61	0,19	-0,20
	4	0,7	78,17	1,28	0,62	0,48	0,22	33,98	2,94	1,00	0,34	0,36	0,14
	5	0,8	27,09	3,69	1,74	0,47	0,33	17,61	5,68	3,40	0,60	0,20	-0,13
Bunker	1	0,6	67,79	1,48	0,85	0,58	0,02	53,55	1,87	1,20	0,64	-0,04	-0,06
	2	0,7	65,33	1,53	0,97	0,64	0,06	50,54	1,98				
	3	0,7	73,82	1,35	0,86	0,64	0,06	62,7	1,59	0,89	0,56	0,14	0,08
	4	0,5	43,73	2,29	1,03	0,45	0,05	65,89	1,52	1,65	1,09	-0,59	-0,63
	5	0,8	63,35	1,58	1,01	0,64	0,16	52,5	1,90	1,30	0,68	0,12	-0,04
Τομέας 6 (Στρ.λιγνίτη)	1	0,5	34,92	2,86	0,92	0,32	0,18	17,28	5,79	2,42	0,42	0,08	-0,10
	2	0,7	34,44	2,90	1,23	0,42	0,28	20,4	4,90	2,61	0,53	0,17	-0,11
	3	0,2	58,48	1,71	0,31	0,18	0,02	33,07	3,02	0,63	0,21	-0,01	-0,03
	4	0,2	72,81	1,37	0,26	0,19	0,01	42,65	2,34	2,56	1,09	-0,89	-0,90
	5	0,2	66,99	1,49	0,34	0,23	-0,03	39,11	2,56	0,77	0,30	-0,10	-0,07
Bunker	1	0,4	48,30	2,07	0,61	0,30	0,10	26,52	3,77	1,42	0,38	0,02	-0,08
	2	0,4	53,93	1,85	0,64	0,34	0,06	32,27	3,10	1,31	0,42	-0,02	-0,08
	3	0,5	44,88	2,23	0,90	0,41	0,09	24,95	4,01				
	4	0,3	57,73	1,73	0,57	0,33	-0,03	35,76	2,80	0,95	0,34	-0,04	-0,01
	5	0,3	56,61	1,77	0,41	0,23	0,07	34,93	2,86	1,15	0,40	-0,10	-0,17

Πίνακας 5.22: Μορφές θείου%, Τέφρα Χαμηλής Θερμοκρασίας (LTA) % και Τέφρα Υψηλής Θερμοκρασίας (HTA) %

Στα σχήματα που ακολουθούν γίνεται απεικόνιση των δεδομένων που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες. Χρησιμοποιείται η μέση τιμή θείου των δειγμάτων στο στρώμα του λιγνίτη και το Bunker, για κάθε μορφή θείου στα διάφορα Ορυχεία.



Σχήμα 5.1: Μέση περιεκτικότητα σε θείο δειγμάτων από στρώμα λιγνίτη



Σχήμα 5.2: Μέση περιεκτικότητα σε θείο δειγμάτων από Bunker

Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα διαγράμματα όπου παρουσιάζεται κάθε μορφή θείου% συναρτήσει της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας% στα διάφορα Ορυχεία:



Σχήμα 5.3: Ολικό θείο% συναρτήσει της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας%



Σχήμα 5.4: Οργανικό πτητικό θείο% συναρτήσει της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας%



Σχήμα 5.5: Ολικό πτητικό θείο% συναρτήσει της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας%

Σχήμα 5.6: Θείο του Σιδηροπυρίτη% συναρτήσει της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας%

Ακολουθούν αντίστοιχα διαγράμματα για την τέφρα υψηλής θερμοκρασίας:

Σχήμα 5.7: Ολικό θείο% συναρτήσει της τέφρας υψηλής θερμοκρασίας%

Σχήμα 5.8: Οργανικό πτητικό θείο% συναρτήσει της τέφρας υψηλής θερμοκρασίας%

Σχήμα 5.9: Ολικό πτητικό θείο% συναρτήσει της τέφρας υψηλής θερμοκρασίας%

Σχήμα 5.10: Θείο του Σιδηροπυρίτη% συναρτήσει της τέφρας υψηλής θερμοκρασίας%

Με βάση τα παραπάνω σχήματα και τους πίνακες παρατηρούμε τα εξής:

Στα Ορυχεία Μαυροπηγής, Ν.Πεδίου και Τομέα 6 έχουμε χαμηλές συγκεντρώσεις σε ολικό θείο. Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 5.1 το ολικό θείο κατανέμεται κατά μικρό ποσοστό στο πτητικό θείο (κυρίως οργανικό) και επομένως κατά μεγαλύτερο ποσοστό στην τέφρα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα υψηλότερα ποσοστά θείου στην τέφρα χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας όπως φαίνεται στους πίνακες 5.21 και 5.22. Σε αυτό συνέβαλλε η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη σε αυτά τα ορυχεία, που είχε ως αποτέλεσμα τη δέσμευση μεγάλης ποσότητας θείου στην τέφρα με τη μορφή Ανυδρίτη.

Σε αρκετές περιπτώσεις παρουσιάζονται αρνητικά αποτελέσματα για το πτητικό θείο λόγω του ότι οι τιμές αυτές βρίσκονται εκτός του ορίου ανίχνευσης του οργάνου.

Στο ορυχείο Αμυνταίου έχουμε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις σε ολικό θείο το οποίο επίσης κατανέμεται κατά μικρό ποσοστό στο πτητικό θείο (μόνο οργανικό), ένω το μεγαλύτερο ποσοστό μένει στην τέφρα χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται και εδώ στην παρουσία του Ασβεστίτη που παρατηρούμε ότι δεσμεύει στην τέφρα και το μεγαλύτερο μέρος του θείου που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη (παρόλο που είχαμε μεγάλη συγκέντρωση Σιδηροπυρίτη στην

ορυκτολογική ανάλυση, βλέπουμε ότι δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου πτητικό θείο που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη).

- Στο ορυχείο της Αχλάδας έχουμε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε ολικό θείο. Παρατηρούμε ότι το ολικό θείο κατανέμεται κατά μεγαλύτερο ποσοστό στο πτητικό θείο (οργανικό και ανόργανο) όπως φαίνεται στο σχήμα 5.1, ενώ μικρότερο μέρος του θείου μένει στην τέφρα υψηλής θερμοκρασίας όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.21. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη Ασβεστίτη στο ορυχείο της Αχλάδας, ο οποίος θα δέσμευε το θείο αυτό στην τέφρα. Για τον ίδιο λόγο παρατηρούμε αυξημένη συγκέντρωση και του πτητικού θείου που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη, εφόσον λόγω της έλλειψης ασβεστίτη άρα και οξειδίου του ασβεστίου, το θείο του Σιδηροπυρίτη δεν δεσμεύτηκε στην τέφρα με αποτέλεσμα να διαφύγει στην ατμόσφαιρα ως πτητικό θείο.
- Από το σχήμα 5.2 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι συγκεντρώσεις θείου στο Bunker του ορυχείου της Αχλάδας παρουσιάζονται αρκετά αυξημένες σε σχέση με το στρώμα λιγνίτη. Αυτό οφείλεται στην παρουσία άγονων υλικών, πλούσιων σε θειούχες ενώσεις που μετέφερε ο εκσκαφέας κατά την εξόρυξη. Αντιθέτως, για όλα τα υπόλοιπα ορυχεία οι συγκεντρώσεις θείου στους χώρους

απόθεσης είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση αυτές από το στρώμα του λιγνίτη, λόγω ύπαρξης άγονων υλικών φτωχών σε θειούχες ενώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής:

- Το ολικό θείο παρουσιάζει χαμηλή συγκέντρωση στα ορυχεία Μαυροπηγής, Ν.Πεδίου, Τομέα 6 και κατανέμεται κατά κύριο λόγο στην τέφρα, ενώ ένα μικρό μέρος διαφεύγει στην ατμόσφαιρα ως πτητικό θείο (κυρίως οργανικό).
 Αυτό οφείλεται στην παρουσία Ασβεστίτη σε αυτά τα ορυχεία, ο οποίος δεσμεύει το θείο με μορφή Ανυδρίτη στην τέφρα
- Αυξημένη συγκέντρωση ολικού θείου παρουσιάζεται στο ορυχείο Αμυνταίου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε Σιδηροπυρίτη.
 Παρόλα αυτά μικρή ποσότητα πτητικού θείου (μόνο οργανικό) απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το μεγαλύτερο μέρος παραμένει στην τέφρα λόγω της ύπαρξης και εδώ του ασβεστίτη που το δεσμεύει στην τέφρα.
- Αντίθετα στο ορυχείο της Αχλάδας έχουμε υψηλή συγκέντρωση σε ολικό θείο το οποίο αργότερα φεύγει κατά μεγαλύτερο ποσοστό ως πτητικό (οργανικό και ανόργανο), ενώ μικρή ποσότητα μένει στην τέφρα. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη ασβεστίτη σε αυτό το ορυχείο ικανού να το δεσμεύσει στην τέφρα. Επίσης παρατηρείται μεγάλο ποσοστό πτητικού θείου που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη (ανόργανο θείο), αφενός μεν λόγω της υψηλής συγκέντωσης σε Σιδηροπυρίτη στο ορυχείο της Αχλάδας και αφετέρου στην απουσία Ασβεστίτη ικανού να δεσμεύσει μέρος από το θείο που προέρχεται από τον Σιδηροπυρίτη στην τέφρα.
- Τα πλούσια σε θειούχες ενώσεις άγονα υλικά στο Bunker της Αχλάδας αυξάνουν τις συγκεντρώσεις θείου. Τα φτωχά σε θειούχες ενώσεις άγονα υλικά στα Bunker των υπόλοιπων ορυχείων ελλατώνουν τις συγκεντρώσεις θείου.

<u>Επιπρόσθετα:</u>

- Οι υψηλές συγκεντρώσεις Σιδηροπυρίτη στα Ορυχεία Αχλάδας και Αμυνταίου μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στις εργοστασιακές εγκαταστάσεις λόγω των φθορών που προκαλούνται στα μηχανήματα και των επισκωριάσεωνεπικαθίσεων στους σωλήνες με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμική τους αγωγιμότητα.
- Η αυξημένη περιεκτικότητα σε χαλαζία που παρατηρείται σε εντονότερο βαθμό στα ορυχεία Ν.Πεδίου, Αχλάδας και στα μέτωπα εξόρυξης του Τομέα 6 μπορεί επίσης να δημιουργήσει προβλήματα αφού λόγω της υψηλής του σκληρότητας ο χαλαζίας προκαλεί απόξεση στα μεταλλικά τμήματα του σταθμού όπως τους μύλους άλεσης. Από την άλλη πλευρά, η αυξημένη συγκέντρωση που υπάρχει σε CaO λόγω της διάσπασης του περιεχόμενου ασβεστίτη, αναμένεται να λειτουργήσει ανταγωνιστικά στην παρουσία του χαλαζία, δηλαδή ο εύθρυπτος χαρακτήρας των σωματιδίων του CaO να περιορίσει την αποξεστική δράση των σωματιδίων χαλαζία. Αυτό όμως δεν ισχύει για το ορυχείο Αχλάδας εφόσον στις ορυκτολογικές αναλύσεις δεν εντοπίστηκε Ασβεστίτης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

 N. Koukouzas, E. Kakaras and P. Grammelis: «The Lignite Electricity-Generating Sector in Greece: Current Status and Future Prospects» Int. J. Energy Res., 2004; 28:785-798

[2] Χρ.Χασαπόπουλος: «Πειραματική διερεύνηση μηχανισμού αποθείωσης σε πειραματική εγκατάσταση καύσης τεχνολογίας ρευστοποιημένης κλίνης», Διπλωματική Εργασία, 2007

[3] Α. Μπούσιος: «Η Αγορά Ενέργειας στην Ελλάδα», κεφάλαιο 5, ICAP/Δήλος

[4] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού
 http://www.dei.gr/ecportal.asp?id=2610&nt=101&lang=1&fig=2612

[5] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμούhttp://www.dei.gr/ecPage.asp?id=890&nt=19&lang=1

[6] C. Papanicolaou, T. Kotis, A. Foskolos, F. Goodarzi: «Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives», International Journal of Coal Geology, Vol. 58, p. 147-169, 2004

[7] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού http://www.dei.gr/ecportal.asp?id=920&nt=18&lang=1

[8] Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού
 http://airlab.teikoz.gr/geope/downloads/imerida2007/geope_imerida_davakos.pdf

[9] European Environment Agency, European Pollutant Emission Register http://eper.ec.europa.eu/eper/Find_facility.asp?all=true&PollutantId=0&ActivityId=0& Year=2004&CountryCode=GR&EmissionSelectionWaterIndirect=on&EmissionSelecti onWaterDirect=on&EmissionSelectionAir=on

[10] European Environment Agency

http://themes.eea.europa.eu/Sectors_and_activities/energy/indicators/EN08%2C2007.04

[11] ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ, Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, Δ/νση Ε.Α.Ρ.Θ.: «Ανάπτυξη υποστηρικτικών εργαλείων για τον προσδιορισμό και την αντιμετώπιση της ρύπανσης από σταθερές πηγές, σύμφωνα με τις απαιτήσεις της Κοινοτικής Νομοθεσίας»,2006

[12] Αγγ.Κουβάτα: «Εκτίμηση της διαχρονικής εξέλιξης της ποιότητας του λιγνίτη που παράγεται από ορυχείο του Νοτίου Πεδίου της Πτολεμαΐδας», Διπλωματική Εργασία, 2004

[13] Δέσπ.Κατσιμίχα: «Προσρόφηση βαρέων τοξικών μετάλλων σε ελληνικούς λιγνίτες», Διπλωματική Εργασία 2007

[14] Buchanan, D. H., Coombs, K., Murphy, P. M., Chaven, C., Hackley, K. C. and Kruse, C. W. in Proceedings, 14th Annual EPRI Conference on Fuel Science, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1990, pp.8-1 - 8-13

[15] Buchanan, D. H., Coombs, K., Chaven, C., Kruse, C. W. and Hackley, K. C. in 'Processing the Utilization of High Sulfur Coals III' (Eds R.Markuszewski and T. D. Wheelock), Elsevier, Amsterdam, 1990, pp.79-87

[16] William H.Calkins: «The chemical forms of sulfur in coal: a review», Fuel, Vol.73, No 4, p.475-484, 1994

[17] Rao C. P. and Gluskoter, H. J. Illinois State Geological Survey, Circular 476, 1973

[18] Gluskoter, H. S., Shimp, N. F. and Ruch, R. R. in 'Chemistry of Coal Utilization', Second Supplementary Vol. (Ed. M. A. Elliott), Willey, New York, 1981, pp.410-418

[19] Αναστόπουλος, Ι. και Κ. Κούκουζας, (1972), "Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη νοτίου τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαίδος", Γεωλογική και Γεωφυσική μελέτη του Ινστιτούτου Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, τόμος XIV, No 1, Αθήνα. [20] Παπανικολάου, Κ., (2003), "Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων" (Κοιτασματολογία Γαιανθράκων), Σημειώσεις Μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[21] Ανθ.Βασιλείου: «Ανάπτυξη αλγορίθμου βασισμένου στην ασαφή λογική για τον καθορισμό των εκμεταλλεύσιμων λιγνιτικών στρωμάτων», Διπλωματική Εργασία, 2004

[22] Anagnostopoulos, A., Papadopoulos, B., Sideris, A. and Kamariotis, A., (1988). "The compressibility of Ptolemais lignite". Bulletin of the Greek Public Works Research Center. Volume 15, 3-4, pp. 87-98.

[23] Καλογήρου Ειρήνη: « Εργαστηριακή εκτίμηση της παραμορφωσιμότητας εδαφών και υπολογισμός της αναθόλωσης του δαπέδου της εκσκαφής του Τομέα 6 (Λιγνιτωρυχεία Πτολεμαΐδας)», Διπλωματική Εργασία, 2000

[24] KAПE CRES

http://www.cres.gr/kape/education/CHP_gr.pdf

[25] Δήμου Δημήτριος: «Εργαστηριακή παρασκευή ενεργοποιημένου λιγνίτηκαι αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητάς του σε αέριους ρύπους», Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2006

[26] Η επίδραση της ανόργανης ύλης στη φυσική και χημική ενεργοποίηση λιγνίτη και βιομάζας / Ευστράτιος Ε.Τρουλλινός

[27] Μ.Δασκαλάκη: «Διακύμανση της σύστασης και των θερμοκρασιών ευτηξίας της λιγνιτικής τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου κατά την περίοδο Σεπτέμβριος 1998-Σεπτέμβριος 1999», Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2005

[28] Tsai Ch.Sh., (1982): "Fundamentals of coal beneficiation and utilization", coal science and technology 2, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, Oxford, New York

[29] Ward R.C., (1983): "Coal Geology and coal technology", Blackwall scientific publications, Melbourne, Oxford, London

[30] Γ.Κωστάκης: «Γενική Ορυκτολογία, Μέρος ΙΙ, Κρυσταλλοχημεία και στοιχεία Φυσικοχημικής Κρυσταλλογραφίας», 1988

[31] Manual LECO 532-500

ПАРАРТНМА

Ακτινογραφήματα LTA:









550 (C) - Rabillite - Alz(51205)(01)4

ACHLADA LIGNITE 5 LTA





AMYNTAIO BUNKER 2 LTA











AMYNTAIO LIGNITE 2 LTA



AMYNTAIO LIGNITE 3 LTA



AMYNTAIO LIGNITE 4 LTA



AXLADA LIGNITE 2 LTA



MAVROPIGI LIGNITE 3 LTA





MAYROPIGI BUNKER 1 LTA



MAYROPIGI BUNKER 3 LTA



MAYROPIGI BUNKER 4 LTA



MAYROPIGI BUNKER 5 LTA



MAYROPIGI LIGNITE 1 LTA



MAYROPIGI LIGNITE 2 LTA







N.PEDIO BUNKER 3 LTA







N.PEDIO BUNKER 5 LTA



N.PEDIO LIGNITE 2 LTA



N.PEDIO LIGNITE 3 LTA



N.PEDIO LIGNITE 5 LTA



TOMEAS 6 BUNKER 1 LTA



TOMEAS 6 BUNKER 3 LTA







TOMEAS 6 BUNKER 5 LTA



TOMEAS 6 LIGNITE 2 LTA









TOMEAS 6 LIGNITE 4 LTA



TOMEAS 6 LIGNITE 5 LTA

Ακτινογραφήματα ΗΤΑ:











