ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η Χημική Κονιοποίηση σαν Μέθοδος Απομείωσης της Τέφρας και του Ανόργανου Θείου των Λιγνιτών.

ΙΑΣΩΝ ΤΣΑΜΟΠΟΥΛΟΣ

Εξεταστική Επιτροπή
Δρ. Δέσποινα Βάμβουκα Καλουμένου – Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)
Δρ. Ηλίας Σταμπολιάδης - Καθηγητής
Δρ. Γιώργος Αλεβίζος – Επίκουρος Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 3

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 4

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 6

2.1. Οι Ελληνικοί Γαιάνθρακες 6

2.1.1. Γένεση και αποθέματα Ελληνικών Γαιανθράκων 9

2.1.2. Πλεονεκτήματα της Χρήσης των Ελληνικών Λιγνιτών - Ποιότητα Ελληνικών Λιγνιτών και η Σημασία της στη Λειτουργία των Θερμοηλεκτρικών Σταθμών 13

I Σύσταση Ελληνικών Λιγνιτών 16

II Αναλύσεις για τον Προσδιορισμό της Ποιότητας 21

III Επίδραση της Ποιότητας στην Καύση 24

2.2. Ποιοτική Αναβάθμιση των Ελληνικών Γαιανθράκων με Εμπλουτισμό 26

2.2.1. Η Αναγκαιότητα Εμπλουτισμού των Λιγνιτών 27

2.2.2. Φυσικές και Χημικές Μέθοδοι Εμπλουτισμού 29

2.3. Η Χημική Κονιοποίηση σαν Μέθοδος Εμπλουτισμού των Λιγνιτών 35

2.3.1. Θεμελιώδεις Αρχές της Χημικής Κονιοποίησης 35

2.3.2. Προηγούμενες Ερευνητικές Μελέτες 37

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 38

3.1. Περιγραφή των Πειραματικών Συσκευών 38

3.1.1. Συσκευές Θραύσης, Άλεσης και Κοκκομετρικής Ανάλυσης 38

3.1.2. Συσκευή βαρυτομετρικού Διαχωρισμού 42

3.1.3. Συσκευές Ποιοτικής και Ποσοτικής Ανάλυσης του Δείγματος 43

3.2. Πειραματική Διαδικασία 49

3.2.1. Δειγματοληψία 49

3.2.2. Μακροσκοπική Ανάλυση της Δομής του Λιγνίτη 50

3.2.3. Φυσικές Ιδιότητες του Δείγματος 50

3.3. Φάσεις της Πειραματικής Διαδικασίας 51

3.3.1. Λήψη Αντιπροσωπευτικού Δείγματος 52

3.3.2. Χημική Κονιοποίηση Δείγματος και Κοκκομετρική Ανάλυση 52
3.3.3. Μηχανική Κονιοποίηση Δείγματος και Κοκκομετρική Ανάλυση 53
3.3.4. Εμπλουτισμός Κοκκομετρικών Κλασμάτων με Βαρέα Διάμεσα 53
3.3.5. Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις των Κοκκομετρικών Κλασμάτων 54
I Προσεγγιστική Ανάλυση: Προσδιορισμός Υγρασίας, Προσδιορισμός Τέφρας, Προσδιορισμός Καύσιμης Ύλης 54
II Στοιχειακή Ανάλυση: Προσδιορισμός C H N O, Προσδιορισμός S 56
III Χημική Ανάλυση Τέφρας 58
IV Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης 58

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ 60
4.1. Άμεση Ποιοτική Ανάλυση του Αρχικού Δείγματος 60
4.2. Χημική Κονιοποίηση του Λιγνίτη με Διάλυμα Αμμωνίας 61
4.2.1. Κατανομή Σωματιδίων και Τέφρας – Σύγκριση με Μηχανική Κονιοποίηση 61
I Κοκκομετρική Ανάλυση 61
II Προσεγγιστική Ανάλυση 62
III Στοιχειακή Ανάλυση 67
IV Χημική Ανάλυση της Τέφρας Κλασμάτων 70
4.3. Εμπλουτισμός του Λιγνίτη με τη Τεχνική των Βαρέων Υγρών 72

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 74

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 75

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών μου στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Δρ. Βάμβουκα – Καλουμένου τόσο για την ανάθεση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όσο για την συνεχή καθοδήγηση και πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια ολόκληρης της εργασίας.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο λιγνίτης, παρόλο που συγκαταλέγεται στους μη ανανεώσιμους ενεργειακούς πόρους και θεωρείται φτωχός σαν καύσιμο, συνεχίζει μέχρι και σήμερα να αποτελεί την πιο ανταγωνιστική και πρωτεύουσα πηγή ενέργειας για τα Ελληνικά δεδομένα, λόγω των μεγάλων και οικονομικά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων που παρουσιάζονται στον Ελλαδικό χώρο.

Η αλματώδης πρόοδος που πραγματοποιήθηκε στην εξόρυξη του λιγνίτη τα τελευταία 40 χρόνια ήταν ο ακρογωνιαίος λίθος για την ενεργειακή ανάπτυξη της χώρας και τη δημιουργία ατμοηλεκτρικών μονάδων βάσης, οι οποίες καλύπτουν σήμερα πάνω από το 60% της συνολικής παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας της χώρας. Σήμερα η ΔΕΗ κατέχει σχεδόν αποκλειστικά δικαιώματα της εκμετάλλευσης του λιγνίτη και παράγει συνολικά περίπου 70 εκ. τόνους λιγνίτης σε ετήσια βάση. Η εντυπωσιακή ανάπτυξη των λιγνιτωρυχείων της ΔΕΗ επιτρέπει στη χώρα μας να κατέχει τη δεύτερη θέση στην παραγωγή λιγνίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση, την πέμπτη θέση στην Ευρώπη και την έκτη στον κόσμο (Κούβελα Ι., Κακαράς Ε., 2009).

Όπως προκύπτει από τις συνήθεις μεθόδους εξόρυξης, οι λιγνίτες θραύονται στην φυσική τους θέση σε μεγάλα κομμάτια και στη συνέχεια μεταφέρονται στον τόπο χρήσης. Εκεί ακολουθεί περαιτέρω μηχανική θραύση, άλεση και λειοτρίβηση, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για καύση στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς άμεσα ή αφού προηγουμένως εμπλουτιστούν. Οι διεργασίες όμως αυτές καταναλώνουν μεγάλα ποσά ενέργειας και επιπλέον παράγουν σκόνη, η οποία είναι επιβλαβής για το περιβάλλον και επικίνδυνη λόγω της τάσης που παρουσιάζει για αυτοανάφλεξη.

Ο σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν να προσδιορισθεί η αποτελεσματικότητα της Χημικής Κονιοποίησης, όσον αφορά στην θραύση λιγνίτη από την περιοχή της Πτολεμαΐδας, στη φυσική του θέση, σαν μια δυνατή εναλλακτική μέθοδος της συμβατικής μηχανικής θραύσης, αλλά και όσον αφορά στον διαχωρισμό των ανόργανων προσμίξεων από το λιγνίτη.

Η διαδικασία περιέλαβε τη μέτρηση και τη σύγκριση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων και του ποσοστού των λεπτών, μετρήσεις του ποσοστού της τέφρας, του θείου και της θερμογόνου δύναμης και για τις δυο μεθόδους, τη χημική και τη μηχανική κονιοποίηση. Σαν μέσο χημικής κονιοποίησης χρησιμοποιήθηκε υγρή αμμωνία (διάλυμα 30%). Μελετήθηκαν η κατακράτηση του αζώτου από το δείγμα μετά από τη χημική επεξεργασία, όπως επίσης η επίδραση του αρχικού μεγέθους των σωματιδίων του δείγματος και της αρχικής περιεκτικότητάς του σε υγρασία, στο ρυθμό θραύσης και στην κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων, μετά την εφαρμογή της μεθόδου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Οι Ελληνικοί Γαιάνθρακες

Οι λιγνίτες ανήκουν στις στερεές καύσιμες ύλες με τη γενική ονομασία Γαιάνθρακες.

Οι Γαιάνθρακες ή Ορυκτοί Άνθρακες είναι ιζηματογενή πετρώματα και αποτελούν ως προς το σχηματισμό τους μια ειδική περίπτωση των ιζηματογενών αποθέσεων. Αποτελούνται κυρίως από οργανικά συστατικά, αλλά και από ανόργανα, καθώς επίσης από υγρασία και αέρια μέσα σε υπομικροσκοπικούς πόρους.

Δημιουργήθηκαν από τη συσσώρευση και απόθεση διαφόρων υλικών σε υγρό περιβάλλον (π.χ. έλη, λιμνοθάλασσες, εκβολές ποταμών κτλ). Τα υλικά των αποθέσεων αυτών είναι κυρίως φυτικής προέλευσης, δηλαδή φυτικά υπολείμματα τα οποία συσσωρεύτηκαν, υπέστησαν κάποιες μεταβολές – αλλοιώσεις και διαφυλάχτηκαν μέχρι σήμερα. Η συσσώρευση της φυτικής ύλης έγινε εκεί όπου έζησε και αναπτύχθηκε ή σε άλλες αβαθείς ελώδεις περιοχές με μηχανική μεταφορά της με τα νερά των ποταμών. (Κώτης Θ., 1991).

Οι διεργασίες, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα τις μεταβολές και αλλοιώσεις της φυτικής ύλης και τον εμπλουτισμό της σε άνθρακα ονομάζονται ενανθράκωση.

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

Η ενανθράκωση εξαρτάται κυρίως από τρείς παράγοντες:
το γεωλογικό χρόνο,
τη θερμοκρασία και
την πίεση

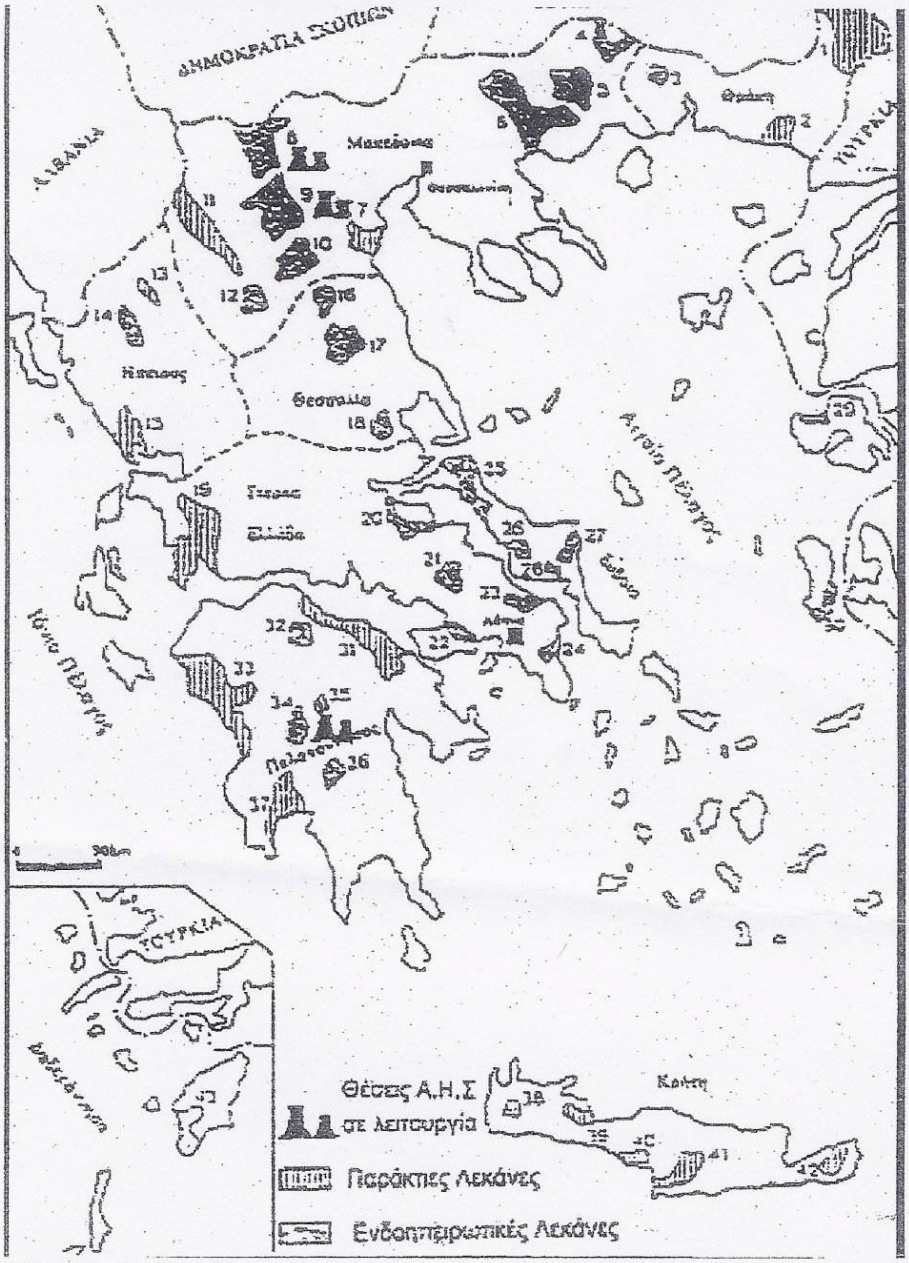
και πραγματοποιείται σε δύο κυρίως φάσεις, τη βιοχημική και τη δυναμοχημική. (Παπανικολάου Κ., 1996)

Οι ορυκτοί άνθρακες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σαν καύσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή θερμικής και κατ' επέκταση ηλεκτρικής ενέργειας. Ειδικά για τη χώρα μας, ο λιγνίτης αποτελεί την κυριότερη πηγή ενέργειας. Στην Ελλάδα κυριαρχούν γαιάνθρακες χαμηλής απόδοσης (λιγνίτης, τύρφη). Αυτό οφείλεται στο ότι η γεωλογική ιδιομορφία του Ελλαδικού χώρου δεν επέτρεψε τη δημιουργία παλαιών κοιτασμάτων Ορυκτού Άνθρακα.

Μεγάλα κοιτάσματα λιγνίτη υπάρχουν στις Ηπειρωτικές λιμναίες λεκάνες της Πτολεμαΐδας, της Φλώρινας, της Μεγαλόπολης κ.λ.π. Μικρά κοιτάσματα λιγνίτη χαμηλής οικονομικής σημασίας βρίσκονται στις παράκτιες λεκάνες της Δ. Πελοποννήσου, της Πρέβεζας, της Ακαρνανίας κ.τ.λ.

Στους Φιλίππους της Καβάλας υπάρχει το μεγαλύτερο κοίτασμα τύρφης (περισσότερο από 4 δισεκατομμύρια m^3) στην Ελλάδα. Όμως παραμένει ανεκμετάλλευτο, εξ΄ αιτίας της χαμηλής ενεργειακής του απόδοσης, της αφθονίας λιγνιτικών κοιτασμάτων πλουσιότερων ενεργειακά και του ότι βρίσκεται σε μία από τις πιο εύφορες γεωργικά περιοχές της Ελλάδας.

Τέλος στη Χίο, Κεντρική Εύβοια, Λακωνία έχουν εντοπισθεί φακοειδείς ενστρώσεις λιθάνθρακα περιορισμένου οικονομικού ενδιαφέροντος (Σχήμα 2.1.).



1.Ορεστιάδα, 2. Αλεξανδρούπολη, 3. Κοτύλη, 4. Παρανέστι, 5. Δράμα, 6. Σέρρες, 7. Μοσχοπόταμος, 8. ΦΛΩΡΙΝΑ, 9. ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑ, 10. Κοζάνη, 11 Μεσοελληνική Μολάσσα, 12. Γρεβενά, 13. Φλύσχης Ιονίου, 14. Ιωάννινα, 15. Πρέβεζα, 16. Ελασσόνα, 17. Λάρισα, 18. Αλμυρός, 19. Αιτωλοακαρνανία, 20. Λοκρίδα, 21. Κωπαΐδα, 22. Μέγαρα, 23. Ωρωπός, 24. Ραφήνα, 25. Ιστιαία, 26. Παλιάυρα, 27. Κύμη, 28. Αλιβέρι, 29. Λέσβος, 30. Χίος, 31. Κόρινθος, 32. Καλάβρυτα, 33. Πύργος-Ολυμπία, 34. ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ, 35. Ασέα, 36. Πέλανα, 37. Μεσσηνία, 38. Κάντανος, 39. Χανιά, 40. Πλακιάς, 41. Λασίθι, 42. Ρόδος.

Σχήμα 2.1. Οι κυριότερες λιγνιτοφόρες λεκάνες στον Ελλαδικό χώρο (Παπανικολάου Κ., 1990)

2.1.1. Γένεση και Αποθέματα Ελληνικών Γαιανθράκων

Οι λιγνίτες είναι γαιάνθρακες που σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης, αμέσως μετά την τυρφογέννεση. Οι λιγνίτες του Ελλαδικού χώρου έχουν σχετικά μικρή ηλικία και εντοπίζονται κυρίως μέσα σε τριτογενή λιμναία ή ποτάμια ιζήματα, που στο μεγαλύτερό τους ποσοστό αποτελούνται από μάργες και αργίλους. Κατάλληλες συνθήκες για το σχηματισμό λιγνιτών συνέτρεξαν, κατά περιόδους και κατά περιοχές, από τις αρχές του Καινοζωικού αιώνα μέχρι τους πρόσφατους γεωλογικούς χρόνους. Η κύρια φάση της λιγνιτογέννεσης συμπίπτει με τη Νεοτριτογενή και Τεταρτογενή γεωλογική περίοδο.

Οι λιγνίτες, όπως και όλοι οι γαιάνθρακες, είναι ιζηματογενή πετρώματα φυτικής προελεύσεως. Τα φυτά αποτελούνται από C, H, O, N. Κατά το σχηματισμό των φυτών, οι κυριότερες ομάδες είναι η *κυτταρίνη* και η *λιγνίνη*. Η κυτταρίνη είναι ένα χημικά σταθερό υδροξείδιο του άνθρακα, που κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορεί να ενανθρακωθεί. Αποτελεί δε, την κύρια σκελετική ύλη των φυτών. Η λιγνίνη δεν υπάρχει σε κατώτερα φυτά. Οι δύο αυτές ομάδες παίζουν σπουδαίο ρόλο στο σχηματισμό των λιγνιτών. Και αυτό γιατί τα χουμικά οξέα, τα οποία είναι φορείς των ιδιοτήτων του λιγνίτη, προέρχονται από την αποσύνθεση της κυτταρίνης και της λιγνίνης κατά τη λιγνιτογέννεση. Τα χουμικά οξέα αποτελούν μέρος των κύριων συστατικών του λιγνίτη και σε αυτά οφείλονται μερικές από τις ιδιότητές του, όπως το χρώμα, η υγροσκοπικότητα και η οσμή του. Ο μετασχηματισμός της κυτταρίνης και της λιγνίνης σε χουμικό οξύ, ονομάζεται *διαδικασία χουμοποίησης*. Η χουμοποίηση χαρακτηρίζεται από δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση δημιουργείται το χουμικό οξύ μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα, ενώ στη δεύτερη εξέρχεται από αυτό.

Στο σχηματισμό των λιγνιτών καθοριστικό ρόλο παίζουν το είδος των φυτών, το κλίμα, οι γεωλογικές συνθήκες, η θερμοκρασία και το pH του νερού.

Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μέτρου λιγνίτη είναι 1.000 έως 4.000 χρόνια. Μέσα σε ένα τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα είναι φυσικό να συντελούνται σημαντικές μεταβολές, τόσο στη σύνθεση της χλωρίδας όσο και στις συνθήκες απόθεσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία λιγνιτικών στρωμάτων διαφορετικού τύπου, αλλά του ιδίου βαθμού ενανθράκωσης. Οι τύποι αυτοί ονομάζονται

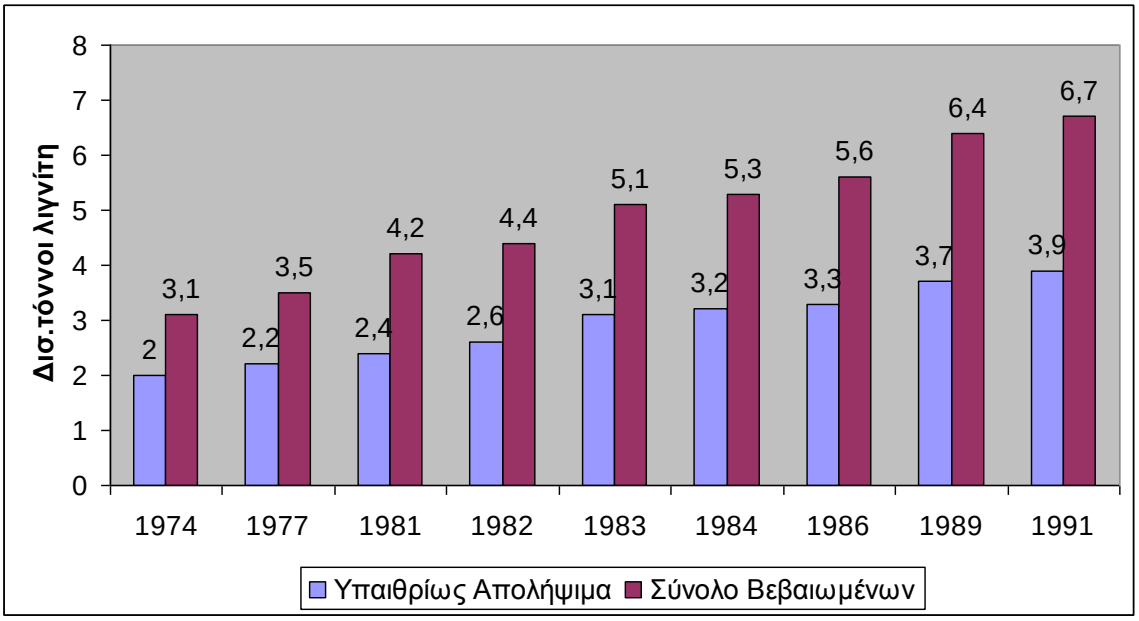
λιθότυποι και διακρίνονται στα μέτωπα εκσκαφής των ορυχείων σαν στρώματα διαφορετικής υφής και χρώματος.

Στην Ελλάδα οι λιγνίτες σχηματίσθηκαν σε δυο ειδών λεκάνες: στις *παράκτιες* και στις *ηπειρωτικές*. Αυτές δημιουργήθηκαν κατά τον Καινοζωικό αιώνα και προς το τέλος της Νεογενούς περιόδου. Οι παράκτιες λεκάνες είναι αβαθή παράκτια έλη που δημιουργήθηκαν από την απόσυρση της θάλασσας. Κάτω από κατάλληλες κλιματολογικές συνθήκες (υγρό και θερμό κλίμα) αναπτύχθηκε η βλάστηση και όπου το επέτρεψαν οι παλαιογεωγραφικές συνθήκες, αναπτύχθηκε η λιγνιτοφορία υπό μορφή στρωμάτων. Συχνά όμως η θάλασσα επίκλυε τις περιοχές αυτές, με αποτέλεσμα να διακόπτεται προσωρινά η λιγνιτοφορία και να αποτίθενται θαλάσσια ιζήματα. Το φαινόμενο αυτό, της απόκλισης και της επίκλησης της θάλασσας, είχε σαν αποτέλεσμα τη συχνή εναλλαγή λιγνιτοφόρων ιζημάτων με στείρα ιζήματα θαλάσσιας προέλευσης. Τέτοιες παράκτιες λεκάνες είναι της Πρέβεζας, της Ακαρνανίας κ.λ.π. (Μέρκος Π., 1991).

Οι ηπειρωτικές λεκάνες σχηματίσθηκαν σαν τεκτονικές τάφροι στο εσωτερικό της χώρας με μήκος δεκάδες έως και εκατοντάδες χιλιόμετρα (Τάφρος Μοναστηρίου – Φλώρινας – Κοζάνης – Ελασσόνας). Μεγάλο μέρος του αρχικού υπόβαθρου, λόγω διαφόρων τεκτονικών παραγόντων, έμεινε κάτω από το νερό. Έτσι δημιουργήθηκαν αβαθείς ή βαθιές λεκάνες οι οποίες, στη συνέχεια, γέμισαν από ιζήματα. Τμήματα αυτών των λεκανών μετατράπηκαν σε έλη και κάτω από κατάλληλες συνθήκες, που επέτρεπαν την ανάπτυξη της βλάστησης, αναπτύχθηκε η λιγνιτοφορία. (Καβουρίδης Κ., 1992).

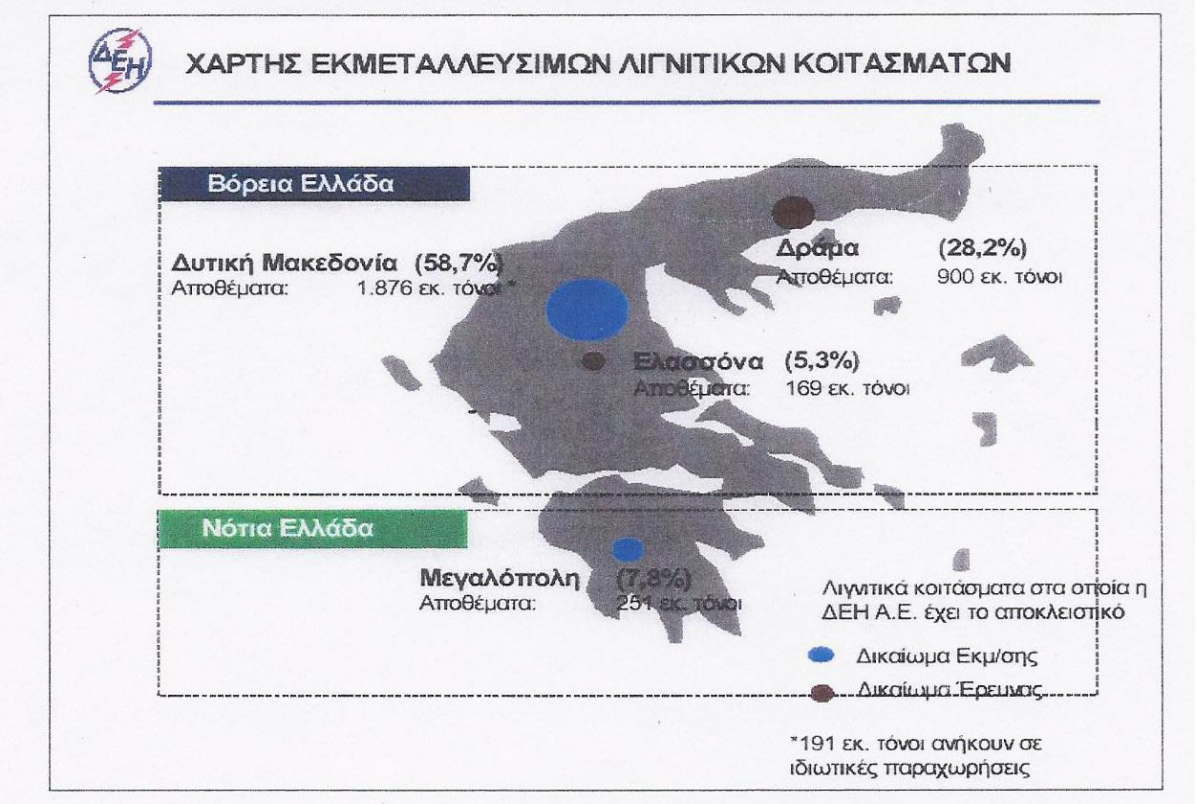
Πιο συγκεκριμένα, οι λιγνίτες Πτολεμαΐδας εμφανίζονται σε λιμναία ή ποτάμια ιζήματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από μάργες.

Όσον αφορά τα αποθέματα, έως σήμερα τα βεβαιωμένα ανέρχονται σε 6.753,9 εκατομμύρια τόνους (Σχήμα 2.2), εκ των οποίων τα απολήψιμα, με τις σημερινές οικονομοτεχνικές συνθήκες, υπολογίζονται σε 3,9 εκατ. τόνους. Από αυτά, το 75% περίπου έχουν δεσμευτεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ ένα 5.5% διατίθεται για άλλες χρήσεις, όπως αζωτούχα λιπάσματα, λιγνιτόσκονη κ.τ.λ.



Σχήμα 2.2 Εξέλιξη αποθεμάτων λιγνίτη (Παπανικολάου Κ., 1990).

Η κατανομή των λιγνιτικών κοιτασμάτων στον Ελλαδικό χώρο παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Κατανομή των λιγνιτικών κοιτασμάτων στον Ελλαδικό χώρο

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.3, στην Δυτική Μακεδονία και συγκεκριμένα στον άξονα Φλώρινα – Κοζάνη – Πτολεμαΐδα – Ελασσόνα, βρίσκεται συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό της χώρας, που αποτελεί περίπου το 64% του συνολικού λιγνιτικού αποθέματος.

Πιο συγκεκριμένα για τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα λιγνιτικά κοιτάσματα στη Δυτική Μακεδονία έχουμε:

- *Λεκάνη Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου*. Τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα λιγνιτικά κοιτάσματα ανέρχονται σε 1.546 εκ. τόνους.
- *Λεκάνη Φλώρινας*. Τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα λιγνιτικά κοιτάσματα ανέρχονται σε 330 εκ. τόνους, εκ των οποίων 191 εκ. τόνοι έχουν παραχωρηθεί σε ιδιώτες.

Οι υπόλοιπες περιοχές που διαθέτουν αξιόλογα λιγνιτικά κοιτάσματα είναι οι εξής:

- *Λεκάνη της Μεγαλόπολης (Πελοπόννησος)*. Στην οποία τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη ανέρχονται σε 251 εκ. τόνους.
- *Δράμα (Ανατολική Μακεδονία)*. Στην περιοχή παρουσιάζεται εκμεταλλεύσιμο απόθεμα 900 εκ. τόνων λιγνίτη, με σχέση εκμετάλλευσης 6,9:1M^3 τόνους και θερμογόνο ικανότητα 4.312 kJ/kg.
- *Ελασσόνα (Θεσσαλία)*. Η περιοχή παρουσιάζει εκμεταλλεύσιμο απόθεμα 150 εκ. τόνος με σχέση εκμετάλλευσης 4,3:1M^3 τόνους και θερμογόνο ικανότητα 8.582 kJ/kg.

2.1.2. Πλεονεκτήματα της Χρήσης των Ελληνικών Λιγνιτών - Ποιότητα Ελληνικών Λιγνιτών και η Σημασία της στη Λειτουργία των Θερμοηλεκτρικών Σταθμών

Η χώρα μας είναι σχετικά πλούσια σε αποθέματα λιγνίτη. Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στη χώρα μας, συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Οικονομικότητα

  Είναι γεγονός ότι το μέσο κόστος της παραγόμενης λιγνιτικής kWh είναι μικρότερο από το αντίστοιχο κόστος kWh όλων των άλλων καυσίμων (πετρέλαιο & φυσικό αέριο), καθιστώντας έτσι το λιγνίτη άκρως ανταγωνιστικό καύσιμο.

- Ασφάλεια εφοδιασμού

  Το γεγονός αυτό αποδίδει μεγάλη οικονομική και πολιτική σημασία στον Ελληνικό λιγνίτη, ιδιαίτερα εάν ληφθεί υπόψη ότι υπάρχουν αξιόλογα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα των οποίων η εξόρυξη είναι επιφανειακή και σχετικά εύκολη. Ωστόσο η δυνατότητα μακροπρόθεσμης πρόβλεψης της τιμής του, όπου σύμφωνα με αξιόπιστες μεταλλευτικές μελέτες δεν προβλέπεται ιδιαίτερη αύξηση, αυξάνει τη σημασία του λιγνίτη, όσον αφορά την ενεργειακή ασφάλεια της χώρας. Το γεγονός αυτό προσδίδει ένα στρατηγικό πλεονέκτημα στο λιγνίτη συγκριτικά με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, οι τιμές των οποίων παρουσιάζουν αστάθεια, μη προβλεψιμότητα καθώς και συνεχείς ανοδικές τάσεις.

  Το γεγονός ότι τα μεγαλύτερα αποθέματα πετρελαίου και φυσικού αερίου βρίσκονται συγκεντρωμένα σε χώρες του βρίσκονται σε συνεχείς κοινωνικές και πολιτικές αναταραχές, επηρεάζει την τιμή των καυσίμων αυτών, η οποία αποτελεί απρόβλεπτο παράγοντα δυσκολεύοντας τον οικονομικό σχεδιασμό κάθε χώρας που εξαρτάται ενεργειακά από τα καύσιμα αυτά.

Παράλληλα, η εισαγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου προϋποθέτει διαρροή μεγάλων συναλλαγματικών αποθεμάτων, αποδυναμώνοντας με τον τρόπο αυτό την εθνική οικονομία.

- Εξοικονόμηση συναλλάγματος

Η χρησιμοποίηση του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υποκαθιστά εισαγόμενα καύσιμα ή ηλεκτρική ενέργεια αξίας περίπου 1.150 εκ. ευρώ / έτος. Το μέγεθος αυτό καθιστά προφανή τη σημασία του λιγνίτη στην ανάπτυξη της εθνικής οικονομίας, αφού εξοικονομούνται τεράστια ποσά συναλλάγματος.

- Εγχώριο προϊόν

Το γεγονός ότι ο λιγνίτης αποτελεί εγχώριο προϊόν είναι εξαιρετικής σημασίας όχι μόνο για την ασφάλεια ενεργειακού εφοδιασμού της χώρας, αλλά και για την ανάπτυξη των περιφερειακών περιοχών στις οποίες λαμβάνει χώρα η λιγνιτική δραστηριότητα (Ορυχεία και θερμοηλεκτρικές μονάδες). Σύμφωνα με τα απολογιστικά οικονομικά στοιχεία, από τη ΔΕΗ αποδίδονται σε τοπικές κοινωνίες, όπου αναπτύσσεται η λιγνιτική δραστηριότητα, σε ετήσια βάση 380 εκ. ευρώ με τη μορφή μισθών, έργων και τοπικών προμηθειών. (Κούβελα Ι., Κακαράς Ε., 2009).

Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι στις περιοχές που λαμβάνει χώρα η λιγνιτική δραστηριότητα έχουν δημιουργηθεί θέσεις εργασίας και απασχόλησης, ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό την περιφερειακή ανάπτυξη.

- Ανάπτυξη βιομηχανικών περιοχών

Ήδη από το 1997 θεσπίστηκε με νόμο το τέλος ανάπτυξης βιομηχανικών περιοχών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνιτικούς σταθμούς. Τα σημαντικά πόσα που διατίθενται από τη ΔΕΗ, στο πλαίσιο του τέλους αυτού, εφόσον αξιοποιηθούν για αναπτυξιακούς σκοπούς, αναμένεται να προωθήσουν περαιτέρω την ανάπτυξη των περιοχών στις οποίες λειτουργούν ορυχεία και λιγνιτικές μονάδες. Σε ετήσια βάση το ποσοστό αυτό ανέρχεται σε 12 εκ. ευρώ.

❖ Τηλεθέρμανση

Στην περιοχή της Πτολεμαΐδας, τα λιγνιτωρυχεία και ατμοηλεκτρικοί σταθμοί διασφαλίζουν τη δυνατότητα συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού. Σε αξιόλογο ποσοστό, η θέρμανση της Πτολεμαΐδας και της Κοζάνης πραγματοποιείται με ζεστό νερό το οποίο εξασφαλίζεται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της περιοχής. Με τον τόπο αυτό εξασφαλίζεται η παροχή φθηνής οικιακής θέρμανσης στους κατοίκους των περιοχών. Η τηλεθέρμανση αποτελεί για τα Ελληνικά δεδομένα μια νέα πρωτοποριακή εφαρμογή, που ξεκίνησε από την Πτολεμαΐδα με τη συνεργασία της ΔΕΗ.

Ο λιγνίτης όμως είναι καύσιμο κακής θερμικής απόδοσης, κυρίως λόγω του υψηλού ποσοστού αδρανών (ανόργανων και υγρασίας) που τον συνοδεύουν. Γενικά, οι λιγνίτες των μεγαλύτερων κοιτασμάτων υπολείπονται ποιοτικά των λιγνιτών των περισσότερων μικρών κοιτασμάτων. Η ποιότητα του λιγνίτη παρουσιάζει διαφοροποιήσεις, όχι μόνο από ορυχείο σε ορυχείο, αλλά και μεταξύ στρωμάτων του ίδιου ορυχείου. Οι λιγνίτες που υφίστανται μαζική εκμετάλλευση στη χώρα μας έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και υγρασία και παρουσιάζουν χαμηλή θερμογόνο δύναμη, γεγονός που τους καθιστά ως «κακής ποιότητας». Το περιεχόμενό τους σε θείο, όμως, είναι χαμηλό.

Η θερμογόνος ικανότητα των Ελληνικών λιγνιτών κυμαίνεται μεταξύ 4.390 – 5.440 kJ/kg στα κοιτάσματα της Μεγαλόπολης, μεταξύ 7.536 – 9.630 kJ/kg στα κοιτάσματα της Φλώρινας, μεταξύ 5.440 – 5.860 kJ/kg στα κοιτάσματα της Πτολεμαΐδας (Κυρίου Πεδίου, Νοτίου Πεδίου και Καρδιάς) και μεταξύ 4.390 – 5.440 kJ/kg στα κοιτάσματα Αμυνταίου. (Κούβελα Ι., Κακαράς Ε., 2009).

Χαρακτηριστικό του Ελληνικού λιγνίτη αποτελεί επίσης το υψηλό ποσοστό υγρασίας (περίπου 55%) και τέφρας (περίπου 15-30%). Θα πρέπει επίσης, να σημειωθεί ότι ο λιγνίτης των κοιτασμάτων της Δυτικής Μακεδονίας περιέχει χαμηλά ποσοστά θείου και υψηλά ποσοστά οξειδίων του ασβεστίου, με αποτέλεσμα να ευνοείται η φυσική αποθείωση. Σε αντίθεση, ο λιγνίτης της Μεγαλόπολης παρουσιάζει υψηλά ποσοστά θείου, με αποτέλεσμα αυξημένες εκπομπές SO_2, που καθιστούν απαραίτητη την λειτουργία μονάδας αποθείωσης (FGD). (Κούβελα Ι., Κακαράς Ε., 2009).

Η ποιότητα των λιγνιτών επηρεάζει σημαντικά την τεχνολογία των ηλεκτρικών και των άλλων χρήσεών τους. Για τη σωστή αξιολόγηση των λιγνιτικών κοιτασμάτων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θα πρέπει η αξιολόγηση της ποιότητας των λιγνιτών να περιλαμβάνει όλες εκείνες τις παραμέτρους που επηρεάζουν την καύση και την αποδοτική λειτουργία των σταθμών παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο, στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική βελτίωση στην ποιότητα των Ελληνικών λιγνιτών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην προσπάθεια ανάμιξης λιγνιτών διαφορετικών χαρακτηριστικών, που πραγματοποιήθηκε από τα λιγνιτωρυχεία της ΔΕΗ. Η βελτίωση στα χαρακτηριστικά του λιγνίτη είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμογόνου ικανότητας του καυσίμου, η οποία μεταφράζεται ως αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και του βαθμού απόδοσης των ατμοηλεκτρικών μονάδων.

Ι. Σύσταση Ελληνικών Λιγνιτών

Τα βασικά χαρακτηριστικά των λιγνιτών είναι:

- Η οργανική ύλη ή το καύσιμο: Η οργανική ύλη περιλαμβάνει τα πτητικά συστατικά και το μόνιμο άνθρακα. Τα πτητικά είναι μέρος του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά τη θέρμανση απουσία αέρα και κάτω από καθορισμένες συνθήκες, σαν ατμός ή αέριο. Δεν είναι συστατικά του ορυκτού άνθρακα, αλλά προκύπτουν από τη θερμική αποσύνθεσή του. Κυμαίνονται από 10 – 35% επί φυσικού στους Ελληνικούς λιγνίτες, με μια μέση τιμή γύρω στο 17% στην Πτολεμαΐδα. Η παρουσία των πτητικών συστατικών είναι θετική, γιατί συμβάλει στην έναρξη της καύσης στους λέβητες και στην ταχύτερη ανάφλεξη σε χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διεργασία της καύσης. Το υψηλό ποσοστό πτητικών σε συνδυασμό με χαμηλή τέφρα μειώνει τις απαιτήσεις για πιο λεπτομερή άλεση του υλικού (Τσίμας Σ., Μέρκος Π., Μουτσάτσου Α., και Παρισάκης Γ., 1990). Ο μόνιμος άνθρακας είναι το υπόλειμμα μετά την απελευθέρωση των πτητικών και εκτός από το στοιχειακό άνθρακα. Μπορεί να περιέχει δέκατα % οξυγόνου, άζωτο και σχεδόν το μισό θείο που περιέχεται στον ορυκτό άνθρακα. Η σύσταση και η δομή της οργανικής ύλης σχετίζεται άμεσα με τη σύσταση των φυτοκλάστων (Macerals), που επηρεάζουν σημαντικά την τεχνολογία καύσης.

- Η Υγρασία: Αποτελεί σημαντικό συστατικό των λιγνιτών, όπως και όλων των γαιανθράκων με χαμηλό βαθμό ενανθράκωσης. Διακρίνεται: α) σε *φυσική* και β) σε *ξένη υγρασία*. Η φυσική υγρασία, αποτελεί συστατικό του άνθρακα κατά την ανθρακοποίησή του και είναι νερό χημικά ενωμένο με τον άνθρακα. Αποδεσμεύεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 110^0 C. Η ξένη υγρασία οφείλεται σε εξωτερικές πηγές όπως στην διαβροχή από ρεύματα νερού, στη βροχή και στη συμπύκνωση των υδρατμών. Άλλοτε επικάθεται στην επιφάνεια της ανθρακούχου ουσίας και άλλοτε πληρεί τους πόρους της. Αποβάλλεται με θέρμανση παρατεταμένης διάρκειας, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 110^0 C. Η υγρασία των Ελληνικών λιγνιτών κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα 40 – 62%.

  Γενικά, παρατηρείται μείωση της υγρασίας με την αύξηση της γεωλογικής ηλικίας του λιγνίτη, όπως και με το βάθος από την επιφάνεια.

- Η Τέφρα: Περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα συστατικά των λιγνιτών, που προέρχονται είτε από τα συστατικά των φυτικών οργανισμών φυτικών υπολειμμάτων (πρωτογενής τέφρα) ή από την απόθεση ανόργανων υλικών, αργιλικών συνήθως, κατά τη λιγνιτογένεση (δευτερογενής τέφρα) ή από τα ενδιάμεσα στείρα που συνεξορύσσονται κατά την εξόρυξη των λιγνιτών (τέφρα εκμετάλλευσης). Η πρωτογενής τέφρα, σε αντίθεση με τη δευτερογενή, δε μπορεί να διαχωριστεί από το λιγνίτη. Η τέφρα στους Ελληνικούς λιγνίτες κυμαίνεται σε υψηλά ποσοστά από 8% έως 20% σε δείγματα όπως ελήφθησαν (επί φυσικού).

Τα παραπάνω συστατικά των λιγνιτών συνδέονται με τη σχέση:

K(καύσιμη ύλη %) + W (υγρασία %) + A (τέφρα %) = 100 (%)

Φυσικές Οντότητες

Α. Μακροσκοπικώς και μικροσκοπικώς αναγνωρίσιμα συστατικά.

Οι λιγνίτες ανάλογα με τις μακροσκοπικές λιθοτυπικές ή φυσικοχημικές διαφορές τους, διακρίνονται:

1. Σε μαλακούς γαιώδες λιγνίτες, που όταν βρίσκονται στη φυσική τους κατάσταση είναι χρώματος σκούρου καστανού έως καστανόμαυρου. Είναι μαλακοί και αποσαθρώνονται εύκολα στον αέρα. Προέρχονται από την αποσάθρωση φύλλων και σπόρων. Φυτικά λείψανα, όπως υπολείμματα και φύλλα, παρατηρούνται, αλλά και ανόργανη ύλη, όπως λεπτόκοκκοι άμμοι, φυλλάρια μαρμαρυγία και κελύφη απολιθωμάτων.

2. Σε σκληρούς λιγνίτες, συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς. Είναι χρώματος καφέ έως μαύρου και σπάνια παρατηρούνται φυτικά υπολείμματα.

Ένας άλλος σημαντικός τύπος λιγνίτη για τον Ελλαδικό χώρο, λόγω της ποιότητάς του, αλλά και λόγω της ποσότητας των αποθεμάτων του, είναι ο ξυλώδης τύπος ή ξυλίτης. Το χρώμα του είναι καστανόμαυρο, έχει στιλπνή επιφάνεια, ομοιόμορφη υφή και κατά τη θραύση η επιφάνεια θραύσης του είναι ομαλή.

Όμως τα μακροσκοπικά λιγνιτικά χαρακτηριστικά δεν επιτρέπουν ασφαλή συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των λιγνιτών στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Γι' αυτό, συμπληρώνονται από εργαστηριακές έρευνες και παρατηρήσεις, με σκοπό τη σύνδεση της μακροσκοπίας και της μικροσκοπίας.

Τα βασικά μικροσκοπικά αναγνωρίσιμα δομικά συστατικά των λιγνιτών ονομάζονται φυτόκλαστα ή οργανόκλαστα (macelas). Χαρακτηρίζονται από τη μορφή τους, τη χημική τους σύσταση και τις οπτικές τους ιδιότητες, ενώ εμφανίζουν διαφορές στη σκληρότητα και στη συμπεριφορά τους και την καύση του λιγνίτη. Τα φυτόκλαστα κατανέμονται στις τέσσερις παρακάτω ομάδες που αποτελούν τη βάση της Ανθρακοπετρογραφίας (I.H.C.P., 1971) (Παπανικολάου Κ., 1994, Βάμβουκα-Καλουμένου Δ., 1995 και Πουλασκίδης Ν., 1991).

- Ομάδα Χουμινίτη (Huminit): Τα δομικά συστατικά της κατηγορίας αυτής, τα οποία αποτελούν την κύρια μάζα των μαλακών λιγνιτών, εμφανίζουν έντονες φυσικοχημικές διαφοροποιήσεις, που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις διάφορες χρήσεις του λιγνίτη.
- Ομάδα Λιπτινίτη (Liptinit): Αυτά τα φυτόκλαστα προέρχονται από τον εξωτερικό φλοιό των σπόρων, από γύρη, καθώς και από ουσίες που παράγονται από θαλάσσια φύκη

και ρητίνη. Κατά την εκπομπή φωτός εμφανίζονται ωχρά, ενώ παρουσιάζονται σαν συγκρότημα οργανικών σωματιδίων υψηλής περιεκτικότητας σε H_2 και πτητικά.

- Ομάδα Ινερτινίτη (Inertinit): Αυτά τα φυτόκλαστα εμφανίζουν σχετική αδράνεια στις διάφορες επεξεργασίες. Είναι αδιαφανή σε λεπτή τομή και άσπρα ή ανοιχτό γκρι σε στιλβωμένη τομή. Έχουν υψηλή ανακλαστική ικανότητα και εμφανίζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C και μικρότερη σε H_2 από άλλα φυτόκλαστα.
- Ομάδα Τελινίτη (Telinit): Περιλαμβάνει όλα τα υπόλοιπα φυτόκλαστα που εμφανίζουν κυτταρική δομή.

Β. Ορυκτά.

Τα ορυκτά που συνήθως απαντώνται στην ανόργανη μάζα των γαιανθράκων είναι (Ward C., 1982):

1. Αργιλικά: Το ποσοστό τους φτάνει έως και το 50% της ορυκτής ύλης. Αποτελούνται κυρίως από αργιλοπυριτικά όπως Χλωρίτες $[Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8]$, Μοσχοβίτες $[K_2Al_4Si_6Al_2O_{20}(OH)_8]$, Καολινίτη $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, Βιοτίτη, Άστριους και μερικές μορφές οξειδίων του σιδήρου.

2. Ανθρακικά άλατα:

α. Ασβεστίτης ($CaCO_3$)

β. Δολομίτης ($FeCO_3.MgCO_3$): Σε φακοειδή εγκλείσματα με MgO και CaO/MgO.

γ. Σιδηρίτης ($FeCO_3$) και Ανκερίτης ($2CaCO_3.MgCO_3.FeCO_3$).

3. Θειούχα:

α. Σιδηροπυρίτης (FeS_2): είναι το επικρατέστερο θειούχο ορυκτό των λιγνιτών.

β. Δευτερεύοντα Θειούχα: Γαληνίτης (PbS), Μαρκασίτης [(Zn,Fe)S], Σφαλερίτης (ZnS).

4. Πυριτικά:

α. Χαλαζίας (SiO_2): Μαζί με την άργιλο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά της ορυκτής ύλης των λιγνιτών.

β. Αλβίτης ($NaAlSi_3O_8$) και Ιλλίτης.

5. Θειϊκά:

Γύψος ($CaSO_4.2H_2O$), Ανυδρίτης ($CaSO_4$) και Σελενίτης.

6. Οξείδια:

Αιματίτης (Fe_2O_3) και Μαγνητίτης (Fe_3O_4).

Χημική Σύσταση – Μοριακή Δομή

Τα κύρια συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι λιγνίτες και οι γαιάνθρακες γενικότερα είναι ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H) και το οξυγόνο (O), ενώ τα δευτερεύοντα είναι: S, N, Si, Al, K, Na, Mg, Fe, Cu, Ca, Ti.

Τα χημικά συστατικά συνδέονται με οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Το οργανικό τμήμα αποτελείται από πολυμερή των C,H,O με μικρά ποσά S και N. Το ανόργανο τμήμα αποτελείται από ενώσεις των υπολοίπων στοιχείων, είτε μεταξύ τους, είτε με τον C και το O_2.

Οι οργανικές ομάδες που είναι και οι επικρατέστερες, είναι αυτές που περιέχουν οξυγόνο. Ειδικότερα περιέχουν φαινόλες, αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα και καρβονύλια. Το ποσοστό συμμετοχής του οξυγόνου καθορίζεται από την περιεκτικότητα του γαιάνθρακα σε άνθρακα.

Κάθε μόριο γαιάνθρακα, διαφέρει σε μέγεθος και διάρθρωση, με αποτέλεσμα οι γαιάνθρακες να μην διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη μοριακή δομή. Η σύνθεση όμως πληροφοριών που προέρχονται από στοιχειακές αναλύσεις, περίθλαση ακτινών X, μετρήσεις Μοριακού Βάρους και χημική διάσπαση των γαιανθράκων, επέτρεψαν την ανάπτυξη ορισμένων σκελετωδών δομών. (Allardice D., George A.M., Perry G., Elvins C., 1975).

ΙΙ. Αναλύσεις για τον Προσδιορισμό της Ποιότητας

Για τον πλήρη προσδιορισμό της ποιότητας του λιγνίτη θα πρέπει εκτός των χημικών αναλύσεων να γίνουν και φυσικοχημικές αναλύσεις, εύρεση της ορυκτολογικής σύστασης της τέφρας και ανθρακοπετρογραφική ανάλυση. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής γίνεται μια παρουσίαση των χημικών αναλύσεων. Οι απαραίτητες χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της ποιότητας των ελληνικών λιγνιτών είναι:

α) Προσεγγιστική ή Αρχική Ανάλυση (Proximate Analysis)

Με την προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζονται τα βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των λιγνιτών που είναι τα εξής:

- Υγρασία (W %)
- Τέφρα (A %)
- Πτητικά (%)
- Μόνιμος Άνθρακας (%)

Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίζεται από τη σχέση:
Μόνιμος άνθρακας % = 100 – (% πτητικά + % τέφρα + % υγρασία).

β) Στοιχειακή ή Τελική Ανάλυση (Ultimate Analysis)

Με την στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζονται ο ολικός στοιχειακός άνθρακας και η περιεκτικότητα σε υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο. Με τη στοιχειακή ανάλυση μπορεί να εξαχθούν έμμεσα συμπεράσματα για την ποιότητα του λιγνίτη, χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα *VAN KREVELEN*.

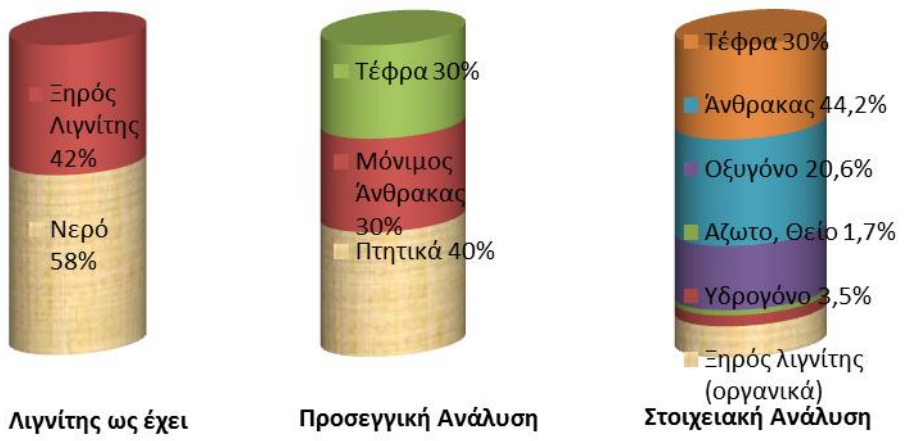
Ο άνθρακας και το υδρογόνο υπάρχουν σε σύνθετες ενώσεις υδρογονανθράκων και αποδεσμεύονται κατά την καύση του άνθρακα με τη μορφή CO_2 και H_2O.

Το άζωτο με την καύση αποδίδει NO_x, για την εκπομπή των οποίων υπάρχουν περιορισμοί.

Ο προσδιορισμός του ολικού θείου είναι πολύ σημαντικός. Και αυτό γιατί κατά την καύση του αποδίδει SO_x, τα οποία είναι επικίνδυνα γιατί ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα και προκαλούν διάβρωση των πυριμάχων και των σωληνώσεων εναλλαγής θερμότητας στις υψηλές θερμοκρασίες των εστιών καύσης. Το θείο κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά στους Ελληνικούς λιγνίτες. Στους λιγνίτες Πτολεμαΐδας κυμαίνεται σε ποσοστά χαμηλότερα του 1% επί φυσικού. Το θείο στους λιγνίτες εμφανίζεται με τις ακόλουθες μορφές:

- Θειικών αλάτων ($CaSO_4$, $FeSO_4$ κτλ)
- Θειούχων αλάτων (Σιδηροπυρίτης, Μαρκασίτης)
- Οργανικό θείο

Το οξυγόνο προσδιορίζεται έμμεσα σαν τη διαφορά των υπολοίπων από το εκατό. Το οξυγόνο έχει την ίδια αντιθερμογόνο δράση με την τέφρα. Στο Σχήμα 2.4 φαίνεται η τυπική ανάλυση παραγόμενου λιγνίτη στα ορυχεία της περιοχής Πτολεμαΐδας.



Σχήμα 2.4 Τυπική Ανάλυση παραγόμενου Λιγνίτη στα Ορυχεία της περιοχής Πτολεμαΐδας. (Τσίμας, Σ., Μέρκος, Π., Μουτσάτσου, Α. και Παρισάκης, Γ., 1990).

γ) Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας

Η ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας των λιγνιτών είναι επιβεβλημένη, επειδή οι χημικές αναλύσεις μόνο, δεν καθορίζουν με βεβαιότητα σε ποια μορφή βρίσκονται τα ανόργανα στοιχεία σε αυτή. Για παράδειγμα, το SiO_2 μπορεί να βρίσκεται στην κρυσταλλική δομή των αργιλοπυριτικών ή άλλων ορυκτών, να είναι ελεύθερο σε άμορφη κατάσταση, να εμφανίζεται σαν χαλαζίας, (σκληρότητα MOHS=7 και προκαλεί μηχανική φθορά) ή πολλές φορές παρουσιάζεται ταυτόχρονα στην τέφρα με όλες τις παραπάνω μορφές.

Επίσης, λόγω του υψηλού ποσοστού ανόργανων συστατικών (20 – 40%), των λιγνιτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα, που συνεισφέρουν πτητικές ουσίες όπως CO_2, SO_2 και H_2O, οι χημικές αναλύσεις της τέφρας θα πρέπει να συνοδεύονται με αναλύσεις της ορυκτολογικής σύστασης του ανόργανου τμήματος του λιγνίτη, για την καλύτερη πρόβλεψη ή αντιμετώπιση προβλημάτων διαβρώσεων, επισκωριώσεων, επικαθήσεων και άλλων (π.χ. σημείο τήξεως, αποδέσμευση αερίων, σύσταση τέφρας και δέσμευση χημικών στοιχείων σε αυτή) (Καβουρίδης, Κ., 1992).

δ) Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Η θερμογόνος δύναμη αποτελεί έκφραση του θερμικού περιεχόμενου του λιγνίτη, υπό την μορφή εκλυόμενης θερμότητας κατά την καύση μιας μονάδας βάρους του. Υπολογίζεται σε kcal/kg ή Btu/Lb (1kcal/kg = 1.8 Btu/Lb). Προσδιορίζεται από δύο τιμές : την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (Α.Θ.Δ.) και την Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη (Κ.Θ.Δ.). Η Α.Θ.Δ. εκφράζεται σαν το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση μιας μονάδας βάρους, υπό σταθερό όγκο, μέσα στο θερμιδόμετρο. Η Κ.Θ.Δ. υπολογίζεται αφαιρώντας από την Α.Θ.Δ. την λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση του H_2, το οποίο είναι ενωμένο με τον C υπό την μορφή υδρογονανθράκων. Η Κ.Θ.Δ. έχει βιομηχανική σημασία, επειδή οι υδρατμοί απομακρύνονται από τους λέβητες καύσης χωρίς να υγροποιηθούν.

Ο ακριβής προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης είναι καθοριστικός παράγοντας για το βαθμό φόρτισης των θερμοηλεκτρικών μονάδων. Κι αυτό, γιατί όταν η τιμή της θερμογόνου δύναμης είναι μικρότερη της ελάχιστης τιμής, τότε δεν είναι δυνατή η επίτευξη της μέγιστης ισχύος της μονάδας (Καβουρίδης, Κ., 1992).

ΙΙΙ. Επίδραση της Ποιότητας στην Καύση

Η ποιότητα των Ελληνικών λιγνιτών παίζει σπουδαίο ρόλο στην καύση τους και γενικότερα στη λειτουργία των Θερμοηλεκτρικών Σταθμών.

Η ύπαρξη υψηλού ποσοστού υγρασίας στους Ελληνικούς λιγνίτες δημιουργεί προβλήματα, γιατί μειώνει την ικανότητα διακίνησης και την απόδοση της καύσης. Έτσι απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος ξήρανσης στους μύλους, καθώς και αύξηση του λόγου ανακυκλοφορίας, με συνέπεια τη μείωση της απόδοσής τους (Ward C., 1982).

Η παρουσία της τέφρας στους Ελληνικούς λιγνίτες δημιουργεί σημαντικά προβλήματα όχι μόνο στη διαδικασία της καύσης αλλά και στην εξόρυξη, μεταφορά και άλεση του υλικού. Έτσι η ύπαρξη της τέφρας αυξάνει το κόστος εξόρυξης και διακίνησης του υλικού, επιβαρύνει τις εγκαταστάσεις πρόθραυσης και άλεσης, προξενεί φθορές στους μύλους, αυξάνει την απαιτούμενη λεπτότητα άλεσης για αποδοτική καύση.

Η επίδραση του υψηλού ποσοστού τέφρας στην καύση συνοψίζεται ως εξής:

α) Μειώνει την απόδοση των Ηλεκτρικών Σταθμών. Η μείωση αυτή πολλές φορές είναι ανάλογη του περιεχομένου σε ανόργανα συστατικά του λιγνίτη. Η μείωση αυτή οφείλεται σε δύο γεγονότα. Τα ανόργανα υλικά του λιγνίτη υποβάλλονται σε φυσικοχημικές δράσεις, στις συνθήκες που επικρατούν στις εστίες καύσης, που απορροφούν θερμότητα. Επίσης τα αδρανή, ανάλογα με τη σύστασή τους, δημιουργούν τοπικές επικαθήσεις εντός των κλιβάνων και των σωλήνων εναλλαγής. Οι επικαθήσεις αυτές δυσκολεύουν την ανταλλαγή θερμότητας καυσαερίων – ατμού και καθιστούν αναπόφευκτή τη συχνή διακοπή της λειτουργίας των σταθμών, με σκοπό την αφαίρεση των επικαθήσεων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης των σταθμών και την αύξηση του κόστους συντήρησής τους.

β) Αυξάνει τα άκαυστα σωματίδια στην υγρή τέφρα, εξ’ αιτίας της ολοένα και αυξανόμενης παράσυρσης σωματιδίων λιγνίτη από τα αδρανή σωματίδια προς τη βάση της εστίας καύσης.

γ) Η δημιουργία της ιπτάμενης τέφρας είναι ένα πρόβλημα με οικονομικές αλλά και περιβαλλοντολογικές και κοινωνικές διαστάσεις. Παρ' όλο που το μεγαλύτερο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας συγκρατείται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, ένα ποσοστό διαφεύγει από αυτά και μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα. Η ποσότητα αυτή της τέφρας δεν είναι καθόλου μικρή, αν αναλογιστεί κανείς πόση ποσότητα λιγνίτη καίγεται καθημερινά. Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα έχουν πολύ υψηλό κόστος αγοράς και συντήρησης. Παρ΄ όλα αυτά όμως, είναι αναγκαία η ύπαρξή τους σε ένα Ηλεκτρικό Σταθμό, γιατί το συντριπτικό ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας συλλέγεται από αυτά και μετά απορρίπτεται ή διατίθεται σε διάφορες χρήσεις. (Βάμβουκα – Καλουμένου Δ., 1995).

Η παρουσία των πτητικών στους λιγνίτες είναι θετική, γιατί βοηθά την έναρξη της καύσης στους λέβητες. Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των πτητικών στο λιγνίτη, τόσο ταχύτερα αναφλέγεται αυτός και μάλιστα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η επίδραση του O, N, S,στην καύση αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

2.2. Ποιοτική Αναβάθμιση των Ελληνικών Γαιανθράκων με Εμπλουτισμό

Εμπλουτισμός ενός μεταλλεύματος ή βιομηχανικού ορυκτού καλείται η διεργασία η οποία εφαρμόζεται με σκοπό το διαχωρισμό του χρήσιμου συστατικού από τα συνυπάρχοντα στείρα υλικά. Ο εμπλουτισμός παραλαμβάνει το εξορυγμένο μετάλλευμα και αποδίδει, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, προϊόν με αυξημένη περιεκτικότητα σε χρήσιμο συστατικό, κατάλληλο για περαιτέρω μεταλλουργική κατεργασία ή βιομηχανική χρήση. Η επεξεργασία αυτή βασίζεται στην εκμετάλλευση φυσικών ή φυσικοχημικών διαφορών μεταξύ μεταλλεύματος και στείρου, μέσω των οποίων με εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων εμπλουτισμού επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός μεταξύ τους. Ο εμπλουτισμός παρεμβάλλεται μεταξύ της εξόρυξης και της μεταλλευτικής κατεργασίας ή βιομηχανικής χρήσης και μέσω αυτού λαμβάνονται «πλουσιότερα» μεταλλεύματα, εμπορεύσιμα ή άμεσα αξιοποιήσιμα στη βιομηχανία, με μεθόδους που δεν αλλοιώνουν το χημικό τους χαρακτήρα.

Από το εμπλουτισμό παράγονται κυρίως δύο προϊόντα:

α) το *συμπύκνωμα*, το οποίο είναι το εμπλουτισμένο προϊόν και β) το *απόρριμμα*, δηλαδή το στείρο προϊόν προς απόρριψη. Εκτός από τα δύο προηγούμενα, είναι πιθανή και η παραγωγή ενός τρίτου προϊόντος που καλείται «ενδιάμεσο» και το οποίο επιδέχεται περαιτέρω διεργασία για το διαχωρισμό του στα δύο κύρια προϊόντα.

2.2.1. Η Αναγκαιότητα Εμπλουτισμού των Λιγνιτών

Η χώρα μας είναι σχετικά πλούσια σε αποθέματα λιγνιτών. Έτσι η οικονομία της χώρας μας στον ενεργειακό τομέα στηρίχθηκε και στηρίζεται στο λιγνίτη. Σήμερα οι Ελληνικοί λιγνίτες καλύπτουν περίπου το 60% της ενεργειακής ζήτησης, ενώ η ΔΕΗ σχεδιάζει την ακόμη μεγαλύτερη αξιοποίηση του λιγνίτη τόσο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όσο και για εξωηλεκτρικές δραστηριότητες, στο πλαίσιο μιας πολιτικής απεξάρτησης της χώρας μας από εισαγόμενη ενέργεια και καλύτερης αξιοποίησης των εγχώριων ενεργειακών πόρων.

Η σημαντικότατη όμως αυτή πηγή ενέργειας της χώρας μας είναι καύσιμο χαμηλής θερμικής απόδοσης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί τελικά στην υψηλή περιεκτικότητά του σε τέφρα, υγρασία και οξυγόνο.

Τα προβλήματα της ποιότητας του Ελληνικού λιγνίτη δεν είναι δυνατόν να ανακόψουν τον προγραμματισμό της ΔΕΗ για την ολοένα και αυξανόμενη χρήση του, αλλά καθιστούν επιτακτική την ανάγκη της ποιοτικής και ενεργειακής αναβάθμισής του. Το μεγαλύτερο πρόβλημα στην ποιότητα του λιγνίτη είναι το υψηλό ποσοστό ανόργανων συστατικών που τον συνοδεύουν. Τα ανόργανα συστατικά του λιγνίτη εκτός του ότι αυξάνουν σημαντικά το κόστος εξόρυξης, διακίνησης και προεργασίας του, επιβαρύνουν σημαντικά τις εγκαταστάσεις καύσης μειώνοντας την απόδοσή τους. Εξίσου σημαντικό είναι και το περιβαλλοντολογικό πρόβλημα που δημιουργείται από τη διάθεση στο περιβάλλον τέφρας, η οποία είναι το αποτέλεσμα της καύσης των ανόργανων.

Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτή η σημασία εξεύρεσης και ανάπτυξης μιας μεθοδολογίας, που θα έδινε τη δυνατότητα μείωσης του υψηλού ποσοστού της τέφρας στους Ελληνικούς λιγνίτες. Τα αναμενόμενα ενεργειακά, οικονομικά και οικολογικά οφέλη μιας τέτοιας μεθοδολογίας είναι:

(1) Αύξηση της απόδοσης των Α.Η.Σ. λόγω χρήσης λιγνίτη με αυξημένη θερμογόνο δύναμη και βελτιωμένη συμπεριφορά κατά την καύση μετά την απομείωση της τέφρας.
(2) Εκμετάλλευση κοιτασμάτων ή λιγνιτωρυχείων των οποίων, αρχικά, η εκμετάλλευση είχε κριθεί ασύμφορη λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα.

(3) Καλύτερη και οικονομικότερη λειτουργία των μονάδων παραγωγής, λόγω μείωσης των δαπανών συντήρησης και αύξησης του χρόνου λειτουργίας των Α.Η.Σ.

(4) Πιθανή μείωση του κόστους κατασκευής των Α.Η.Σ.

(5) Σημαντική μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από την ελάττωση των εκπεμπόμενων ρύπων, λόγω της μείωσης του ποσοστού της τέφρας που παράγεται κατά την καύση του λιγνίτη. (Βάμβουκα-Καλουμένου, Δ., 1995).

(6) Χρησιμοποίηση των λιγνιτών σε εξωηλεκτρικές χρήσεις.

Τέλος, η αναγκαστική, λόγω εξάντλησης των καλύτερης ποιότητας κοιτασμάτων κατανάλωση λιγνίτη υποδεέστερης ποιότητας, κάνει πιο επιτακτική την ανάγκη διερεύνησης των δυνατοτήτων εμπλουτισμού του λιγνίτη με νέες μεθόδους.

2.2.2. Φυσικές και Χημικές Μέθοδοι Εμπλουτισμού

Στην προσπάθεια να επιλυθούν τα προβλήματα του λιγνίτη, προτάθηκαν και εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι με δύο κατευθυντήριες γραμμές. Η πρώτη είναι ο εμπλουτισμός του λιγνίτη με διαχωρισμό της καθαρής καυσίμου ύλης (οργανικό μέρος) από τα εξωτερικά υλικά (τέφρα και υγρασία) και η άλλη είναι η ενεργειακή αναβάθμιση του ίδιου του λιγνίτη με επενέργεια πάνω στη δομή του.

Η απομάκρυνση του οξυγόνου του λιγνίτη είναι μια δυναμική μέθοδος, αφού επιδρά πάνω στη δομή του καυσίμου αναβαθμίζοντάς το, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει και άλλα πλεονεκτήματα όπως ελάττωση της υδροφιλικότητας του καυσίμου.

Ανάλογα με τις περιστάσεις παραγωγής και κατανάλωσης, η προετοιμασία του λιγνίτη συνίσταται στη *θραύση, το διαχωρισμό ανά μεγέθους σωματιδίων, τον καθαρισμό* και *την ξήρανση*.

Οι κύριοι λόγοι της θραύσης και του διαχωρισμού ανά μεγέθους σωματιδίων είναι η αποδέσμευση του λιγνίτη από τις διάφορες προσμίξεις και η παραγωγή σωματιδίων, τα οποία είναι κατάλληλα για περαιτέρω καθαρισμό, μεταφορά και χρήση, σύμφωνα με τις απαιτήσεις της αγοράς. Μετά την εξόρυξη, το μέγεθος των σωματιδίων του λιγνίτη ελαττώνεται σε 150 mm ως 25mm. Η εκλογή ενός μικρότερου μεγέθους πρέπει να αντισταθμιστεί με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία του κονιοποιημένου άνθρακα (λόγω μεγαλύτερης επιφάνειας), καθώς επίσης με το υψηλότερο κόστος καθαρισμού των πολύ μικρών σωματιδίων.

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων του άνθρακα σε διάφορα μεγέθη γίνεται με δύο μεθόδους: Στην πρώτη μέθοδο χρησιμοποιούνται κόσκινα ορισμένων διαστάσεων. Στη δεύτερη μέθοδο διαχωρίζονται τα σωματίδια του άνθρακα σε δύο ή περισσότερα κλάσματα μεγέθους μικρότερου των 0,5mm, βάσει των ταχυτήτων καθίζησής τους σε κάποιο ρευστό όπως αέρας ή νερό. Μια από τις πιο σύγχρονες συσκευές διαχωρισμού αυτού του είδους είναι ο «κυκλώνας».

Τρείς είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες μεθόδων καθαρισμού του λιγνίτη. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται μέθοδοι διαχωρισμού με βάση το ειδικό βάρος των σωματιδίων. Τα σωματίδια μιας μάζας λιγνίτη, εκτός του ότι διαφέρουν σε μέγεθος, έχουν και διαφορετικά ειδικά βάρη. Τα σωματίδια που έχουν μεγάλο ειδικό βάρος αποτελούν το μέρος του άνθρακα το οποίο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ορυκτή ύλη και θείο, τα οποία πρέπει να ελαττωθούν. Ο προσδιορισμός της δυνατότητας διαχωρισμού του λιγνίτη σε κλάσματα πλούσια σε οργανικές και ανόργανες ουσίες γίνεται με αναλύσεις σε βαρέα υγρά. Από αυτές τις αναλύσεις υπολογίζεται το ποσοστό του άνθρακα που «επιπλέει» σε υγρά, τα οποία έχουν ένα ενδιάμεσο ειδικό βάρος μεταξύ των ανόργανων και οργανικών ουσιών (από 1,2 μέχρι 2,2). Μερικές από τις βασικότερες μονάδες καθαρισμού με αυτό τον τρόπο είναι τα *ζιγκς, τα λουτρά βαρέων διαμέσων, οι τράπεζες καθαρισμού* και *οι κυκλώνες* (Βάμβουκα-Καλουμένου, Δ., 1995).

Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται μέθοδοι διαχωρισμού, βάσει των ιδιοτήτων της επιφάνειας του λιγνίτη, Η σπουδαιότερη μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η *επίπλευση αφρού του γαιάνθρακα*. Ο καθαρισμός του γαιάνθρακα με αυτό τον τρόπο εξαρτάται από τις επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων τα οποία υφίστανται την επίδραση διαφόρων αντιδραστηρίων. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθαρισμό κονιοποιημένου γαιάνθρακα (μέθοδος σωματιδίων -0,5mm). Η δεύτερη μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η μέθοδος *της σφαιρικής συσσωμάτωσης*. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, ο κονιοποιημένος γαιάνθρακας σχηματίζει μέσα σ' ένα πυκνό υδατικό διάλυμα, σταθερά «συσσωματώματα» με την προσθήκη υπό ανάδευση διαφόρων ελαίων, αδιάλυτα στο νερό. Τα συσσωματώματα του καθαρού γαιάνθρακα μπορούν να διαχωριστούν από τα σωματίδια του «ακάθαρτου» γαιάνθρακα με μια από τις μεθόδους διαχωρισμού ανά μέγεθος σωματιδίων. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί της αντίστοιχης της επίπλευσης στο ότι έχει ικανότητα καθαρισμού ενός ευρύτερου φάσματος μεγεθών σωματιδίων, ικανότητα απομάκρυνσης περισσότερης ορυκτής ύλης και στο ότι το προϊόν καθαρισμού είναι συμπαγές, έχει ικανοποιητική αντοχή και χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, έτσι ώστε η ξήρανσή του να μην είναι απαραίτητη. Παρ' όλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται λιγότερο λόγω αύξησης της τιμής του πετρελαίου.

Στην τρίτη κατηγορία περιλαμβάνονται μέθοδοι ελάττωσης της περιεκτικότητας σε θείο. Το θείο στον γαιάνθρακα απαντάται είτε υπό ανόργανη είτε υπό οργανική μορφή. Η περιεκτικότητα του γαιάνθρακα σε ανόργανο θείο, το οποίο υπάρχει κυρίως σαν σιδηροπυρίτης, είναι μεγαλύτερη, ενώ η περιεκτικότητα σε οργανικό θείο, το οποίο υπάρχει κυρίως σαν θειοφένεια, διβενζοθειοφένεια, θειόλες και μερκαπτάνες, είναι συνήθως μικρότερη από 2%.

Η σπουδαιότητα ανάπτυξης μια τεχνολογίας για την ελάττωση της περιεκτικότητας σε θείο, κυριαρχεί στον τομέα της έρευνας για την προετοιμασία των γαιανθράκων. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε αυτόν τον τομέα διακρίνονται σε φυσικές και χημικές. Με τις φυσικές μεθόδους μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητικά και οικονομικά η απομάκρυνση χονδρών τεμαχίων ανόργανου και οργανικού θείου από τον γαιάνθρακα (επανακτώντας περισσότερο από το 85% του γαιάνθρακα). Όμως η απομάκρυνση λεπτόκοκκου ανόργανου και οργανικού θείου με ελάχιστη απώλεια γαιάνθρακα, μπορεί να επιτευχθεί μόνο με χημικές μεθόδους. Οι βασικές μέθοδοι επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

Φυσικές μέθοδοι

(1) Μέθοδος επίπλευσης Γαιάνθρακα – Πυρίτη

Αυτή η μέθοδος ακολουθεί την τεχνική επίπλευσης αφρού σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο αποβάλλονται τα μεγαλύτερα σωματίδια του σιδηροπυρίτη, ενώ στο δεύτερο ο εναπομένων σιδηροπυρίτης επιπλέει και απομακρύνεται. Περισσότερο από το 90% του σιδηροπυρίτη που περιέχεται στο γαιάνθρακα μπορεί να απομακρυνθεί με αυτό τον τρόπο.

(2) Μέθοδος Magner

Αυτή η μέθοδος καθιστά την ορυκτή ύλη του γαιάνθρακα μαγνητική, έτσι ώστε να μπορεί να ελαττωθεί με τις καθιερωμένες μεθόδους μαγνητικού διαχωρισμού. Έως 90% του ανόργανου θείου μπορεί ν’ αποδεσμευτεί μ’ αυτό τον τρόπο, ενώ η περιεκτικότητα σε ορυκτή ύλη μπορεί να μειωθεί σημαντικά.

(3) Μέθοδος Μαγνητικού Διαχωρισμού Υψηλής Κλίσης (gradient)

Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι γαιάνθρακες είναι ελαφρώς διαμαγνητικοί, δηλαδή όταν τοποθετούνται σ΄ ένα ετερογενές μαγνητικό πεδίο τείνουν να προσανατολιστούν προς τις πιο ασθενείς περιοχές του πεδίου ενώ ο σιδηροπυρίτης είναι ελαφρώς παραμαγνητικός και τείνει να προσανατολιστεί προς τις πιο ισχυρές περιοχές του πεδίου.(Stanci, A., Buioca, C.D., and Iusan, V., 2004).

Χημικές μέθοδοι

(1) Μέθοδος TRW Meyers

Με τη μέθοδο Meyers το 90 – 95% του ανόργανου θείου αποβάλλεται δια χημικής εκχύλισης του γαιάνθρακα με υδατικά διαλύματα θειικού σιδήρου σε θερμοκρασίες 90 – 130° C. Χρησιμοποιείται για την αποθείωση γαιανθράκων με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό θείο. Σε περιπτώσεις γαιανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό θείο, για να επιτευχθεί η μείωσή του σε περιβαλλοντολογικά αποδεκτά επίπεδα θα πρέπει η μέθοδος αυτή να συνδυαστεί με υγροποίηση.

(2) Υδροθερμική μέθοδος

Ο γαιάνθρακας αναμιγνύεται με ένα υδατικό διάλυμα περίπου 10% NaOH και 2% Ca $(OH)_2$ και το μίγμα οδηγείται σε δοχεία πίεσης όπου παραμένει για 30 min σε πιέσεις 24 ως 170 atm και θερμοκρασίες μεταξύ 225 ^{o} και 350 ^{o} C. Οι χημικές ουσίες κατόπιν αναγεννιούνται και ανακυκλώνονται, ενώ ο γαιάνθρακας πλένεται και ξηραίνεται. Με αυτή την επεξεργασία αποβάλλεται σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα του ανόργανου θείου, η μισή σχεδόν ποσότητα του οργανικού θείου, καθώς και διάφορα τοξικά μέταλλα όπως Be, As, Ba και Pb. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι καταστρέφει τις πλαστικές ιδιότητες του γαιάνθρακα, χωρίς απώλεια πτητικής ύλης, έτσι ώστε αυτός να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε διεργασία αεριοποίησης.

(3) Οξειδωτική μέθοδος

Ο σιδηροπυρίτης απομακρύνεται υπό μορφή διαλυτών θειικών αλάτων αντιδρώντας με διαλυμένο οξυγόνο ή αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Σχεδόν όλη η ποσότητα του ανόργανου θείου και, μετά από αλκαλική πλύση, η μισή ποσότητα του οργανικού θείου αποβάλλονται με αυτό τον τρόπο. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί της μεθόδου Meyers

στο ότι δεν σχηματίζεται στοιχειακό θείο, δεν απαιτείται αναγέννηση του διαλύματος και στο ότι ο χρόνος αντίδρασης είναι μικρότερος.

(4) Χλωρινόλυση

Η αποθείωση του γαιάνθρακα διεξάγεται σε τρία στάδια: *την χλωρίωση*, *την υδρόλυση* και *την αποχλωρίωση*. Μετά την χλωρινόλυση ο γαιάνθρακας χάνει την πτητική του ύλη και τις πλαστικές του ιδιότητες. Το 90% του ανόργανου και το 70% του οργανικού θείου εξαλείφονται μ΄ αυτή τη μέθοδο.

(5) Μέθοδος Μικροκυμάτων

Αν χρησιμοποιηθεί μόνο ενέργεια μικροκυμάτων αποβάλλεται το 50% του ανόργανου θείου, ενώ με παρουσία NaOH και ενός αδρανούς αερίου σε πίεση 1 ατμόσφαιρας αποβάλλονται το 95% του ανόργανου θείου και το 60% του οργανικού θείου σε χρόνο 1 έως 3 min.

(6) Μέθοδος Χημικής Κονιοποίησης

Με την αποθείωση λιγνιτών με τη μέθοδο της χημικής κονιοποίησης ασχολείται η παρούσα εργασία και περαιτέρω λεπτομέρειες για τη μέθοδο αυτή αναπτύσσονται σε ξεχωριστή ενότητα αυτού του κεφαλαίου.

<u>Μέθοδοι που δοκιμάστηκαν στην Ελλάδα</u>

Στην Ελλάδα, οι προσπάθειες εμπλουτισμού των λιγνιτών περιορίζονται κυρίως σε μεθόδους με χρήση βαρέων διαμέσων.

Στην αρχή της δεκαετίας του 80, εργαστηριακές δοκιμές που εκτελέστηκαν στο ΛΚΠ – Α απέδειξαν τη δυνατότητα εμπλουτισμού του λιγνίτη με την εφαρμογή των βαρέων υγρών. Τα αποτελέσματα οδήγησαν σε υψηλό ποσοστό ανάκτησης και καλή ποιότητα εμπλουτίσματος.

Εργαστηριακές δοκιμές με βαρέα διάμεσα για την ποιοτική αναβάθμιση των λιγνιτικών / ξυλιτικών κοιτασμάτων της περιοχής Κοζάνης – Πτολεμαΐδας – Φλώρινας, πραγματοποιήθηκαν από τη ΓΕΜΕΕ ΑΕ, με σκοπό τη χρήση εμπλουτισμένου λιγνίτη σε εργοστάσιο παραγωγής λιγνιταερίου.

Στις αρχές του 1985, έγιναν δοκιμές εμπλουτισμού στη βιομηχανική εγκατάσταση του Πανεπιστημίου της Τεργέστης, τόσο για τους ξυλίτες όσο και για τα απορριπτόμενα στείρα της περιοχής.

Έγιναν δοκιμές σε ημιβιομηχανική κλίμακα σε διαχωριστή TRIFLO, χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη το παραγόμενο προϊόν εκμετάλλευσης των λιγνιτωρυχείων Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Ο στόχος ήταν να επανελεγχτεί η εμπλουτισιμότητα του λιγνίτη και να καταγραφούν όλα τα πρωτογενή στοιχεία, έτσι ώστε να εκτιμηθούν τα κοστολογικά και περιβαλλοντολογικά στοιχεία από τη χρησιμοποίηση του εμπλουτισμένου λιγνίτη, σαν κύριο καύσιμο τροφοδοσίας των θερμοηλεκτρικών μονάδων. Η εμπλουτισιμότητα του παραγόμενου από την εκμετάλλευση λιγνίτη επιβεβαιώθηκε και σε αυτές τις δοκιμές (Κιτσικόπουλος, Χ. και Μαρκουλής, Μ., 1992).

2.3. Η Χημική Κονιοποίηση σαν Μέθοδος Εμπλουτισμού των Λιγνιτών

Η χημική κονιοποίηση είναι μια οικονομικά συμφέρουσα διεργασία, γιατί δεν απαιτεί τη χρήση ύδατος. Συνίσταται στην εκλεκτική θραύση του γαιάνθρακα κατά μήκος των εσωτερικών του δεσμών, οι οποίοι έχουν εξασθενήσει από τη διείσδυση των ορυκτών μεταξύ των οποίων και του σιδηροπυρίτη, με τη χρήση χημικών ουσιών μικρού μοριακού βάρους. Η αποθείωση επιτυγχάνεται είτε με κοσκίνισμα των σωματιδίων που είναι πλούσια σε πυρίτη ή με μια από τις μεθόδους διαχωρισμού βάσει του ειδικού βάρους των σωματιδίων. Είναι αποτελεσματική σα μέθοδος σε περιπτώσεις γαιανθράκων μικρού βαθμού ενανθράκωσης και όταν η χημική ουσία είναι υγρή αμμωνία ή μεθανόλη. Μ΄ αυτή τη μέθοδο, το πυριτικό θείο αποδεσμεύεται από το γαιάνθρακα, αποφεύγοντας την επιπλέον ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων που απαιτεί η μηχανική κονιοποίηση.

2.3.1. Θεμελιώδεις Αρχές της Χημικής Κονιοποίησης

Οι συμβατικές μέθοδοι για τη θραύση των συμπαγών στρωμάτων λιγνίτη περιλαμβάνουν είτε εκσκαφή χωρίς τη χρήση εκρηκτικών ή τεχνικές μεταλλευτικής με εκρηκτικά. Η μηχανική θραύση χρησιμοποιείται στη συνέχεια, για περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Όλες αυτές οι διαδικασίες απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας, ενώ παράλληλα παράγουν μεγάλες ποσότητες σκόνης, η οποία αφ΄ενός μεν αυξάνει το κόστος επεξεργασίας, εφ΄ ετέρου δε είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία.

Η Syracuse Research Corporation ανέπτυξε μια μέθοδο για τη θραύση-ρωγμάτωση των γαιανθράκων στη φυσική τους θέση (in situ), με εμποτισμό τους με φθηνές και εύκολα ανακτήσιμες χημικές ουσίες, η οποία αποδείχθηκε οικονομικότερη από τη μηχανική θραύση, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονη αποδέσμευση των ανόργανων συστατικών των γαιανθράκων (Aldrich, G., 1975, Datta, S., Howard, H. and A., Hanchett, 1976).

Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για υπόγεια εκμετάλλευση και πραγματοποιείται με τη βοήθεια μεγάλων κατακόρυφων γεωτρήσεων. Αφού κονιοποιηθεί ο λιγνίτης με έκχυση του χημικού μέσου σε στρώμα κάτω από την επιφάνεια, μπορεί μετά να μεταφερθεί στην επιφάνεια με ένα αδρανές αέριο ή υγρό, όπως άζωτο ή νερό.

Η χημική κονιοποίηση έγκειται στην ταχεία διείσδυση ορισμένων χημικών ουσιών μικρού μοριακού βάρους, διαμέσου των φυσικών ρωγμών των γαιανθράκων, οι οποίες προκαλούν εκλεκτική θραύση κατά μήκος των διεπιφανειών των φυτοκλάστων και της ανόργανης ύλης εμπλουτίζοντας παράλληλα με αυτό τον τρόπο το υλικό (Μέρκος, Π., 1991 και Παπανικολάου, Κ., 1994). Η διείσδυση αυτή διευκολύνεται από τους πόρους, από τις ανωμαλίες και από τις ασυνέχειες στη δομή των γαιανθράκων.

Επειδή δε, συμβαίνει μηχανική θραύση, η κατανομή των σωματιδίων του κονιοποιημένου γαιάνθρακα εξαρτάται από την εσωτερική δομή του γαιάνθρακα, τη χημική ουσία και τις συνθήκες της διεργασίας (θερμοκρασία, πίεση, χρόνος) (Datta, S., 1977, Ansems A. and K., Bloebaum, 1984).

Σημαντικοί παράγοντες είναι επίσης το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων και η αρχική υγρασία του δείγματος. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, δεν έχει παρατηρηθεί ουσιαστική διαλυτοποίηση της οργανικής ύλης του γαιάνθρακα, αλλά μια αλληλεπίδραση μεταξύ των ανόργανων ουσιών του γαιάνθρακα και του μέσου κονιοποίησης.

Γενικά, οι γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης ανταποκρίνονται πιο εύκολα και πιο γρήγορα στη χημική κονιοποίηση, από ότι οι γαιάνθρακες υψηλού βαθμού ενανθράκωσης (Howard, A. and S., Datta, 1977). Σαν πιο αποτελεσματικές χημικές ουσίες έχουν βρεθεί η υγρή ή αέρια αμμωνία και η μεθανόλη (Howard, A. and S. Datta, 1977, Srivastava, J. and J., Kilbane, 1992, Dryden, C.). Ωστόσο μεταβάλλοντας την πίεση και το χρόνο έκθεσης του γαιάνθρακα στο χημικό μέσο, ο βαθμός και η έκταση της θραύσης μπορεί να ποικίλουν.

Η χημική κονιοποίηση μπορεί να εφαρμοστεί και στην υπόγεια αεριοποίηση των γαιανθράκων, επειδή αυξάνει τη διαπερατότητα των στρωμάτων. Παράλληλα, καταναλώνει λιγότερη ενέργεια από τις συμβατικές διεργασίες, επιβαρύνει λιγότερο το περιβάλλον και προσφέρει τη δυνατότητα αξιοποίησης αποθεμάτων, η εκμετάλλευση των οποίων θεωρείται αντιοικονομική με άλλες μεθόδους.

2.3.2. Προηγούμενες Ερευνητικές Μελέτες

Οι περισσότερες εφαρμογές της χημικής κονιοποίησης έχουν γίνει σε βιτουμενιούχους γαιάνθρακες, χρησιμοποιώντας σα χημικό μέσο υγρή ή αέρια αμμωνία.

Σύμφωνα με μελέτη του Datta, σε μια σειρά από γαιάνθρακες (λιγνίτες έως ανθρακίτες), η χημική κονιοποίηση αποτελεί μια μοναδική μέθοδο κατά την οποία το υλικό επιλεκτικά θραύεται κατά την έκθεσή του σε αμμωνία. Στη μελέτη αυτή εξετάστηκε η συσχέτιση των φυσικών χαρακτηριστικών, όπως η σκληρότητα, ο βαθμός ενανθράκωσης, η υγρασία και ο βαθμός θραύσης (Datta, S., 1977).

Οι Keller και Smith μετά από εργαστηριακές δοκιμές συμπέραναν ότι οι περισσότεροι γαιάνθρακες, που είναι ολοκληρωτικά ξηροί και εκτίθενται σε άνυδρη υγρή αμμωνία, για χρονικό διάστημα πάνω από 1 ή 2 ώρες, αυτόματα θρυμματίζονται σε μικρά σωματίδια. Επίσης μελέτησαν σε βάθος το μηχανισμό διόγκωσής των γαιανθράκων (Keller, V. and D., Smith, 1976).

Αργότερα, οι Howard, Datta και Hanchett ανακάλυψαν πως η χημική κονιοποίηση είναι ικανή να απελευθερώσει περισσότερο ανόργανο θείο από ότι η μηχανική θραύση, για δεδομένο μέγεθός σωματιδίων. Ανάλογη ποσότητα ανόργανου θείου στη μηχανική θραύση θα απαιτούσε υπερβολική μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, με αποτέλεσμα υψηλά κόστη διαχωρισμού και αυξημένα προβλήματα, που συνδέονται με τις μεγάλες ποσότητες λεπτών που παράγονται (Datta, S., Howard, H. and A., Hanchett, 1977).

Όσον αφορά στους γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης, μια μέθοδος χημική κονιοποίησης με ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού τέφρας και αύξηση θερμογόνου δύναμης, αναπτύχθηκε από τον Quingley. Ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα NaOH (0,1 mole) προστέθηκε στο υλικό για να διαλυτοποιηθεί το ανθρακούχο μέρος αφήνοντας ανέπαφη την ανόργανη ύλη. Ο διαλυτοποιημένος λιγνίτης κατακρημνίστηκε με ασβέστιο (Quigley, R., 1992).

Στην Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες πειραματικές δοκιμές χημικής κονιοποίησης των λιγνιτών.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Περιγραφή των Πειραματικών Συσκευών

3.1.1. Συσκευές Θραύσης, Άλεσης και Κοκκομετρικής Ανάλυσης

Η περιγραφή των εργαστηριακών συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας, περιλαμβάνει αναφορά στον τύπο της κάθε συσκευής, τη βασική αρχή λειτουργίας της και τα βασικά χαρακτηριστικά της. Ταυτόχρονα παρατίθενται και οι φωτογραφίες ορισμένων από τις συσκευές αυτές.

<u>Ι. Συσκευή Θραύσης</u>

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη θραύση του λιγνίτη ήταν ένας θραυστήρας σιαγόνων, πρωτογενούς θραύσης, της εταιρείας FRITSCH, τύπου Pulueristette 1. Η μηχανή τροφοδοτείται με τεμάχια μέγιστου μεγέθους 100mm. Τα τεμαχίδια που λαμβάνονται είναι της τάξης μεγέθους 15mm – 2mm. Το εσωτερικό του θραυστήρα είναι κατασκευασμένο από σκληρό κράμα μαγγανιούχου χάλυβα.

Το εσωτερικό τμήμα της συσκευής αποτελείται από δύο επιφάνειες. Η πρώτη είναι ακίνητη, σχεδόν κατακόρυφη ενώ η δεύτερη είναι κινητή και βρίσκεται απέναντι από την πρώτη υπό γωνία. Με την κίνηση της δεύτερης επιφάνειας συνθλίβονται τα τεμάχια που βρίσκονται ανάμεσα τους και οι δε δύο επιφάνειες λειτουργούν σαν ένα είδος σιαγόνων.

Ο θραυστήρας αυτός κατατάσσεται στην κατηγορία Blake απλού βραχίονα. Έχει σταθερό άνοιγμα εισόδου του υλικού και μεταβλητό άνοιγμα εξόδου. Το άνοιγμα στο πάνω μέρος των σιαγόνων - το οποίο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι σταθερό - καθορίζει το μέγεθος των τεμαχίων της τροφοδοσίας, ενώ το άνοιγμα στο κάτω μέρος – το οποίο, είναι μεταβλητό – καθορίζει το μέγεθος των τεμαχιδίων που εξέρχονται από τη συσκευή.

Ο τρόπος θραύσης του υλικού δίδεται συνοπτικά παρακάτω: Το υλικό εισερχόμενο στο θραυστήρα, συλλαμβάνεται από τις σιαγόνες και συνθλίβεται. Τα τεμάχια της θραύσης ελευθερώνονται με το άνοιγμα της σιαγόνας και πέφτουν προς τα κάτω, μέχρι να ξανα-συλληφθούν από τις σιαγόνες που κλείνουν ξανά. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται έως ότου τα τεμαχίδια που θα εξέλθουν από το θραυστήρα να έχουν το επιθυμητό μέγεθος.

ΙΙ. Συσκευή Άλεσης

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την άλεση του υλικού είναι ένας Λειοτριβέας Γαιανθράκων, της εταιρείας RETCH, τύπου ZM1. Αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο τύμπανο, το κέλυφος του οποίου είναι διάτρητο, με οπές στο μέγεθος του προϊόντος που επιθυμούμε και ένα επιμήκη σωλήνα μέσω του οποίου γίνεται η τροφοδοσία του υλικού.

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής είναι η εξής:

Τα χονδρομερή σωματίδια κατευθύνονται μέσω ενός επιμήκη σωλήνα προς το τύμπανο. Κατά την περιστροφή του τυμπάνου, περιστρέφονται ταυτόχρονα και τα σωματίδια με ταχύτητα, οπότε σπάνε σε μικρότερα και ωθούνται διαμέσου των οπών του τυμπάνου.

III. Συσκευή Κοκκομετρικής Ανάλυσης

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων, είναι μια δονούμενη μηχανή κοσκίνησης (Laboratory Sieving Machine) Retsch τύπου 3D. Αποτελείται από μια σειρά προτύπων κοσκίνων ASTM διαμέτρου 20 cm, τα οποία έχουν πλέγματα με ορισμένο άνοιγμα οπής. Τα κόσκινα τοποθετούνται σε στήλη με σειρά ελαττωμένου μεγέθους οπών από πάνω προς τα κάτω. Κάτω από το κόσκινο με το μικρότερο άνοιγμα οπής τοποθετείται ένας συλλέκτης της ίδιας διαμέτρου με τα κόσκινα, στον οποίο συγκεντρώνεται το προϊόν που διέρχεται από το τελευταίο κόσκινο. Η συσκευή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες συχνότητες δόνησης και προκαθορισμένου χρόνου λειτουργίας.

3.1.2. Συσκευή Βαρυτομετρικού Διαχωρισμού

Για το βαρυτομετρικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε μια φυγόκεντρος, τύπου Clandon T52.1, η οποία είναι εξοπλισμένη με swing-out rotor, αυτόματο μετρητή χρόνου και ηλεκτρικό και μηχανικό σύστημα κλειδώματος. Η φυγόκεντρος αυτή δέχεται υποδοχείς των 50ml και μπορεί να αναπτύξει κατά το μέγιστο 14.500 στροφές / min. Ο διαχωρισμός γίνεται με βαρέα υγρά.

3.1.3. Συσκευές Ποιοτικής και Ποσοτικής Ανάλυσης του Δείγματος

Ι. Συσκευές Προσεγγιστικής Ανάλυσης

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της υγρασίας των δειγμάτων είναι ένας προγραμματιζόμενος κλίβανος της εταιρείας KOTTERMAN. Στον κλίβανο αυτό η θερμότητα παράγεται από ένα σωληνοειδή θερμαντήρα, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στο πίσω μέρος της συσκευής. Ένα ισχυρό σύστημα αναρροφά τον αέρα από το μηχανικό συγκρότημα και τον στέλνει ξανά πίσω, με αποτέλεσμα ο αέρας να ανακυκλώνεται από τα πλάγια.

Για τον προσδιορισμό της τέφρας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας προγραμματιζόμενος κλίβανος της εταιρείας NABERTHERM τύπου N11/H με Tmax στους 1280^0C. Ο κλίβανος αυτός λειτουργεί με ανακυκλοφορία του αέρα και θερμοστοιχείο. Θερμαίνεται τόσο από την κορυφή και τη βάση όσο και από τις δύο πλευρές του. Η κατανομή της θερμοκρασίας είναι καλή και η ρύθμισή του γίνεται εύκολα. Ο πυθμένας του κάτω τμήματος του καλύπτεται από καρβίδιο του πυριτίου (SiC).

II. Συσκευές Στοιχειακής Ανάλυσης

Η Στοιχειακή Ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των στοιχείων C, H, N, O και τον προσδιορισμό του συνολικού S.

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων C, H, N χρησιμοποιήθηκε ο Στοιχειακός Αναλυτής CHN 600 τύπου Leco (Carbon, Hydrogen, Nitrogen Determinator). Ο προσδιορισμός των παραπάνω στοιχείων επιτυγχάνεται ως εξής: Μια ζυγισμένη ποσότητα δείγματος καίγεται σε καθαρό οξυγόνο στους 950^0 C. Ως προϊόντα της καύσης λαμβάνονται: CO_2, υδρατμοί, οξείδια αζώτου, στοιχειακό άζωτο και οξείδια θείου. Τα ανεπιθύμητα οξείδια του θείου απομακρύνονται με προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου σε δευτερογενή καύση, οπότε οι υδρατμοί δε σχηματίζουν θειικό οξύ. Τα απομείναντα αέρια προϊόντα της καύσης συγκεντρώνονται σ’ ένα συγκεκριμένο όγκο και αναμιγνύονται καλά.

Για τον προσδιορισμό του αζώτου χρειάζεται μια ποσότητα αέριου δείγματος $10cm^3$. Η ποσότητα αυτή μεταφέρεται με He σ' ένα αντιδραστήριο. Το αντιδραστήριο αυτό αποτελείται από Cu και καταλύτη αζώτου για την απομάκρυνσή του O_2 και τη μετατροπή του NO_x σε N_2, από NaOH για την απομάκρυνση του CO_2 και από υπερχλωρικό μαγνήσιο για την απομάκρυνση του H_2O. Το εναπομείναν στοιχειακό άζωτο, μετριέται με έναν TCC (Thermal Conductivity Cell). Ταυτόχρονα γίνεται και ο προσδιορισμός των C, H από τις ποσότητες του CO_2 και H_2O αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα πολλαπλασιάζονται μ' ένα συντελεστή «K Factor». Η λειτουργικότητα αυτού του συντελεστή είναι να διορθώνει τη βαρομετρική πίεση από διάφορες χημικές επιδράσεις.

Οι μετρήσεις κάποιων standards είναι απαραίτητες.

Με την μέθοδο αυτή εξάγονται τα συνολικά ποσοστά των C, H, N του οργανικού μέρους του δείγματος, καθώς και ο στοιχειακός άνθρακας των ανθρακικών αλάτων, το υδρογόνο της υγρασίας και το ενυδατωμένο νερό των πυριτικών αλάτων.

Για τον προσδιορισμό του συνολικού S χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Leco του Εργαστηρίου Γεωχημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται με αυτή τη συσκευή είναι ακριβής και ταχύτερη από άλλες συμβατικές μεθόδους, ενώ παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης, τουλάχιστον 75 δειγμάτων την ημέρα. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται βρίσκονται σε συμφωνία με τα πρότυπα U.S.G.S. (United States Geological Survey), G.S.C. (Geological Survey of Canada), καθώς και με διάφορα χημικά πρότυπα θείου.

Η συσκευή Leco αποτελείται από:

α) φούρνο Leco (Induction Furnace HF 10).
Είναι ένας επαγωγικός φούρνος με κατάλληλο σύστημα παγίδων για καθαρισμό του οξυγόνου από υγρασία ή ενώσεις θείου.

β) Αυτόματο αναλυτή θείου (Sulfur Titration model 532 – 500).
Είναι μια αυτόματη συσκευή ογκομέτρησης θείου (Leco), στην οποία η ογκομέτρηση γίνεται συνεχώς με τη βοήθεια ηλεκτρονικού κυκλώματος, ενώ το τελικό (ισοδύναμο) σημείο ρυθμίζεται στην αρχή του προσδιορισμού.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

α) Διάλυμα ιωδικού καλίου 0,444 g/lt

β) Διάλυμα αμύλου

γ) Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος

Η Αρχή της Μεθόδου περιγράφεται στην παράγραφο 3.3.3.

III. Συσκευή Χημικής Ανάλυσης Τέφρας

Για τη Χημική Ανάλυση της Τέφρας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή φασματοσκοπίας SRS303 Siemens με ακτίνες Χ φθορισμού (X-ray Fluoresence XRF).

Η συσκευή αποτελείται από:

α) Λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας (X Ray Tube)

β) Φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας (Primary Beam Filter).

γ) Ευθυγραμμιστή (Collimator)

δ) Αναλυτή Κρύσταλλο (Analyser Crystal). Διαχωρίζει την πολυχρωματική ακτινοβολία που προσπίπτει σ' αυτόν σε άλλες ξεχωριστές, ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης σύμφωνα με τον νόμο του Bragg: **n*λ = 2*d*ημθ**.

ε) Ανιχνευτή (Counter)

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής στηρίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα των στοιχείων διεγείρονται από ακτίνες – Χ υψηλής ενέργειας και εκπέμπουν μια δευτερογενή ακτινοβολία ακτινών - Χ, το φάσμα της οποίας μπορεί να αναλυθεί και να μελετηθεί.

IV. Θερμιδόμετρο

Για τον υπολογισμό της Α.Θ.Δ. χρησιμοποιήθηκε το Αυτόματο Θερμιδόμετρο (Leco Automatic Calorimeter) τύπου AC-300, του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στο θερμιδόμετρο υπάρχει ένα δοχείο που περιβάλλεται από νερό και λέγεται βόμβα. Μέσα στη βόμβα τοποθετείται η υπό εξέταση ουσία και στη συνέχεια καίγεται σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και σε υψηλή πίεση (30atm). Το σύστημα είναι ισοθερμικό. Προτού την καύση έχει μετρηθεί η θερμοκρασία του νερού που περιβάλλει τη βόμβα. Η θερμοκρασία του νερού μετριέται μ' ένα ηλεκτρικό θερμόμετρο κάθε 6 λεπτά. Η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του εξωτερικού περιβάλλοντος και του νερού, υπολογίζεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και τα αποτελέσματα διορθώνονται.

Το περιεχόμενο της βόμβας τιτλοδοτείται και προσαρμόζονται τα αποτελέσματα μετά από αυτόματη διόρθωσή τους βάσει της περιεκτικότητας σε άζωτο, θείο και υγρασία.

3.2. Πειραματική Διαδικασία

3.2.1 Δειγματοληψία

Οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε δείγματα λιγνίτη που πάρθηκαν από το κοίτασμα Πτολεμαΐδας και ειδικότερα από το ορυχείο Νοτίου Πεδίου. Η επιλογή του συγκεκριμένου κοιτάσματος έγινε επειδή στο υπόψη πεδίο απαντούν σχετικά καλής ποιότητας λιγνιτικά στρώματα. Από τις χαρτογραφήσεις της ποιότητας των λιγνιτικών στρωμάτων που περιοδικά διενεργεί το συνεργείο ποιοτικού ελέγχου του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας διαπιστώθηκαν τα στρώματα που διαθέτουν την κατάλληλη ποιότητα για τη διενέργεια των δοκιμών με τη μέθοδο της χημικής κονιοποίησης.

Τα συγκεκριμένα δείγματα πάρθηκαν από την 3η λιγνιτική τομή του ορυχείου (ταινιόδρομος 6). Στην τομή αυτή, βάσει ανάλυσης μετώπου, έχουν εντοπιστεί λιγνιτικά στρώματα μεγάλου πάχους 2 – 5 m στην περιοχή της κεφαλής του ταινιόδρομου και με περιεκτικότητα σε τέφρα από 5 – 10% “ως έχει”. Από τα στρώματα με την καλύτερη ποιότητα το συνεργείο ποιοτικού ελέγχου του Λ.Κ.Π.Α. απέσπασε από το μέτωπο τεμάχια λιγνίτη που μακροσκοπικά δεν παρουσίαζε καμία ένστρωση στείρων υλικών (μακροσκοπικά καθαρός λιγνίτης).

Η ποσότητα που πάρθηκε από τα μέτωπα ήταν 30kg και από αυτήν πάρθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα με τη μέθοδο του κώνου και της τεταρτοδιαίρεσης.

3.2.2 Μακροσκοπική Ανάλυση της Δομής του Λιγνίτη

Η μακροσκοπική παρατήρηση της δομής των δειγμάτων του λιγνίτη που εξετάστηκαν σ' αυτή την εργασία, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο λιγνίτης αποτελείται από δυο κύρια συστατικά. Το πρώτο από αυτά έχει χρώμα καφέ ως μαύρο, ομοιόμορφη υφή με σχεδόν στιλπνή επιφάνεια ενώ η άμεση ανάλυση έδειξε ότι εμφανίζει μικρή περιεκτικότητα σε τέφρα. Υπερτερεί σαφώς σε ποσότητα του δεύτερου συστατικού. Το δεύτερο έχει χρώμα τεφρό, ανομοιογενή και κοκκώδη υφή, ενώ εμφανίζει μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα.

Τα δύο αυτά συστατικά της δομής του λιγνίτη μπορεί να εμφανίζονται στην μάζα του με διαφορετικούς τρόπους. Είτε υπό μορφή στρωμάτων, μεταβαλλόμενου πάχους και σύστασης που εναλλάσσονται συνήθως ακανόνιστα μεταξύ τους, είτε υπό μορφή φλεβιδίων του ενός συστατικού μέσα στο άλλο, είτε υπό μορφή λεπτής διασποράς του ενός συστατικού, "τεφρού", μέσα στο άλλο. Το τεφρό συστατικό φαίνεται να λειτουργεί ως συνδετικό υλικό για τα στρώματα του στιλπνού συστατικού.

Η σύσταση του τεφρού υλικού μπορεί να είναι είτε αμμώδης, είτε ασβεστοαργιλική, είτε πλούσια σε οστρακοειδή, είτε συνδυασμός των παραπάνω.

3.2.3 Φυσικές Ιδιότητες του Δείγματος

Το δείγμα σε φυσική κατάσταση είχε χρώμα φαιομέλανο, με διάφορα είδη οστρακοειδών σε όλη την έκταση της μάζας του, ήταν πορώδες, με σχετικά υψηλή υγρασία και τέφρα "επί ξηρού".

Η διαπίστωση της υψηλής περιεχόμενης υγρασίας ήταν δυνατό να γίνει τόσο οπτικά, όσο και με την αίσθηση της αφής.

Με ξήρανση το δείγμα σκούραινε, ρωγματωνόνταν και τελικά έσπαζε.

Η αρχική κοκκομετρία του δείγματος ήταν – 45 +37.5mm.

3.3 Φάσεις της Πειραματικής Διαδικασίας

Οι φάσεις που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας είναι οι εξής:

Α) Λήψη αρχικού αντιπροσωπευτικού δείγματος

Β) Χημική κονιοποίηση δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση

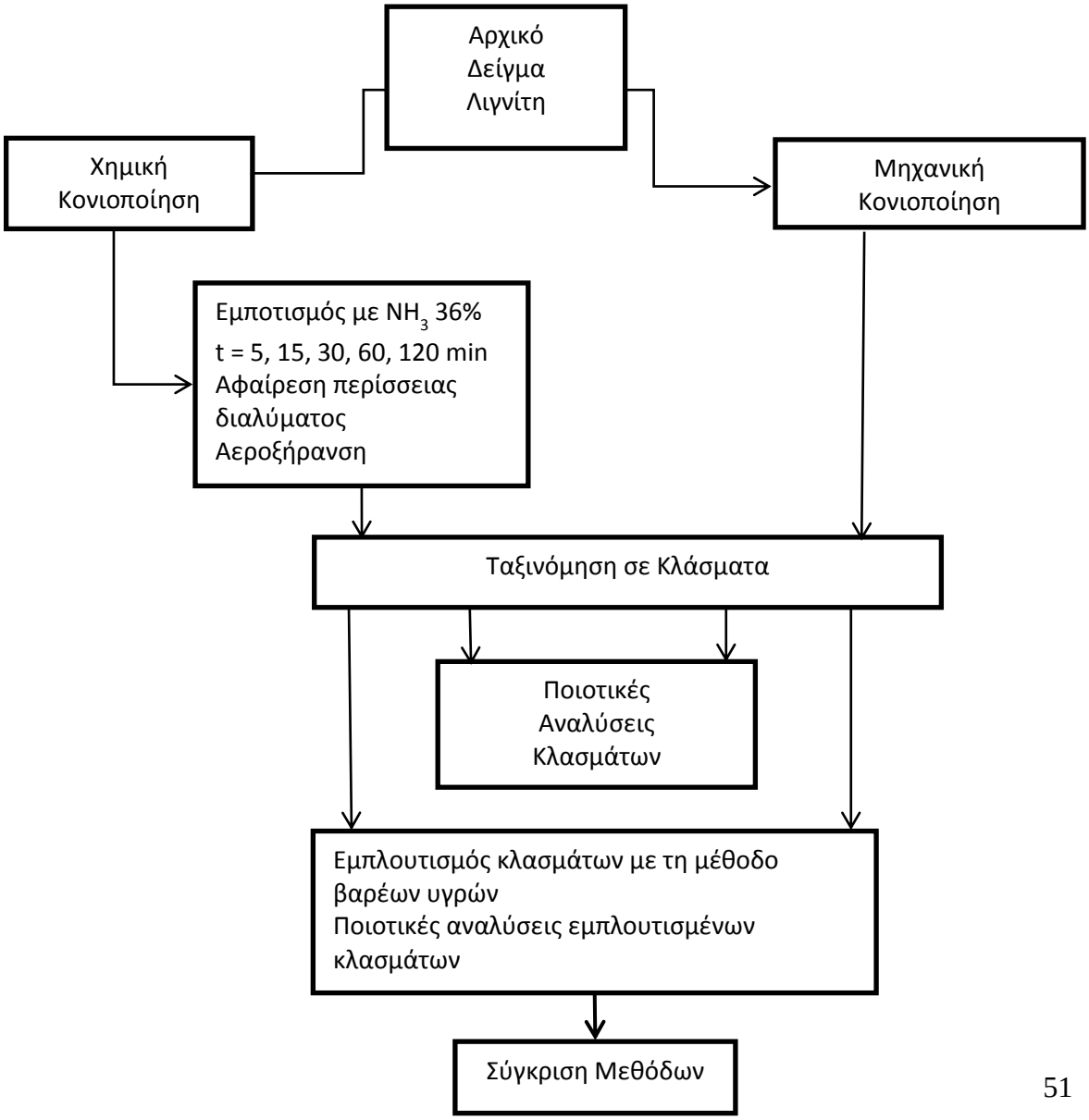
Γ) Μηχανική κονιοποίηση δείγματος και κοκκομετρική ανάλυση

Δ) Εμπλουτισμός κοκκομετρικών κλασμάτων με βαρέα υγρά

Ε) Ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις των κοκκομετρικών και βαρυτομετρικών κλασμάτων.

Η όλη πειραματική διαδικασία φαίνεται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα 3.1:

Σχήμα 3.1. Πειραματική διαδικασία



3.3.1. Λήψη Αντιπροσωπευτικού Δείγματος

Η λήψη των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων τόσο του αρχικού όσο και των κλασμάτων (για τις αναλύσεις) έγινε με τη μέθοδο του κώνου και της τεταρτοδιαίρεσης.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε μια εντελώς καθαρή επιφάνεια και ομογενοποιήθηκε με πολλαπλό ανακάτεμα των τεμαχίων ή κόκκων του. Όσο πιο λεπτόκοκκο ήταν το δείγμα, τόσο περισσότερο έπρεπε να ανακατευθούν οι κόκκοι του.

Στη συνέχεια διαμορφώθηκε η μάζα του δείγματος, πρώτα σε μορφή κώνου και μετά σε μορφή κόλουρου κώνου. Εν συνεχεία, το δείγμα τεταρτοδιαιρέθηκε. Τα δύο απέναντι μεταξύ τους τεταρτημόρια παρέμειναν για επανάληψη της διαδικασίας, ενώ τα άλλα δύο απερρίφθησαν. Η τεταρτοδιαίρεση επαναλήφθηκε τόσες φόρες έως ότου απέμεινε η ποσότητα που ήταν απαραίτητη για τις προβλεπόμενες αναλύσεις, πάντοτε όμως με τον περιορισμό του μέγιστου τεμαχίου.

3.3.2. Χημική Κονιοποίηση Δείγματος και Κοκκομετρική Ανάλυση

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη χημική κονιοποίηση του δείγματος ήταν η εξής:

Το αρχικό δείγμα του λιγνίτη ήταν σε τεμάχια μεγέθους μεγαλύτερου από 37.5mm και μικρότερου από 45mm. Τα τεμάχια του δείγματος τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία με τέτοιο τρόπο ώστε 500gr δείγματος να υπάρχουν σε κάθε δοχείο. Εν συνεχεία, προστίθετο σε κάθε δοχείο διάλυμα αμμωνίας NH_3 36% έτσι ώστε να υπερκαλύπτει το μέγιστο τεμάχιο δείγματος. Οι χρόνοι παραμονής της αμμωνίας που επιλέχθηκαν για το κάθε δοχείο ήταν 5 min, 15 min, 30 min, 60 min και 120 min. Μετά το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου, το διάλυμα αμμωνίας αφαιρείτο με στράγγιση και τα δείγματα αφήνονταν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για δύο – τρείς μέρες. Εν συνεχεία, ήταν έτοιμα για την κοκκομετρική ανάλυση.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τόσες φορές έως ότου η ποσότητα που ανακτήθηκε για κάθε κλάσμα, μετά το πέρας της κοκκομετρικής ανάλυσης, ήταν η ενδεδειγμένη για τις προβλεπόμενες αναλύσεις.

Η κοκκομετρική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο της κοσκίνησης. Η κοσκίνηση είναι η απλούστερη και πιο εύχρηστη μέθοδος κοκκομετρικής ανάλυσης. Χρησιμοποιήθηκε μια σειρά προτύπων κοσκίνων ASTM 16mm, 8mm, 4mm, 2mm, 1mm, 500μm, 250μm, 150μm. Τα κόσκινα τοποθετήθηκαν σε στήλη με σειρά ελαττωμένου μεγέθους οπών από πάνω προς τα κάτω. Κάτω από το κόσκινο με το μικρότερο άνοιγμα οπής τοποθετήθηκε ένας συλλέκτης στον οποίο συγκεντρώθηκε το υλικό που πέρασε το τελευταίο κόσκινο.

Δείγμα βάρους 200gr περίπου τοποθετήθηκε στο πρώτο κόσκινο.

Ο διαχωρισμός του δείγματος σε διάφορα κλάσματα επιτεύχθηκε με εφαρμογή μηχανικής παλινδρομικής κίνησης στη δονούμενη μηχανή κοσκίνησης του εργαστηρίου εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης για 1 ώρα περίπου. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου, ζυγίστηκαν τα σωματίδια που συγκρατήθηκαν σε κάθε κόσκινο και εκφράστηκαν σαν κλάσματα μάζας (%) του συνολικού δείγματος.

3.3.3. Μηχανική Κονιοποίηση Δείγματος και Κοκκομετρική Ανάλυση

Κατά τη μηχανική κονιοποίηση ορισμένη ποσότητα δείγματος 45 – 37.5mm θραύτηκε στο θραυστήρα σιαγόνων του εργαστηρίου εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Εν συνεχεία, ακολούθησε κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος, σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

3.3.4. Εμπλουτισμός Κοκκομετρικών Κλασμάτων με Βαρέα Υγρά

Ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε για να προσδιορισθούν οι σχετικές ποσότητες των οργανικών και ανόργανων συστατικών του λιγνίτη στα κοκκομετρικά κλάσματα των μηχανικά και χημικά κονιοποιημένων δειγμάτων. Σαν βαρύ υγρό χρησιμοποιήθηκε τετραχλωράνθρακας (carbon tetrachloride) ειδικού βάρους 1,6.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Περίπου 2.5gr υλικού τοποθετήθηκαν στον κάθε υποδοχέα της φυγοκέντρου. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας πληρώθηκε με το βαρύ υγρό μέχρι 2cm περίπου κάτω από την κορυφή του και το μίγμα αναδεύτηκε με τη βοήθεια μιας σπάτουλας. Κατόπιν, οι υποδοχείς τοποθετήθηκαν στην φυγόκεντρο έτσι ώστε ανά δύο αντιδιαμετρικά να ζυγίζουν το ίδιο βάρος. Η συσκευή φυγοκέντρησης τέθηκε σε λειτουργία με ταχύτητα 2500 στροφές το λεπτό για 20 λεπτά. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου, τα επιπλέοντα σωματίδια συλλέχθηκαν από τον κάθε υποδοχέα με τη βοήθεια μιας σπάτουλας.

Τα ενδιάμεσα σωματίδια και το υγρό αφαιρέθηκαν με τη βοήθεια μιας πιπέτας, με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγεται κάθε μετακίνηση των καταβυθισθέντων σωματιδίων. Εν συνεχεία, οι υποδοχείς ξαναγεμίσθηκαν με νέο διάλυμα τετραχλωράνθρακα και η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε για ακόμα 2 φορές.

Τα επιπλέοντα και τα καταβυθισθέντα σωματίδια φιλτραρίστηκαν σε φίλτρο κενού, ξεπλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράθηκαν στο ξηραντήριο.

3.3.5. Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις των Κοκκομετρικών Κλασμάτων

<u>Ι. Προσεγγιστική Ανάλυση: Προσδιορισμός Υγρασίας, Προσδιορισμός Τέφρας, Προσδιορισμός καύσιμης Ύλης</u>

<u>Α) Προσδιορισμός Υγρασίας</u>

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας τόσο του αρχικού δείγματος όσο και των κλασμάτων, η διαδικασία που ακολουθήθηκε βασίστηκε στον προσδιορισμό της απώλειας βάρους των δειγμάτων, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, χρόνου και βάρους δείγματος. Στη συγκεκριμένη μεθοδολογία το μέγεθος των τεμαχιδίων του δείγματος απαιτείτο να είναι μικρότερο των 250μm.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Ζυγίστηκαν 10gr δείγματος και τοποθετήθηκαν σε μια κάψα γνωστού βάρους. Κατόπιν θερμάνθηκαν στους 105^0 C για 1 ώρα. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου, το δείγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίστηκε. Η υγρασία υπολογίστηκε ως εξής:

ΥΓΡΑΣΙΑ (%) = {[Δ – (δ-κ)] / Δ}* 100

όπου,

Δ = βάρος δείγματος πριν τη θέρμανση (περίπου 10g)
δ = βάρος κάψας και υλικού μετά τη θέρμανση (g)
κ = βάρος κάψας (g)

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υγρασίας εκφράστηκαν σαν το μέσο όρο δύο μετρήσεων.

Β) Προσδιορισμός Τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας έγινε υπολογίζοντας το βάρος του υπολείμματος που παραμένει μετά την καύση του άνθρακα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, βάρος δείγματος, θερμοκρασίας, χρόνου και πίεσης (1atm).

Η μεθοδολογία είναι η εξής:

1 g δείγματος κοκκομετρίας < 250mm ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε μία κάψα γνωστού βάρους. Το δείγμα θερμάνθηκε σταδιακά, στο φούρνο, μέχρι στους 780^0 C με ρυθμό θέρμανσης 12^0 C/min και παρέμεινε σ' αυτή τη θερμοκρασία για 1 hr. Μετά το πέρας της καύσης το δείγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίστηκε.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού της τέφρας χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

ΤΕΦΡΑ (%) = [(δ-κ) / Δ] * 100

όπου,

Δ = βάρος δείγματος πριν την καύση (περίπου 1g)
δ = βάρος κάψας και δείγματος μετά την καύση (g)
κ = βάρος κάψας (g)

Τα αποτελέσματα, όπως και για τον προσδιορισμό της υγρασίας, εκφράστηκαν σαν το μέσο όρο δύο μετρήσεων.

Γ) Προσδιορισμός Καύσιμης Ύλης

Η καύσιμη ύλη (το άθροισμα των πτητικών και του μόνιμου άνθρακα) υπολογίστηκε ως εξής:

ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ (%) = 100 – ΥΓΡΑΣΙΑ (%) – ΤΕΦΡΑ "ΩΣ ΕΧΕΙ" (%)

II. Στοιχειακή Ανάλυση: Προσδιορισμός C H N O, Προσδιορισμός S

Α) Προσδιορισμός C, H, N

Ο τρόπος προσδιορισμού των συνολικών ποσοστών C, H, N αναπτύχθηκε στο υποκεφάλαιο 3.1.3.

Τα αποτελέσματα αναγράφονται σε ποσοστά βάρους, στον εκτυπωτή της συσκευής.

Β) Προσδιορισμός S

Για τον προσδιορισμό του θείου, έγινε στην αρχή καύση του δείγματος σε επαγωγικό φούρνο και ακολούθησε ιωδομετρική ογκομέτρηση του διοξειδίου του θείου που παράγεται κατά την καύση.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στη διάρκεια της καύσης είναι:

$2S + 3\,O_2 \rightarrow 2SO_3$
$2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$ (Υψηλή θερμοκρασία)

$S + O_2 \rightarrow SO_2$ (Υψηλή θερμοκρασία)

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την ογκομέτρηση είναι:

$KIO_3 + 5KI + 6HCl \rightarrow 6KCl + 3I_2 + 3H_2O$
$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$
I_2 + άμυλο → μπλε χρώμα

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο καύσης (ελεύθερο θείου) και αφού σκεπάστηκε με το ειδικό κάλυμμα, κάηκε με ρεύμα οξυγόνου στον επαγωγικό φούρνο. Στο δείγμα προστέθηκε 1gr Fe (ελεύθερο θείου) σαν επιταχυντής καύσης και 1gr Sn (ελεύθερο θείου) σαν συλλίπασμα.

Μέσα σ' ένα λεπτό η θερμοκρασία του δείγματος ανέβηκε στους 2.000^0 C οπότε το θείο μετατράπηκε σε διοξείδιο του θείου, το οποίο ογκομετρήθηκε αμέσως, και αυτόματα, παρουσία αμύλου, με το διάλυμα KI-KIO_3.

Η προχοϊδα που χρησιμοποιήθηκε ήταν βαθμολογημένη σε περιεκτικότητα (%) σε S και είχε κλίμακα από 0,000 – 0,200% S.

Η περιεκτικότητα σε θείο υπολογίστηκε από τη σχέση:

(%) S = (ένδειξη προχοϊδας) * [1,000 / (βάρος δείγματος)]

Η τιμή που αντιστοιχεί στον τυφλό προσδιορισμό αφαιρέθηκε (αν υπήρξε).

<u>Γ) Προσδιορισμός Ο</u>

Το οξυγόνο προσδιορίσθηκε από τη σχέση:

(%) O = 100 – [ΤΕΦΡΑ (%) + C (%) + H (%) + N (%) + S (%)]

III. Χημική Ανάλυση Τέφρας

Η χημική ανάλυση της τέφρας έγινε μετά από ανάλυση του χαρακτηριστικού φάσματος που εκπέμπουν τα στοιχεία της όταν αποκτούν ενέργεια. Μετά τη δημιουργία της τέφρας, υλικό βάρους 5g με 0,5g ρητίνης, πιέστηκε μέσα σε ειδική μήτρα, με πίεση ≈ 150 atm.

Στη συνέχεια, περιβλήθηκε από βορικό οξύ και έτσι δημιουργήθηκε ένα ανθεκτικό δισκίο με λεία επιφάνεια (ταμπλέτα). Οι ταμπλέτες τοποθετήθηκαν σε ειδικές θήκες της συσκευής, όπου τους προσδόθηκε ενέργεια και αναλύθηκε ηλεκτρονικά το εκπεμπόμενο φάσμα των στοιχείων που περιείχε η τέφρα.

Επιτυγχάνεται, με αυτό τον τρόπο, ποιοτική και ποσοτική ερμηνεία των αποτελεσμάτων με μεγάλη ακρίβεια και ταχύτητα μέτρησης, πολύ μεγάλη ευελιξία, υψηλή επαναληψιμότητα και δυνατότητα πλήρους αυτοματοποίησης τόσο της λειτουργίας, όσο και της καταγραφής και επεξεργασίας των δεδομένων.

IV. Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Για τον προσδιορισμό της Α.Θ.Δ. ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Περίπου 1g από το δείγμα ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε στη βόμβα του θερμιδόμετρου. Η ουσία κάηκε σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και σε υψηλή πίεση (440atm). Η Θερμιδογόνος Δύναμη του δείγματος προσδιορίστηκε από την αλλαγή της θερμοκρασίας του νερού. Όμως η μέτρηση που δίνει το θερμιδόμετρο αναφέρεται στην Α.Θ.Δ. "επί ξηρού". Για να υπολογισθεί η Κ.Θ.Δ. ως έχει χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

Ηκλ = [Ηοξ – 5,85 * 9 * (100 – Ad) * 0,05] * (100 – Ολ)} / 100 – 5.85 * Ολ

όπου,

Ηκλ = Κ.Θ.Δ. "ως έχει"
Ηοξ = Α.Θ.Δ. "επί ξηρού"
Ad = Τέφρα "επί ξηρού" %
Ολ = Ολική υγρασία "ως έχει"

Ο συντελεστής 0,85 αντιστοιχεί στη λανθάνουσα θερμοκρασία υγροποίησης των υδρατμών, ο συντελεστής 9 στην αναλογία βάρους του υδρογόνου στο μόριο του νερού και ο συντελεστής 0,05 στην παραδοχή ότι το υδρογόνο αποτελεί το 5% του καυσίμου "επί ξηρού".

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1. Άμεση Ποιοτική Ανάλυση του Αρχικού Δείγματος

Προσεγγιστική – Στοιχειακή Ανάλυση Αρχικού Δείγματος

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης του αρχικού δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικού δείγματος λιγνίτη

Λιγνίτης Ν. Πεδίου										
	Υγρασία %	**Τέφρα %**	**Καύσιμη ύλη %**	**Cολ %**	**Hολ %**	**Oολ* %**	**Nολ %**	**Sολ %**	**Α.Θ.Δ. (kcal/kg)**	**Κ.Θ.Δ. (kcal/kg)**
Επί ξηρού		10,71	89,29	61,24	7,39	18,46	1,15	0,95	5.368,58	
Ως έχει	26,80	7,84	65,36							3.631,96

*Ελεύθερο τέφρας

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, με βάσει τα ποσοστά τέφρας και καύσιμης ύλης του αρχικού δείγματος, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για πολύ καλής ποιότητας δείγμα λιγνίτη. Η τιμή της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης (Α.Θ.Δ.) είναι 5.368,58 kcal/kg.

4.2. Χημική Κονιοποίηση του Λιγνίτη με Διάλυμα Αμμωνίας

4.2.1. Κατανομή Σωματιδίων και Τέφρας – Σύγκριση με Μηχανική Κονιοποίηση

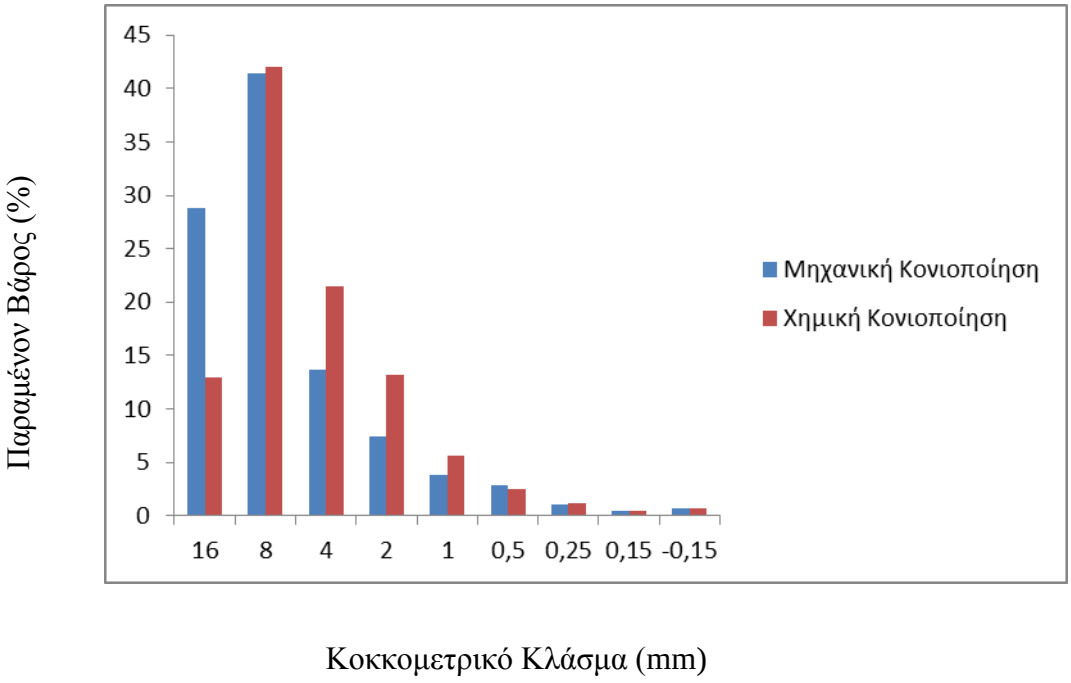
Ι. Κοκκομετρική Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της κατανομής των μεγεθών των σωματιδίων, κατά τη χημική κονιοποίηση του λιγνίτη με υγρή αμμωνία 36% σε διάφορους χρόνους έκθεσης (5, 15, 30, 60 και 120min), συγκρινόμενα με αυτά της μηχανικής κονιοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2. Κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων κατά τη χημική και μηχανική κονιοποίηση

	Παραμένον Βάρος (%)								
Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	**37 + 16**	**-16 + 8**	**-8 + 4**	**-4 + 2**	**-2 + 1**	**-1 + 0,5**	**-0,5 + 0,25**	**-0,25 + 0,15**	**-0,15..**
Μηχανική Κονιοποίηση	28,79	41,42	13,61	7,37	3,77	2,83	1,08	0,44	0,69
Χημική Κονιοποίηση Χρόνος Εμποτισμού (min)									
5	23,61	40,28	16,17	9,73	5,15	2,27	1,29	0,54	0,96
15	18,11	41,64	19,55	11,44	4,50	2,31	1,19	0,52	0,74
30	15,26	41,73	22,48	11,38	4,43	2,20	1,13	0,53	0,86
60	14,03	43,19	21,49	11,65	4,29	2,55	1,32	0,58	0,90
120	12,89	42,00	21,45	13,18	5,62	2,49	1,12	0,51	0,74

Είναι φανερό από τον Πίνακα 4.2 ότι ο βαθμός θραύσης αυξήθηκε αυξανομένου του χρόνου εμποτισμού του λιγνίτη με την χημική ουσία, ενώ μετά από δύο ώρες παρατηρήθηκε μια σταθερή κατάσταση. Η χημική κονιοποίηση μείωσε το ποσοστό του χονδρόκοκκου κλάσματος (+16mm) κατά 55% περίπου σε σχέση με την μηχανική κονιοποίηση, που είχε σαν επακόλουθο την αύξηση του ποσοστού του μεσαίου κλάσματος (-16+1mm), χωρίς παράλληλη αύξηση του ποσοστού των πολύ μικρών σωματιδίων (-1mm). Αυτή η μείωση του ποσοστού της σκόνης που παράγεται κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου, αποτελεί ένα σπουδαίο οικονομικό παράγοντα και διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό τον χειρισμό, την μεταφορά και την αποθήκευση του υλικού. Το σημαντικό αυτό αποτέλεσμα είναι περισσότερο εμφανές από το Διάγραμμα 4.1, το οποίο συγκρίνει την κατανομή των σωματιδίων του δείγματος, μετά από χημική κονιοποίηση διάρκειας δύο ωρών, με αυτή της μηχανικής κονιοποίησης.



Διάγραμμα 4.1. Κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων κατά τη χημική και μηχανική κονιοποίηση του λιγνίτη

ΙΙ. Προσεγγιστική Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης της χημικής κονιοποίησης του λιγνίτη με αμμωνία, σε διάφορους χρόνους έκθεσης, συγκρινόμενα με αυτά της μηχανικής κονιοποίησης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3:

Πίνακας 4.3. Προσεγγιστική ανάλυση λιγνίτη, αρχικού μεγέθους (-45 +37,5mm) μετά από μηχανική και χημική κονιοποίηση με αμμωνία για διάφορους χρόνους έκθεσης (επί ξηρού)

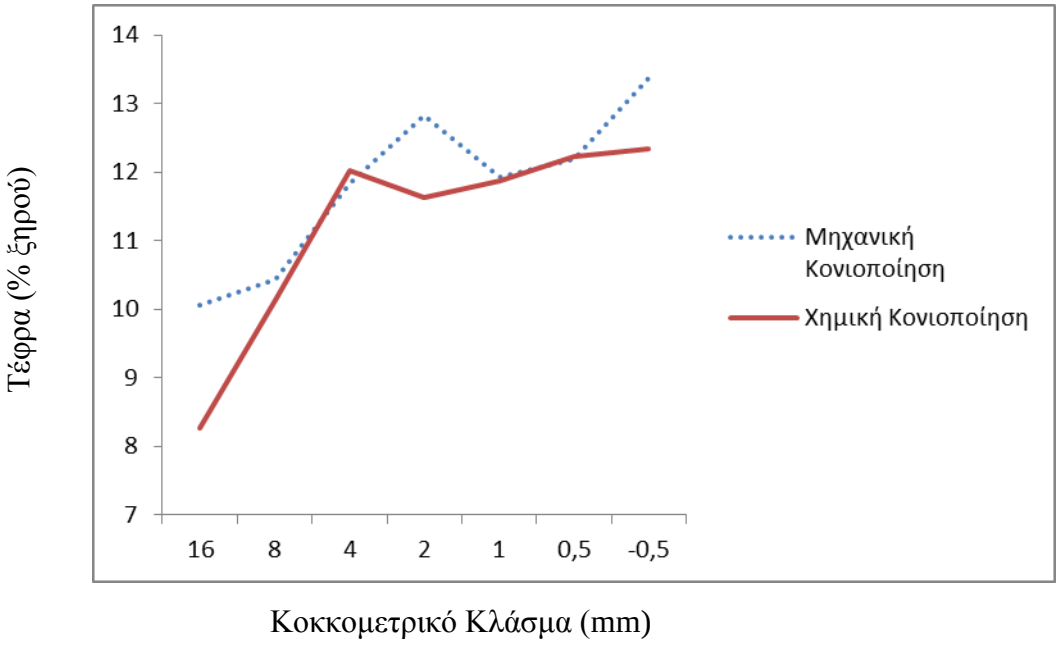
	Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Παραμένον Βάρος (%)	Αθροιστικό Παραμένον Βάρος (%)	Υγρασία (%)	Καύσιμη Ύλη (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	Αθροιστική Παραμένουσα Τέφρα (%)	Μείωση Τέφρας (%)	Κατανομή Τέφρας (%)	Κατανομή Τέφρας ανά Παραμένον Βάρος
Μηχανική Κονιοποίηση										
	+ 16	28,79	28,79	33,20	56,74	10,06	10,06	-6,07	26,63	0,93
	- 16 + 8	41,42	70,21	23,69	65,88	10,43	10,27	-2,61	39,82	0,96
	- 8 + 4	13,61	83,82	25,38	62,78	11,84	10,52	10,55	14,84	1,09
	- 4 + 2	7,37	91,19	24,13	63,04	12,83	10,71	19,79	8,76	1,19
	- 2 + 1	3,77	94,96	29,03	59,04	11,93	10,76	11,39	4,15	1,10
	- 1 + 0,5	2,83	97,79	25,89	61,92	12,19	10,80	13,82	3,13	1,10
	- 0,5	2,21		22,70	63,93	13,37		24,83	2,67	1,21
Σύνολο		100,00							100,00	
Χημική Κονιοποίηση										
	+ 16	23,61	23,61	18,00	71,82	10,18	10,18	-4,95	22,22	0,94
	- 16 + 8	40,28	63,89	19,30	69,10	11,60	11,06	8,31	43,24	1,07
	- 8 + 4	16,17	80,06	18,30	71,95	9,75	10,79	-8,96	14,54	0,89
5 min	- 4 + 2	9,73	89,79	18,80	70,38	10,82	10,79	1,03	9,73	0,99
	- 2 + 1	5,15	94,94	18,70	70,56	10,74	10,79	0,28	5,09	0,98
	- 1 + 0,5	2,27	97,21	18,70	70,26	11,04	10,79	3,08	2,31	1,02
	- 0,5	2,79		18,10	70,56	11,34		5,88	2,87	1,03
Σύνολο		100,00							100,00	
	+ 16	18,11	18,11	17,90	73,43	8,67	8,67	-19,05	16,83	0,93
	- 16 + 8	41,64	59,75	18,50	72,66	8,84	8,78	-17,46	39,44	0,94
	- 8 + 4	19,55	79,30	18,60	71,35	10,05	9,09	-6,16	21,01	1,07
15 min	- 4 + 2	11,44	90,74	18,90	71,07	10,03	9,21	-6,35	12,33	1,07
	- 2 + 1	4,50	95,24	18,80	71,08	10,12	9,25	-5,51	4,82	1,07
	- 1 + 0,5	2,31	97,55	18,50	71,64	9,86	9,27	-7,93	2,46	1,06

	Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Παραμένον Βάρος (%)	Αθροιστικό Παραμένον Βάρος (%)	Υγρασία (%)	Καύσιμη Ύλη (%)	Τέφρα Επί ξηρού (%)	Αθροιστική Παραμένουσα Τέφρα (%)	Μείωση Τέφρας (%)	Κατανομή Τέφρας (%)	Κατανομή Τέφρας ανά Παραμένον Βάρος
	- 0,5	2,45		17,80	70,11	12,09		12,88	3,11	1,26
Σύνολο		100,00							100,00	
	+ 16	15,26	15,26	19,10	71,89	9,01	9,01	-15,87	12,74	0,83
	- 16 + 8	41,73	56,99	18,10	72,37	9,53	9,37	-11,02	36,93	0,88
	- 8 + 4	22,48	79,47	18,40	68,12	13,48	10,53	25,86	28,19	1,25
30 min	- 4 + 2	11,38	90,85	17,70	70,99	11,31	10,63	5,60	12,00	1,05
	- 2 + 1	4,43	95,28	18,80	69,25	11,95	10,69	11,58	4,93	1,11
	- 1 + 0,5	2,20	97,48	18,40	70,43	11,17	10,71	4,29	2,33	1,06
	- 0,5	2,52		18,20	69,53	12,27		14,56	2,88	1,14
Σύνολο		100,00							100,00	
	+ 16	14,03	14,03	18,70	71,95	9,35	9,35	-12,69	12,13	0,86
	- 16 + 8	43,19	57,22	18,60	71,51	9,89	9,75	-7,66	39,54	0,91
	- 8 + 4	21,49	78,71	18,20	69,06	12,74	10,56	18,95	25,27	1,17
60 min	- 4 + 2	11,65	90,36	18,00	70,51	11,49	10,68	7,28	12,41	1,06
	- 2 + 1	4,29	94,65	18,00	70,39	11,61	10,71	8,40	4,54	1,06
	- 1 + 0,5	2,55	97,20	18,20	69,81	11,99	10,75	11,95	2,87	1,12
	- 0,5	2,80		17,30	70,36	12,34		15,22	3,24	1,16
Σύνολο		100,00							100,00	
	+ 16	12,89	12,89	17,20	74,53	8,27	8,27	-22,78	9,93	0,77
	- 16 + 8	42,00	54,89	18,20	71,67	10,13	9,67	-5,41	39,83	0,95
	- 8 + 4	21,45	76,34	17,70	70,28	12,02	10,32	12,23	24,09	1,12
120 min	- 4 + 2	13,18	89,52	17,20	71,17	11,63	10,51	8,59	14,34	1,09
	- 2 + 1	5,62	95,14	18,40	69,73	11,87	10,59	10,83	6,28	1,12
	- 1 + 0,5	2,49	97,63	17,80	69,97	12,23	10,63	14,19	2,81	1,13
	- 0,5	2,37		17,10	70,56	12,34		15,22	2,72	1,14
Σύνολο		100,00							100,00	

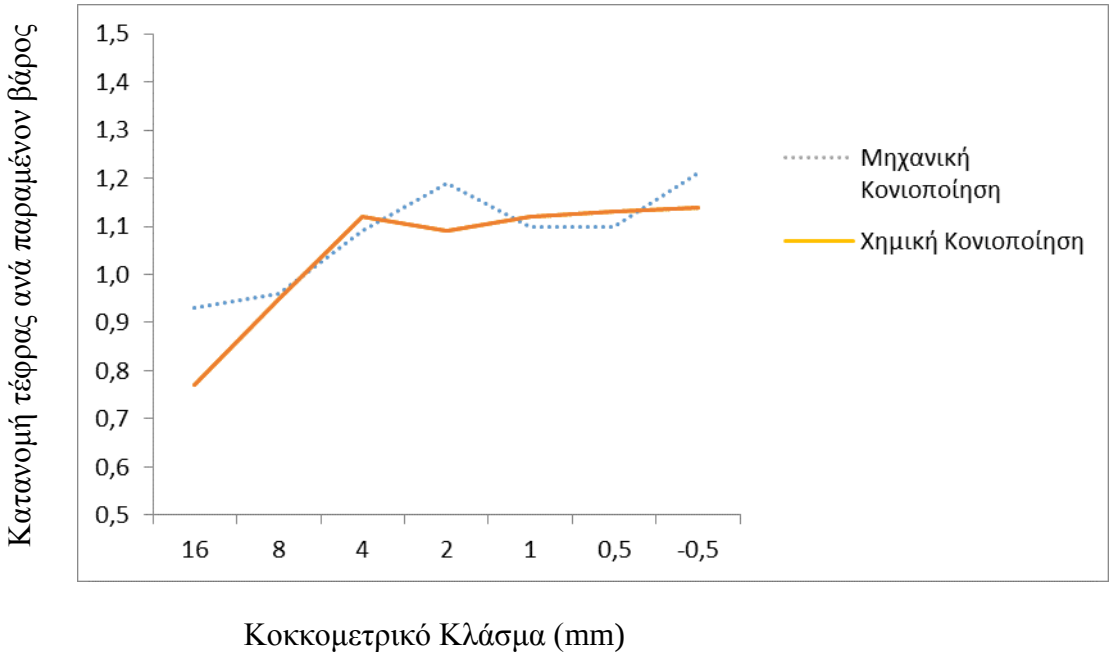
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την προσεγγιστική ανάλυση λιγνίτη μετά από μηχανική και χημική κονιοποίηση με αμμωνία για χρόνο έκθεσης 120 min (επί ξηρού) συμπεραίνεται ότι:

Τα κλασματικά ποσοστά της τέφρας και της υγρασίας επί ξηρού, όπως φαίνεται, έχουν μεταξύ τους αντιστρόφως ανάλογη σχέση. Όπως ήταν αναμενόμενο, η επιφανειακή υγρασία μειώθηκε με τη θραύση του δείγματος αλλά επίσης μειώθηκε και με τη δημιουργία στείρου υλικού που παρουσιάζει μικρά υγρασία.

Στο λιγνίτη, μετά από έκθεση σε αμμωνία, η τέφρα επί ξηρού παρουσιάζει σαφή αύξηση από τα μεγαλύτερα προς τα μικρότερα κλάσματα. Η αύξηση αυτή στα μικρότερα κλάσματα αντικατοπτρίζει την αποδέσμευση του ενδογενές στείρου υλικού, που δεν είναι οργανικά δεσμευμένο, αλλά βρίσκεται διασκορπισμένο στην μάζα του λιγνίτη υπό μορφή μικροσκοπικών κόκκων. Γενικά οι δύο μέθοδοι παρουσιάζονται ισοδύναμες όσον αφορά στη μείωση της τέφρας του αρχικού δείγματος του λιγνίτη. Για συγκρίσιμο μέγεθος σωματιδίων, η χημική κονιοποίηση βελτίωσε το διαχωρισμό μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης ύλης του λιγνίτη. Η μέγιστη αποδέσμευση παρατηρήθηκε στο χονδρόκοκκο κλάσμα +16mm (μείωση της τέφρας κατά 25% περίπου). Τα Διαγράμματα 4.2 και 4.3 που ακολουθούν επιβεβαιώνουν τα παραπάνω.



Διάγραμμα 4.2. Σύγκριση της περιεκτικότητας σε τέφρα των κλασμάτων, μετά από μηχανική και χημική κονιοποίηση του λιγνίτη για χρόνο έκθεσης 120min (επί ξηρού).



Διάγραμμα 4.3. Κατανομή τέφρας ανά παραμένον βάρος των κλασμάτων της μηχανικής και χημικής κονιοποίησης του λιγνίτη για χρόνο έκθεσης 120min (επί ξηρού).

ΙΙΙ. Στοιχειακή Ανάλυση

Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει την στοιχειακή ανάλυση της μηχανικής κονιοποίησης και της χημικής κονιοποίησης του λιγνίτη με αμμωνία σε χρόνο έκθεσης 120min (επί ξηρού).

Πίνακας 4.4. Στοιχειακή ανάλυση λιγνίτη μετά από μηχανική και χημική κονιοποίηση με αμμωνία για χρόνο έκθεσης 120min (επί ξηρού).

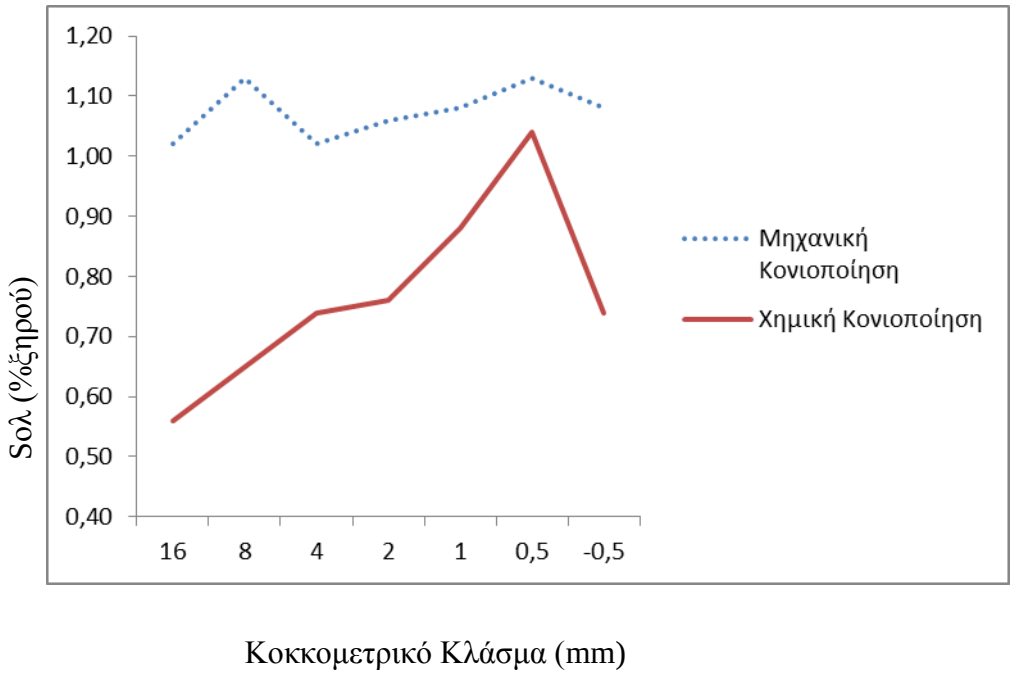
	Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Παραμένον Βάρος (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	C (%)	H (%)	O* (%)	N (%)	S (%)	ΑΘΔ (kcal/kg)	ΚΘΔ (kcal/kg)
Μηχανική Κονιοποίηση										
	+ 16	28,79	10,06	62,06	7,47	17,33	2,06	1,02	5.480,20	3.308,40
	- 16 + 8	41,42	10,43	60,15	6,85	19,57	1,87	1,13	5.446,90	3.838,00
	- 8 + 4	13,61	11,84	58,99	7,37	18,97	1,81	1,02	5.323,50	3.650,80
	- 4 + 2	7,37	12,83	56,89	7,05	20,35	1,82	1,06	5.208,60	3.636,50
	- 2 + 1	3,77	11,93	58,13	7,33	19,64	1,89	1,08	5.387,00	3.488,80
	- 1 + 0,5	2,83	12,19	57,35	7,12	20,27	1,94	1,13	5.409,40	3.686,10
	- 0,5	2,21	13,37	54,93	6,45	22,32	1,85	1,08	5.280,20	3.772,60
	Σύνολο	100,00								
Χημική Κονιοποίηση										
120 min	+ 16	12,89	8,27	61,79	6,47	20,57	2,34	0,56	5.667,90	4.392,40
	- 16 + 8	42,00	10,13	57,79	6,50	21,97	2,96	0,65	5.449,90	4.158,00
	- 8 + 4	21,45	12,02	56,04	6,32	21,95	2,93	0,74	5.247,90	4.024,80
	- 4 + 2	13,18	11,63	58,01	6,21	20,40	2,99	0,76	5.329,70	4.119,80
	- 2 + 1	5,62	11,87	58,97	6,31	19,83	3,14	0,88	5.330,50	4.052,70
	- 1 + 0,5	2,49	12,23	56,35	6,43	20,95	2,99	1,04	5.298,00	4.060,90
	- 0,5	2,37	12,34	56,42	6,14	21,32	3,03	0,74	5.293,10	4.196,70
	Σύνολο	100,00								

* ελεύθερο τέφρας

Από τον Πίνακα 4.4 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Και στην μηχανική και στη χημική κονιοποίηση, αύξηση του ποσοστού της τέφρας οδηγεί σε μείωση των ποσοστών ολικού άνθρακα (C) και υδρογόνου (H). Το άζωτο (N) όμως του λιγνίτη, ενώ μετά τη μηχανική κονιοποίηση παρουσιάζει μείωση με την αύξηση της τέφρας, μετά την επεξεργασία με αμμωνία, παρουσιάζει μια αύξηση με μέγιστο ποσοστό 35% περίπου.

Η χημική κονιοποίηση αποδείχθηκε ανώτερη από τη μηχανική κονιοποίηση όσον αφορά στη μείωση του θείου (S) του αρχικού δείγματος (Διάγραμμα 4.4), η οποία κυμάνθηκε από 15 έως 50% περίπου μεταξύ των κλασμάτων. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι δεν απαιτείται λεπτομερής θραύση του υλικού για την αποθείωσή του, όπως συμβαίνει με τη μηχανική κονιοποίηση, μπορεί να επιφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη στις μονάδες προεπεξεργασίας του λιγνίτη. Τα αποτελέσματα αυτά, επιβεβαιώνονται και από προηγούμενες μελέτες (Datta, Howard και Hanchett, 1977).



Διάγραμμα 4.4. Σύγκριση της περιεκτικότητας σε ολικό θείο των κλασμάτων, μετά από μηχανική και χημική κονιοποίηση του λιγνίτη για χρόνο έκθεσης 120min.

Τέλος, οι θερμαντικές αξίες βελτιώθηκαν λίγο στα χημικά κονιοποιημένα δείγματα, αντανακλώντας την μείωση της τέφρας σε αυτά, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη των κλασμάτων της μηχανικής και χημικής κονιοποίησης του λιγνίτη με αμμωνία (χρόνος έκθεσης 120min).

	Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Βάρος (%)	Αθροιστικό Βάρος (%)	ΚΘΔ ως έχει (kcal/kg)	Αθροιστική ΚΘΔ ως έχει (kcal/kg)
Μηχανική Κονιοποίηση					
	+ 16	28,79	28,79	3.308,4	3.308,4
	- 16 + 8	41,42	70,21	3.838,0	3.620,8
	- 8 + 4	13,61	83,82	3.650,8	3.625,7
	- 4 + 2	7,37	91,19	3.636,5	3.626,6
	- 2 + 1	3,77	94,96	3.488,8	3.621,1
	- 1 + 0,5	2,83	97,79	3.686,1	3.622,9
	- 0,5	2,21	100,00	3.772,6	3.626,3
Χημική Κονιοποίηση					
120 min	+ 16	12,89	12,89	4.392,4	4.392,4
	- 16 + 8	42,00	54,89	4.158,0	4.213,1
	- 8 + 4	21,45	76,34	4.024,8	4.160,2
	- 4 + 2	13,18	89,52	4.119,8	4.154,1
	- 2 + 1	5,62	95,14	4.052,7	4.148,2
	- 1 + 0,5	2,49	97,63	4.060,9	4.145,9
	- 0,5	2,37	100,00	4.096,7	4.144,8

ΙΙΙ. Χημική Ανάλυση της Τέφρας Κλασμάτων

Στον Πίνακα 4.6 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της τέφρας των κλασμάτων κατά τη Μηχανική και Χημική Κονιοποίηση του λιγνίτη με αμμωνία (χρόνος έκθεσης 120min).

Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης της τέφρας των κλασμάτων στη Μηχανική και Χημική Κονιοποίηση με αμμωνία (120min).

	Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Παραμένον Βάρος (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	Fe_2O_3	MnO	TiO2	CaO	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	Na_2O	Απώλεια πύρωσης 780° - 1050° %
Μηχανική Κονιοποίηση														
	+ 16	28,79	10,06	6,35	0,02	0,30	33,09	0,17	24,76	8,63	9,05	0,26	0,21	17,16
	- 16 + 8	41,42	10,43	6,16	0,02	0,23	36,07	0,09	21,76	7,43	9,29	0,21	0,22	18,52
	- 8 + 4	13,61	11,84	6,35	0,03	0,24	36,07	0,06	21,55	7,43	9,47	0,23	0,21	18,36
	- 4 + 2	7,37	12,83	6,57	0,03	0,26	32,18	0,11	23,27	8,22	9,64	0,26	0,23	19,23
	- 2 + 1	3,77	11,93	6,68	0,03	0,26	34,63	0,11	22,50	7,85	9,33	0,23	0,19	18,19
	- 1 + 0,5	2,83	12,19	6,64	0,02	0,26	36,41	0,20	23,55	7,92	9,23	0,27	0,20	15,30
	- 0,5	2,21	13,37	6,70	0,02	0,26	36,49	0,20	23,07	7,65	8,98	0,32	0,22	16,09
Χημική Κονιοποίηση														
120 min	+ 16	12,89	8,27	4,76	0,02	0,18	29,12	0,06	15,95	5,72	7,00	0,07	0,15	36,97
	- 16 + 8	42,00	10,13	4,68	0,02	0,26	29,93	0,14	20,49	7,48	6,61	0,10	0,22	30,07
	- 8 + 4	21,45	12,02	3,73	0,01	0,19	31,58	0,18	15,27	5,46	5,25	0,10	0,18	38,05
	- 4 + 2	13,18	11,63	3,94	0,02	0,24	34,03	0,24	16,83	6,28	5,76	0,11	0,19	32,36
	- 2 + 1	5,62	11,87	6,16	0,02	0,25	34,51	0,20	21,17	7,59	9,31	0,15	0,22	20,42
	- 1 + 0,5	2,49	12,23	6,53	0,02	0,25	35,77	0,16	21,68	7,82	9,81	0,16	0,24	17,56
	- 0,5	2,37	12,34	7,50	0,02	0,28	39,92	0,20	24,72	8,67	10,63	0,21	0,29	7,56

Από τον Πίνακα 4.6 διαπιστώνεται ότι η ανόργανη ύλη του αρχικού δείγματος είναι κύρια ασβεστούχα. Η σύσταση αυτή της τέφρας δηλώνει ότι κατά τη θραύση του υλικού αποφεύγονται προβλήματα προσκόλλησης αυτού στα τοιχώματα του μηχανήματος θραύσης τα οποία θα προέκυπταν αν η τέφρα ήταν ως επί το πλείστον αργιλώδης.

Τόσο στη χημική όσο και στην μηχανική κονιοποίηση παρατηρείται μια γενική συγκέντρωση του CaO προς τα λεπτά κλάσματα, η οποία είναι σαφώς πιο εμφανής στη χημική κονιοποίηση. Τα ποσοστά των Fe_2O_3, Al_2O_3 και SiO_2 δεν μεταβάλλονται αισθητά στα κλάσματα της μηχανικής κονιοποίησης, σε αντίθεση με τη χημική κονιοποίηση όπου έχουμε σημαντική αύξηση από τα μεγαλύτερα στα μικρότερα κλάσματα. Τα ποσοστά των οξειδίων TiO_2, K_2O και Na_2O στην τέφρα δεν μεταβάλλονται αισθητά στα κλάσματα της μηχανικής κονιοποίησης, ενώ στη χημική κονιοποίηση παρουσιάζουν αύξηση προς τα λεπτά κλάσματα. Σταθερότητα εμφανίζει το MgO στην τέφρα των κλασμάτων της μηχανικής κονιοποίησης, ενώ στη χημική κονιοποίηση, το MgO εμφανίζει ακανόνιστη μεταβολή.

Η Α.Π. αναφέρεται στην απώλεια του δείγματος κατά την καύση του από τους 780° έως τους 1050° C. Μετά από σύγκριση τιμών της Α.Π. μεταξύ μηχανικής και χημικής κονιοποίησης, παρατηρούμε ότι κατά τη χημική κονιοποίηση, στα μεγαλύτερα κλάσματα η απώλεια πύρωσης είναι μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται στην μηχανική κονιοποίηση και πιθανόν να οφείλεται στη μεγαλύτερη έκλυση οξειδίων του αζώτου τα οποία απελευθερώνονται κατά την καύση του χημικά κονιοποιημένου δείγματος μεταξύ 780° και 1050° C.

4.3. Εμπλουτισμός του Λιγνίτη με την Τεχνική των Βαρέων Υγρών

Στους Πίνακες 4.7 και 4.8 συνοψίζονται τα αποτελέσματα εμπλουτισμού του λιγνίτη με την τεχνική της επίπλευσης / καταβύθισης, για καθένα από τα κλάσματα της μηχανικής και χημικής κονιοποίησης, καθώς επίσης οι αναλύσεις της τέφρας, του θείου και της θερμογόνου δύναμης των ληφθέντων δειγμάτων.

Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα εμπλουτισμού των κλασμάτων της μηχανικής κονιοποίησης του λιγνίτη με την μέθοδο των βαρέων υγρών (% ξηρού).

Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Προϊόν	Βάρος (%)	Τέφρα (%)	Μείωση Τέφρας (%)	Sολ (%)	Μείωση Sολ (%)	ΑΘΔ (kcal/kg)	ΚΘΔ ως έχει (kcal/kg)
- 8 + 4	Επ.	56,03	8,33	29,64	0,673	34,21	5.771,10	4.619,30
	Κατ.	43,97	16,31		1,469			
	Τρ.	100,00	11,84		1,023		5.323,50	3.650,70
- 4 + 2	Επ.	30,83	9,07	29,30	0,711	33,11	5.674,80	4.597,90
	Κατ.	69,17	14,50		1,219			
	Τρ.	100,00	12,83		1,063		5.208,60	3.636,50
- 2 + 1	Επ.	52,64	8,41	29,50	0,734	32,22	5.744,60	4.634,10
	Κατ.	47,36	15,84		1,471			
	Τρ.	100,00	11,93		1,083		5.387,00	3.488,80
- 1 + 0,5	Επ.	42,02	8,60	29,45	0,757	33,18	5.725,70	4.671,10
	Κατ.	57,98	14,79		1,405			
	Τρ.	100,00	12,19		1,133		5.409,40	3.686,10
- 0,5	Επ.	22,61	9,45	29,32	0,725	33,05	5.689,60	4.383,40
	Κατ.	77,39	14,51		1,187			
	Τρ.	100,00	13,37		1,083		5.280,30	3.772,60

Πίνακας 4.8. Αποτελέσματα εμπλουτισμού των κλασμάτων της χημικής κονιοποίησης του λιγνίτη με τη μέθοδο των βαρέων υγρών (% ξηρού).

Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Προϊόν	Βάρος (%)	Τέφρα (%)	Μείωση Τέφρας (%)	Sολ (%)	Μείωση Sολ (%)	ΑΘΔ (kcal/kg)	ΚΘΔ ως έχει (kcal/kg)
- 8 + 4	Επ.	53,52	8,53	29,03	0,479	35,18	5.700,70	4.608,20
	Κατ.	46,48	16,04		1,038			
	Τρ.	100,00	12,02		0,739		5.247,90	4.024,80
- 4 + 2	Επ.	62,64	8,12	30,18	0,482	36,49	5.788,30	4.715,00
	Κατ.	37,36	17,51		1,223			
	Τρ.	100,00	11,63		0,759		5.329,70	4.119,70
- 2 + 1	Επ.	56,18	8,30	30,07	0,595	32,46	5.765,00	4.689,80
	Κατ.	43,82	16,45		1,247			
	Τρ.	100,00	11,87		0,881		5.330,50	4.052,70
- 1 + 0,5	Επ.	51,17	8,41	31,23	0,681	34,77	5.720,60	4.677,10
	Κατ.	48,83	16,23		1,424			
	Τρ.	100,00	12,23		1,044		5.298,00	4.060,90
- 0,5	Επ.	42,13	8,57	30,55	0,485	34,89	5.683,30	4.706,60
	Κατ.	57,87	15,08		0,934			
	Τρ.	100,00	12,34		0,745		5.293,10	4.096,60

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω Πίνακες 4.7 και 4.8, η ανάκτηση της οργανικής ύλης ήταν μεγαλύτερη στα κλάσματα της χημικής κονιοποίησης, λόγω του μειωμένου ποσοστού τέφρας και θείου σε αυτά, σε σχέση με την μηχανική κονιοποίηση. Για τον ίδιο λόγο, η θερμογόνος δύναμη των εμπλουτισμένων κλασμάτων αυτής της μεθόδου βρέθηκε μεγαλύτερη. Οι μετρήσεις της τέφρας και του θείου των κλασμάτων επίπλευσης έδειξαν ότι ελαττώθηκε σημαντικά η περιεκτικότητα του λιγνίτη σε τέφρα και θείο και στις δύο μεθόδους. Τα αποτελέσματα εμπλουτισμού των κλασμάτων της μηχανικής κονιοποίησης είναι ισοδύναμα με αυτά της χημικής κονιοποίησης, όσον αφορά στην ελάττωση της τέφρας και κατώτερα όσον αφορά στην ελάττωση του ολικού θείου. Ενδεχομένως, επιπλέον βελτίωση θα μπορούσε να επιτευχθεί σε κάποια άλλη ειδική πυκνότητα του βαρύ υγρού.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χημική κονιοποίηση του λιγνίτη με διάλυμα αμμωνίας είχε σαν αποτέλεσμα μια εκλεκτική θραύση κατά μήκος των διεπιφανειών της οργανικής και της ανόργανης ύλης, η οποία επέτρεψε την αποδέσμευση της τέφρας και του θείου, χωρίς να απαιτείται λεπτομερής θραύση με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγόμενης σκόνης.

Κατά τη χημική κονιοποίηση ο βαθμός θραύσης αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου έκθεσης του λιγνίτη στη χημική ουσία. Ο βαθμός θραύσης παρέμεινε σταθερός μετά από ορισμένο χρόνο εμποτισμού του λιγνίτη με τη χημική ουσία. Ο χρόνος αυτός ήταν 120min.

Με τη μέθοδο της χημικής κονιοποίησης επιτεύχθηκε ο εμπλουτισμός και η ποιοτική αναβάθμιση του λιγνίτη (εκλεκτική αποδέσμευση ανόργανης ύλης και αύξηση θερμογόνου δύναμης).

Η μέθοδος χημικής κονιοποίησης αποδείχθηκε ισοδύναμη με τη μέθοδο της μηχανικής κονιοποίησης, όσον αφορά στη μείωση της τέφρας του λιγνίτη, αλλά σημαντικά ανώτερη, όσον αφορά στη μείωση του συνολικού θείου.

Ο εμπλουτισμός του λιγνίτη με την τεχνική των βαρέων υγρών μείωσε περαιτέρω την περιεκτικότητά του σε τέφρα και θείο.

Αν και τα αποτελέσματα της προκαταρτικής αυτής μελέτης είναι ενθαρρυντικά, εκτεταμένη έρευνα απαιτείται για την επιβεβαίωσή τους και με άλλα δείγματα λιγνίτη. Επίσης πρέπει να διερευνηθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αποδοτικότητα της μεθόδου, όπως π.χ. η χημική ουσία, η πίεση, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε υγρασία, κτλ.

Aldrich, R, G., (1975), Keller, D.V. Jr and Sawyer, R.G., "Chemical Comminution and Mining of Coal" U.S. Patent, 3815826 – June 11, 1974 and 3850477 – November 26, 1974.

Aldrich, R, G., (1975), U.S. Patents, 3870237 – March 11, 1975 and 3918761 – November 11.

Allardice, D., George, A., M., Perry, G., Elvins, C., (1975), Science Teachers' Association of Victoria.

Ansems, A. and R. K., Bloebaum, (1984), "Chemical Comminution', Power Technol., 40 (1-3), 265.

Βάμβουκα-Καλουμένου, Δ., Τσαμόπουλος, Ι., "Μέθοδος Θραύσης – Ρωγμάτωσης Λιγνίτη με Εκλεκτική Αποδέσμευση της Ανόργανης Ύλης".

Βάμβουκα-Καλουμένου. Δ., (1995), "Εξευγενισμός Γαιανθράκων", Σημειώσεις Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Δ.Ε.Η., (1991), "Το Ελληνικό Ηλεκτρικό Σύστημα", Διεύθυνση Προγραμματισμού.

Datta, R.S., (1977), "A Laboratory Investigation of the Chemical Comminution Process: A method of the In Situ Fracturing of Coal for Gasification", Proceeding of the Annual Underground Coal Conference, Symposium 3, Washington, p237.

Datta, R., S., Howard, P., H. and A., Hanchett, (1977), "Chemical Fracture of Coal for Sulphur Liberation", Syracuse University Research Corporation, New York.

Datta, R., S., Howard, P.,H. and A., Hanchett, (1976), "Pre-combustion Coal Cleaning Using Chemical Comminution", Syracuse University Research Corporation, New York.

Datta, R., S. and Howard, P.,H., (1978), "Characterization of the Chemical Comminution of Coal", Final Report, ERDA Contract EX-76-C-01-2520, Syracuse Research Corporation, New York.

Dryden, I.,G.,C., "Solvents Power for Coals at Room Temperature", British Coal Utilisation Research Association Leatherhead, Surrey.

Greer, R,T., (1975), "Microstructural Characterization of Iowa Coal", Working Paper 3, Project No 0014, Iowa State University, May 31.

Higginson, G. W. and R. R., Maddocks, (1978), "Using Chemical Comminution to Ease Solids Separation in Coal Liquefaction", Int. Conf. on Coal Gasif., Liq. And Convers, to Electr., Univ. of Pittsburgh, PA, Aug.

Howard, P. A., and R.S., Datta, (1977), "Chemical Comminution: A Process for Liberating the Mineral Matter from Coal", Am Chem. Soc. Div. Fuel, Chem. Preprints, 22 (2), 173.

Ιορδάνης, Π. Χ., Ιωακείμ, Ι. Ε., (1994), "Υπάρχει Λιγνίτης", Πανελλήνιος Σύλλογος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών Μηχανικών.

Καβουρίδης, Κ., (1992), "Προσδιορισμός της ποιότητας του παραγόμενου από την εκμετάλλευση λιγνίτη με βάση τα στοιχεία της κοιτασματολογικής μελέτης", Διημερίδα: "Λιγνίτης και Ενεργειακό Ισοζύγιο – Σημερινή Κατάσταση - Προοπτικές", Κοζάνη.

Καβουρίδης, Κ., (1992), "Εκμετάλλευση και ανάπτυξη Λιγνιτωρυχείων ΛΚΠ-Α", Διημερίδα: "Λιγνίτης και Ενεργειακό Ισοζύγιο – Σημερινή Κατάσταση - Προοπτικες", Κοζάνη.

Καβουρίδης, Κ., Χαλόπουλος, Κ., Λεοντίδης, Μ., Ρούμπος, Χρ., (2005), "Εισήγηση: Η εκμετάλλευση του λιγνίτη στην Ελλάδα με οικονομικά και περιβαλλοντικά κριτήρια. Σημερινή κατάσταση – προοπτικές." ΤΕΕ. "Λιγνίτης και φυσικό αέριο στην ηλεκτροπαραγωγή της χώρας."

Keller, D. V., and C. D., Smith, (1976), "Spontaneous fracture of Coal", U.S.

Κιτσικόπουλος, Χ., Μαρκουλής, Μ., (1992), "Οι νεότερες εξελίξεις στην τεχνολογία εμπλουτισμού των λιγνιτικών και ξυλιτικών κοιτασμάτων και η επίδρασή τους στην

ορθολογική εκμετάλλευση των αποθεμάτων από την Δ.Ε.Η. για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας", Ημερίδα: "Λιγνίτης και Ενεργειακό Ισοζύγιο – Σημερινή Κατάσταση - Προοπτικές", ΤΕΕ Δυτ. Μακεδονίας, Κοζάνη.

Κούβελα, Ι., Κακκαράς. Ε., (2009), "Υπολογισμός θερμοδυναμικού κύκλου ελληνικού Α.Η.Σ. σε συνθήκες μικτής καύσης ξηρού με φυσικό λιγνίτη", Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Koukounas, C., Foscolos, A. and T., Kotis, (1997), "Research and Exploration of Coal in Greece: A View to the Future", Athens.

Κώτης, Θ., (1991), "Κοιτασματολογία Γαιανθράκων", Σημειώσεις Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μέρκος, Π., (1991), "Απομείωση τέφρας λιγνιτών με εκλεκτική ελάττωση του μεγέθους", Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Παπανικολάου, Κ., (1990), "Βασικές Αρχές και Εφαρμογές της Ανθρακοπετρογραφίας".

Παπανικολάου, Κ., (1996), "Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων" Σημειώσεις Παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Πουλασκίδης, Ν., (1991), "Ταξινόμηση των λιγνιτών και επίδραση των λιθοτύπων τους κατά τις κατεργασίες εξευγενισμού", Ορυκτός Πλούτος, Τεύχος 70.

Quackenbush, V.C., Maddocks, R.R. and Higginson, G.W., (1979), "Chemical Comminution: An Improved Route to Clean Coal", Coal Mining and Processing.

Quigley, D.R., (1992), "Chemical Comminution and Deashing of Low-rank Coals", U.S.

Σακελλαρόπουλος, Γ., (1982), "Αξιοποίηση στέρεων καυσίμων για ενεργειακούς σκοπούς", Κέντρο, Τεχνολογίας και Εφαρμογών στέρεων Καυσίμων.

Silveston, P.L., et al, (1982), "Chemical Comminution of Nova Scotia Coals", Proceedings 6th CIC Coal Symposium, A.M. Al Taweel (Ed), C.S. Ch. E., Ottawa, p.277.

Srivantava, V, J., and J. J., Kilbane, (1992), "Effect of Moderate Coal Cleaning on the Microbial Removal of Organic Sulfur. Final Technical Report", Report Nr. DOE/PC/91334-T132.

Stanci, A., Buioca, C.D., and Iusan, V., (2004), "The Improvement of Quality of Coal Using Magnetic Separation", University of Petrosani, Romania.

Τσίμας, Σ., Μέρκος, Π., Μουτσάτσου, Α., και Παρισάκης Γ., (1990), "Μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών κοκκομετρικών κλασμάτων λιγνιτών", Ποιοτική αναβάθμιση λιγνιτών, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Ward, C., (1982), "Chemical Analysis and Classification of Coal", Coal Geology and Coal Technology, Chapter 1.4.