

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΠΟΥΡΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΑΠΑΓΕΡΙΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υψηλό ποσοστό άνθρακα στο λιγνίτη είναι ένας από τους λόγους για τον οποίο καθίσταται επιβλαβής τόσο για το περιβάλλον όσο και την υγεία, καθώς από την καύση του προκύπτουν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία καύσης του λιγνίτη σε συνδυασμό με τις αζωτούχες και τις θειούχες ενώσεις, συντελούν στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου και του θείου.[1]

Στα πλαίσια της Συμφωνίας του Παρισιού για το κλίμα, το ευρωπαϊκό κοινοβούλιο υιοθέτησε ψήφισμα, με το οποίο ζητά από την Ευρωπαϊκή Ένωση να μειώσει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και του διοξειδίου του άνθρακα κατά 55% έως το 2030. Επίσης τέθηκε ως μακροχρόνιος στόχος η κλιματική ουδετερότητα των κρατών-μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης μέχρι το 2050. Η ανάλυση των στοιχείων της Eurostat για την ηλεκτροπαραγωγή από λιγνίτη και λιθάνθρακα που συντελέστηκε μεταξύ 2000 και 2019, έδειξε ότι, η Ελλάδα παρά το μικρό της μέγεθος, είχε την τέταρτη υψηλότερη συνεισφορά στην μείωση, συρρικνώνοντας την ακαθάριστη λιγνιτική της παραγωγή κατά 22 TWh, το οποίο ποσοστιαία μεταφράζεται σε 65% μείωση.[2]

Στην Ελλάδα ειδικότερα, η πρόβλεψη του Εθνικού Σχεδίου για την Ενέργεια και το Κλίμα (ΕΣΕΚ), που ολοκληρώθηκε το 2019, είχε ήδη διαψευστεί από την πραγματικότητα του 2020. Πιο συγκεκριμένα, προέβλεπε παραγωγή 8,1 TWh από λιγνίτη το 2020, ενώ το προηγούμενο έτος έκλεισε με καθαρή λιγνιτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μόλις 5,7 TWh, μια απόκλιση της τάξης του 30%. Σε όλο αυτό το εγχείρημα καθοριστική είναι η συνδρομή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Την τελευταία εικοσαετία, παρατηρείται ραγδαία ανάπτυξη αιολικών και φωτοβολταϊκών μονάδων και πάρκων, με συνέπεια την ομαλή μείωση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα και την σταδιακή αποβολή τους από την παραγωγή ενέργειας.[2]

Με βάση τα παραπάνω, η εργασία αυτή έχει ως στόχο να αναδείξει τις μη-ενεργειακές χρήσεις του λιγνίτη πραγματοποιώντας εκτενή αναφορά και ανάλυση των λοιπών τρόπων αξιοποίησης του. Συγκεκριμένα, χρήσεις οι οποίες συναντώνται στην παραγωγή λιπασμάτων και εδαφοβελτιωτικών, συνθετικού φυσικού αερίου, ενεργού άνθρακα υδρογόνου και λοιπών προϊόντων άνθρακα. Τέλος, ευρεία εφαρμογή του, πραγματοποιείται στην χημική βιομηχανία για παραγωγή διάφορων χημικών ουσιών όπως η αμμωνία, η πίσσα και η φαινόλη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ - ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1 Οργάνωση της διπλωματικής.....	10
1.2 Γενικές πληροφορίες για τον λιγνίτη.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ - ΕΛΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ.....	15
2.1 Ιστορική Αναδρομή, Χρήση Λιπασμάτων.....	15
2.2 Ο Λιγνίτης στην Παραγωγή Εδαφοβελτιωτικών και Λιπασμάτων.....	18
2.3 Χαρακτηρισμός των Ιδιοτήτων του Λιγνίτη.....	20
2.3 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ - ΑΝΘΡΑΚΟΝΗΜΑΤΑ.....	34
3.1 Πληροφορίες και Χρήση Ενεργού Άνθρακα.....	34
3.1.1 Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα.....	37
3.1.2 Φυσική Ενεργοποίηση.....	38
3.1.3 Χημική Ενεργοποίηση.....	40
3.2 Ανθρακονήματα.....	42
3.2.1 Παραγωγή Ανθρακονημάτων.....	43
3.3 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΥΔΡΟΓΟΝΟ.....	47
4.1 Εισαγωγή στο Υδρογόνο.....	47
4.2 Τρόποι Παραγωγής Υδρογόνου.....	48
4.3 Αεριοποίηση Υδρογόνου.....	49
4.4 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ.....	56
5.1 Εισαγωγή στο φυσικό αέριο.....	56
5.2 Το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG).....	57
5.3 Παραγωγή SNG από λιγνίτη.....	58
5.4 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	65

ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ - ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

H ₂	Υδρογόνο	Al	Άργιλος
C	Μονοξείδιο του Άνθρακα	Na	Νάτριο
CO ₂	Διοξείδιο του Άνθρακα	NO ³⁻	Νιτρικά Άλατα
H ₂ O	Νερό	PO ₄ ³⁻	Φωσφορικά Άλατα
N	Άζωτο	Mg	Μαγνήσιο
P	Φώσφορος	Cl	Χλώριο
K	Κάλιο	O	Οξυγόνο
S	Θείο	NH ₃	Αμμωνία
Ca	Ασβέστιο	As	Αρσενικό
Fe	Σίδηρος	Cr	Χρώμιο
Cu	Χαλκός	Mn	Μαγγάνιο
Ni	Νικέλιο	V	Βανάδιο
Pb	Μόλυβδος	Sr	Στρόντιο
U	Ουράνιο	Rb	Ρουβίδιο
Zn	Ψευδάργυρος	Ga	Γάλλιο
Co	Κοβάλτιο	B	Βόριο
Mo	Μολυβδαίνιο	Ba	Βάριο
NaOH	Υδροξείδιο του Νατρίου	H ₂ SO ₄	Θεικό οξύ
HCl	Υδροχλωρικό Οξύ	Ca(OAc) ₂	Οξικό Ασβέστιο
HF	Υδροφθόριο	BaOH ₂	Υδροξείδιο του Βαρίου
KOH	Υδροξείδιο του Καλίου	CaCl ₂	Χλωριούχο Ασβέστιο
SO _x	Οξείδια του Θείου	K ₂ SO ₄	Θεικό Κάλιο
NO _x	Οξείδια του Αζώτου	CaSO ₄	Θεικό Ασβέστιο
CH ₄	Μεθάνιο	MgSO ₄	Θεικό Μαγνήσιο
C ₂ H ₆	Αιθάνιο	MgCl ₂	Χλωριούχο Μαγνήσιο

C_2H_4	Αιθέριο	$ZnCl_2$	Χλωριούχος Ψευδάργυρος
C_xH_y	Υδρογονάνθρακες	H_2S	Υδρόθειο

mm	Χιλιοστά	m^2	Τετραγωνικά Μέτρα
cm	Εκατοστά	cm^2	Τετραγωνικά Εκατοστά
μm	Μικρόμετρα	m^3	Κυβικά μέτρα
bar	Μπαρ(πίεση)	pH	Οξύτητα
Η.Π.Α.	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	kPa	Κιλοπασκάλ(πίεση)
TWh	Τεραβατώρες	meq	Ισοδύναμα Χιλιόγραμμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Οργάνωση της διπλωματικής

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας γίνεται περιληπτική σύγκριση του λιγνίτη με τους υπόλοιπους τύπους γαιανθράκων, περιγράφονται τα κύρια χαρακτηριστικά του, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης του και οι χρονικοί περίοδοι σχηματισμού του. Επίσης, γίνεται εκτενής αναφορά στα αποθέματα, τα οποία βρίσκονται στον ελλαδικό χώρο, στους τρόπους σχηματισμού τους, στην εκσκαφή τους και στην αξιοποίηση τους για παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, εξετάζεται η δυνατότητα του λιγνίτη για παραγωγή εδαφοβελτιωτικών και λιπασμάτων. Αρχικά, πραγματοποιείται μία ιστορική αναδρομή της χρήσης των λιπασμάτων και αναλύεται η δομή τους. Έπειτα, διατυπώνεται πλήρως η διαδικασία αξιολόγησης των χαρακτηριστικών του λιγνίτη, με απώτερο σκοπό την εύρεση του καταλληλότερου δείγματος για εφαρμογή. Επιπλέον, αναφέρεται η επιθυμία για στροφή στα οργανικά λιπάσματα από λιγνίτη και διατυπώνεται η ικανότητα των ελληνικών κοιτασμάτων λιγνίτη να συμμετέχουν ενεργά στην μελλοντική παραγωγή.

Στην συνέχεια, μελετάται η παραγωγή ενεργού άνθρακα από λιγνίτη. Παρουσιάζονται λεπτομερώς πληροφορίες για τον ενεργό άνθρακα, την δομή του και τις εφαρμογές του. Αναλύονται οι επικρατέστεροι τρόποι παραγωγής, οι οποίοι είναι η φυσική και η χημική ενεργοποίηση και παρατίθενται πληροφορίες και παραδείγματα από εργαστηριακές παραγωγές. Επιπρόσθετα, περιγράφονται οι βασικές ιδιότητες και χρήσεις των ανθρακονημάτων, καθώς και οι τρόποι παραγωγής τους από τον λιγνίτη.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, αναφέρονται πληροφορίες για την διαθεσιμότητα και τις δυνατότητες του υδρογόνου. Αποσαφηνίζονται οι τρόποι παραγωγής του και περιγράφεται εκτενώς η διαδικασία της αεριοποίησης του λιγνίτη. Επίσης,

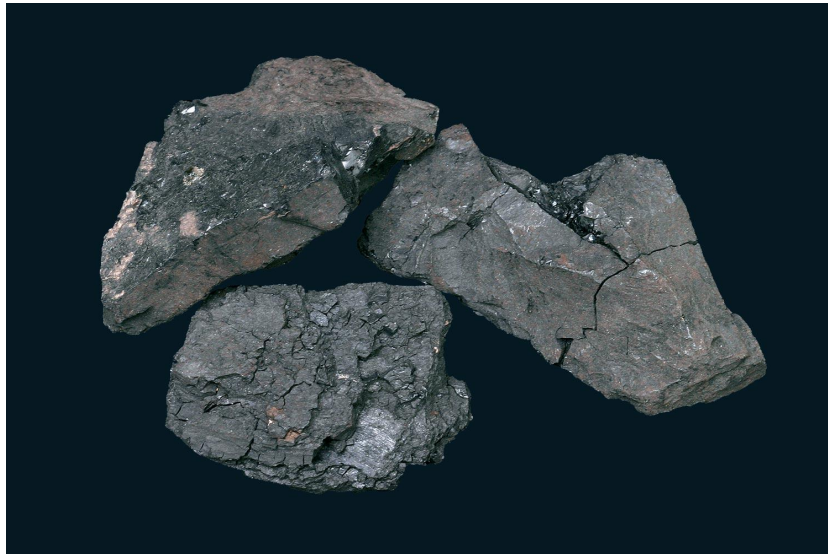
παρουσιάζονται οι προοπτικές μελλοντικής ενεργειακής χρήσης του και η διείσδυση του όλο και περισσότερο στον ενεργειακό τομέα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, γίνεται αρχικά εκτενής αναφορά στο ορυκτό φυσικό αέριο και στο συνθετικό φυσικό αέριο. Εξετάζεται η αεριοποίηση ως κύρια μέθοδος παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου από λιγνίτη. Τέλος, αξιολογούνται η σύστασή του, οι εφαρμογές του και οι μελλοντικές θεωρήσεις για περαιτέρω εφαρμογές και αντικατάσταση του ορυκτού φυσικού αερίου.

Καταληκτικά, παρατίθενται τα συμπεράσματα, τα οποία προέκυψαν από την πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν είναι επίσημοι ιστότοποι εθνικών και μη φορέων, δημοσιεύσεις από έμπειρους στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής μηχανικούς και διπλωματικές εργασίες.

1.2 Γενικές πληροφορίες για τον λιγνίτη

Ο λιγνίτης είναι πέτρωμα οργανικής προέλευσης και αποτελείται από πολλά στοιχεία, όπως είναι το υδρογόνο, το νερό, το άζωτο, το οξυγόνο, αλλά κυρίως απαρτίζεται από άνθρακα με περιεκτικότητα από 50% έως 70%. Το χρώμα του είναι μαύρο με καφέ και έχει άμορφο σχήμα. Είναι χαμηλότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα από τον λιθάνθρακα και θεωρείται η χειρότερη ποιότητα καυσίμου άνθρακα, ωστόσο έχει υψηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα από την τύρφη. Καθώς η ενεργειακή του απόδοση είναι χαμηλή και η υγρασία υψηλή, η καύση του είναι αναγκαία να συμβαίνει κοντά στο σημείο εξόρυξής του. Αυτό στάθηκε η αφορμή για την δημιουργία εργοστασίων στα σημεία εξόρυξης. Το επακόλουθο πρόβλημα, το οποίο προέκυψε, είναι ότι έπρεπε να καλυφθούν περιοχές για ηλεκτροδότηση, οι οποίες είχαν μεγάλη απόσταση από τις περιοχές εξόρυξης.[3]

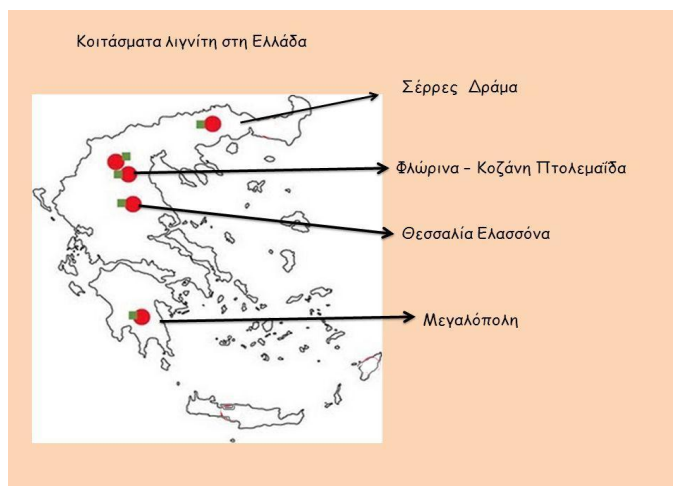


Εικόνα 1.1 : Λιγνίτης

Λόγω της υψηλής υγρασίας του, ο λιγνίτης δεν μπορεί να μεταφερθεί εύκολα και έτσι δεν συνίσταται ως ένα συχνό εμπόρευμα στην παγκόσμια αγορά, αλλά χρησιμοποιείται τοπικά από την κάθε χώρα εξόρυξής του. Επίσης, το υψηλό ποσοστό υγρασίας του λιγνίτη τον καθιστά επικίνδυνο για το περιβάλλον και την υγεία, καθώς από την καύση του ρυπαίνεται το περιβάλλον. Το γεγονός αυτό, έχει οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο λιγνίτης πρέπει να παραμένει θαμμένος και να μην γίνεται εξόρυξη του. Επιπλέον, ο λιγνίτης αποτελεί προϊόν πολιτικών αντιπαραθέσεων, καθώς δεν είναι λίγοι εκείνοι, οι οποίοι είναι αντίθετοι στην χρήση του.[3]

Η Ελλάδα ανήκει στις χώρες που είναι ψηλά στον πίνακα της εξόρυξης του λιγνίτη και τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα αναλογούν σε πολλά χρόνια ακόμη. Κοιτάσματα υπάρχουν σε πολλές πόλεις της Ελλάδας, τα οποία είτε αξιοποιούνται είτε όχι. Το συνολικό απόθεμα της χώρας σε λιγνίτη εκτιμάται σε 10 δισεκατομμύρια τόνους, οι οποίοι προσδιορίζονται σε 6,8 δισεκατομμύρια *βέβαια*, σε 0,31 δισεκατομμύρια *πιθανά*, σε 1,95 δισεκατομμύρια *δυνατά* και σε 0,86 δισεκατομμύρια *υποθετικά*. Από τα 6,8 δισεκατομμύρια *βέβαια* αποθέματα, τα 3,26 απαντώνται στην Πτολεμαΐδα, τα 0,4 στη Μεγαλόπολη, τα 1,55 στη Δράμα, τα 1,15 στην Ελασσόνα και τα 0,47 στην Φλώρινα. Σύμφωνα με στοιχεία ερευνών, τα αποθέματα είναι αρκετά για τα επόμενα

45 χρόνια, ενώ η μέχρι σήμερα εξορυχθείσα ποσότητα λιγνίτη ανέρχεται στο 30% του συνολικού αποθέματος.[3]



Εικόνα 1.2 : Εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην Ελλάδα

Τα περισσότερα και σημαντικότερα λιγνιτικά κοιτάσματα στον ελλαδικό χώρο σχηματίστηκαν στο διάστημα από την Νεογενή Περίοδο μέχρι και την Εποχή των Παγετώνων. Η περίοδος αυτή συνδέεται με την έντονη μεταλπική ρηξιγενή τεκτονική και ταφρογένεση. Δημιουργήθηκε πλήθος ηπειρωτικών λεκανών, οι οποίες είτε είναι ενδοηπειρωτικές και δεν έχουν καμία επικοινωνία με την θάλασσα, είτε είναι περιηπειρωτικές και επικοινωνούν παροδικά μόνο κατά την διάρκεια της εξέλιξής τους. Οι ηπειρωτικές λεκάνες πληρούσαν τις προϋποθέσεις για τον σχηματισμό εκτεταμένων κάτω-τυρφώνων και τη διατήρηση της τυρφογένεσης για μεγάλα χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα να προκύψουν λιγνιτικά στρώματα με σχετικά μεγάλη εξάπλωση και πάχος, όπως αυτά της Φλώρινας, της Πτολεμαΐδας, του Αλιβερίου και της Μεγαλόπολης. Από την αντίθετη πλευρά, τα λιγνιτικά αποθέματα αυτών των περιόδων σε παράκτιες λεκάνες, όπως είναι η Κατερίνη, η Πρέβεζα, η Ακαρνανία, ο Πύργος, η Ολυμπία και η Κρήτη παρουσιάζουν μικρό πάχος, αν και συχνά η έκτασή τους είναι σημαντική. Στους νεότερους λιγνίτες, οι οποίοι σχηματίστηκαν κατά την Εποχή των Παγετώνων, ανήκει ο μαλακός λιγνίτης τυρφοειδούς μορφής της Μεγαλόπολης. Στους παλαιότερους σχηματισμούς ανήκουν κατά κανόνα κοιτάσματα παράκτιων λεκανών, όπως για παράδειγμα της

Αλεξανδρούπολης, του Πενταλόφου του νομού Κοζάνης, των Γρεβενών και των Ζαγοριών του νομού Ιωαννίνων. Μέσα σε θαλάσσια ιζήματα παρεμβάλλονται λιμναίες και τελματικές αποθέσεις, από τις οποίες προέκυψαν φακοειδή στρώματα λιγνίτη καλής ποιότητας. Εξαιτίας των μικρών διαστάσεων τους τα κοιτάσματα αυτά δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο μεταλλευτικό ενδιαφέρον.[3]

Τα κοιτάσματα του λιγνίτη στις περιοχές της Μεγαλούπολης και Πτολεμαΐδας, συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον, καθώς υφίστανται διαρκής εναλλαγή λιγνιτικών στρωμάτων. Η εκμετάλλευση του λιγνίτη από την ΔΕΗ, γίνεται επιφανειακά με την μέθοδο των ορθών βαθμίδων κλειστής εκσκαφής, χρησιμοποιώντας ηλεκτροκίνητα μηχανήματα συνεχούς λειτουργίας και μαζικής εκσκαφής, μεταφοράς και απόθεσης. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται επιτυχώς για περισσότερα από πενήντα χρόνια στη λειτουργία των περισσότερων ορυχείων της Ελλάδας. Επίσης, αξιοποιείται εκτενώς στις εκμεταλλεύσεις λιγνιτών της Γερμανίας, αλλά και άλλων ευρωπαϊκών χωρών.[3]

Κατηγορία	Πυκνότητα (Kg/m ³)	Περιεκτικότητα % σε C (επί ξηρού)	Υγρασία %	Θερμαντική ικανότητα Kcal/Kg (επί ξηρού)
Τύρφη	1	55 - 65	65 - 90	3000 - 5000
Λιγνίτης	1,1 - 1,3	65 - 75	10 - 50	4000 - 6000
Λιθάνθρακας	1,2 - 1,5	75 - 90	2 - 7	6000 - 8000
Ανθρακίτης	1,4 1,7	90 - 95	1 - 2	>8000

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών γαιανθράκων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ - ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ

2.1 Ιστορική Αναδρομή, Χρήση Λιπασμάτων

Λίπασμα, θεωρείται κάθε ουσία, η οποία χρησιμεύει στην διατροφή του φυτού και η οποία προστιθέμενη στο έδαφος αυξάνει την γονιμότητά του, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό την βελτίωση και την αύξηση της παραγωγής. Τα λιπάσματα διακρίνονται σε οργανικά (φυσικά) και σε ανόργανα (τεχνητά). Τα πρώτα λιπάσματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν από τους γεωργούς ήταν οι κοπριάς. Η χρήση της κοπριάς συμβαίνει παράλληλα με την οργανωμένη και εντατική καλλιέργεια της γης. Η ανάγκη να τραφεί ο συνεχώς αυξανόμενος πληθυσμός, επέβαλε την βιομηχανοποίηση της γεωργίας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα και την αντικατάσταση της κοπριάς, ως λίπασμα, από πιο αποτελεσματικά προϊόντα, με σκοπό την επέκταση της παραγωγής και παράλληλα την μείωση του κόστους. Το 1840, ο Γερμανός χημικός Γιούστους Φράιχερ φον Λίμπιχ, ο οποίος θεωρείται ο πατέρας της οργανικής χημείας, διαπίστωσε ότι, όταν σε έδαφος φτωχό σε οργανικό υλικό, προστεθούν διαλυτές μορφές αζώτου, φωσφόρου και καλίου, προκαλείται αύξηση της παραγωγικότητας. Έκτοτε, η χημική βιομηχανία, μέσω της διαφήμισης, έπεισε τους αγρότες ότι η λύση για την αύξηση της αγροτικής παραγωγικότητας ήταν τα τεχνητά λιπάσματα. Τα λιπάσματα αυτά, κυρίως ανόργανα, αποδίδουν συντριπτικά μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα έναντι της παλιάς ‘φυσικής’ γεωργίας.[4]

Ο πρωταρχικός στόχος των επιστημόνων ήταν τα λιπάσματα να χρησιμοποιηθούν επικουρικά στο έδαφος και όχι ως υποκατάστατο του οργανικού υλικού. Παρ’ όλα αυτά, η εκτεταμένη και αλόγιστη χρήση τους και ιδιαίτερα η υπέρμετρη τροφοδοσία τους με ορισμένα μεμονωμένα στοιχεία, εκτός των επιπτώσεων που μπορεί να έχει στο περιβάλλον γενικότερα, είναι δυνατό να φτάσει τα καλλιεργούμενα φυτά στον χημικό κορεσμό και να τα επηρεάσει αρνητικά με έμμεσες και άμεσες συνέπειες. Πλέον, οι σοδειές διατηρούνται με την προσθήκη ανόργανων λιπασμάτων και δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις, οι οποίες απαιτούν όλο και περισσότερες ποσότητες, για να σταθεροποιήσουν την παραγωγή σε συγκεκριμένα επίπεδα. Ως αποτελέσματα,

προκύπτουν οι αυξήσεις του κόστους της αγροτικής παραγωγής και της πιθανότητας περιβαλλοντικών προβλημάτων. Για παράδειγμα, θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο και ο φώσφορος, τα οποία δεσμεύονται από τα φυτά με πολύ πιο αργό ρυθμό από αυτόν με τον οποίο προσφέρονται μέσω των ανόργανων λιπασμάτων, συμβάλλουν στην ρύπανση, με νιτρικά και φωσφορικά άλατα του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα σε περιοχές με μεγάλη γεωργική δραστηριότητα.[4]

Στην επιδίωξη της αυξανόμενης παραγωγής διαταράσσεται συστηματικά η φυσική ισορροπία. Οι πρώτες ενδείξεις εμφανίστηκαν αρκετά νωρίς, κυρίως στις οργανοληπτικές ιδιότητες των καρπών και στις έντονες ασθένειες των φυτών. Τα τελευταία χρόνια παρατηρούνται και άλλα συμπτώματα όπως οι μεγάλες μεταβολές στο χημικό και βιολογικό περιβάλλον του εδάφους, το pH μετατρέπεται σε όξινο και οι μικροοργανισμοί μειώνονται δραστικά. Επιπλέον, ο συντελεστής αφομοίωσης των ανόργανων λιπασμάτων έχει πέσει στο 30%, οπότε το υπόλοιπο 70% παραμένει στο χώμα ή οδηγείται στον υδροφόρο ορίζοντα και στην θάλασσα. Αξιοσημείωτα παραδείγματα που λαμβάνουν χώρα, κυρίως, τις θερινές περιόδους είναι η μόλυνση και οι ευτροφισμοί των παραλιών. Παρά το γεγονός ότι, οι αγρότες αυξάνουν την ποσότητα λιπασμάτων, καταλήγοντας σε υπερβολική χρήση, η ποσοτική απόδοση έχει αρχίσει να φθίνει εκθετικά. Επιπρόσθετα, το καταναλωτικό κοινό όντας ευαισθητοποιημένο στην ανάγκη για πιο φυσικά και υγιεινά προϊόντα χωρίς χημικά και φυτοφάρμακα, δημιουργεί την τάση για μείωση της χρήσης των ανόργανων λιπασμάτων και για καλλιέργεια βιολογικών προϊόντων. Η ύπαρξη σχετικών καταστημάτων και ειδικών λαϊκών αγορών για βιολογικά προϊόντα αποδεικνύει ότι η επιθυμία για περιβαλλοντικά αβλαβή και σωστά προϊόντα δεν είναι κάτι φευγαλέο και έχει αρχίσει να μπαίνει στα προγράμματα εταιρειών καταναλωτικών αγαθών και στην πολιτική.[4]

Το κύριο συστατικό της εδαφικής ύλης είναι τα χουμικά συστατικά. Σύμφωνα με τον νομπελίστα βιοχημικό Σέλμαν Έιμπραχαμ Γουόκμαν, τα χουμικά συστατικά είναι ένα σύνθετο μείγμα άμορφων συστατικών, καστανού και σκούρου χρώματος, τα οποία προήλθαν από την αποσύνθεση φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων με τη βοήθεια μικροοργανισμών κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Είναι ικανά να μεταβάλλουν την δομή και την υφή του εδάφους, βελτιώνοντας τον αερισμό και

την συγκράτηση υγρασίας. Εξαλείφουν την αρνητική επίπτωση ορισμένων τοξικών ιχνοστοιχείων στο έδαφος, αυξάνουν την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους, γεγονός το οποίο επηρεάζει την συγκράτηση και την διάθεση θρεπτικών ουσιών στα φυτά, παρέχουν υπόστρωμα για τους ευεργετικούς μικροοργανισμούς και βελτιώνουν την ικανότητα ουδετεροποίησης του pH του εδάφους.[4]



Εικόνα 2.1 : Χώμα Κηπουρικής Ενισχυμένο με Εδαφοβελτιωτικό

Στην Ελλάδα, η εντατική και εκτενής καλλιέργεια των εδαφών επί σειρά δεκαετιών, οι παραδοσιακές μέθοδοι άρδευσης, το θερμό και ξηρό κλίμα και η μεγάλη ηλιοφάνεια έχουν οδηγήσει σε αλλοιώσεις του ιστού και της υφής των εδαφών, σε αποδόμηση της περιεχόμενης οργανικής ύλης και γενικά σε υποβάθμισή τους. Κρίνεται λοιπόν, αναγκαία η χρήση εδαφοβελτιωτικών και οργανοχουμικών λιπασμάτων κάτι το οποίο εδώ και δεκαετίες, εφαρμόζεται σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες με θετικά αποτελέσματα για τις καλλιέργειες. Στον Ελλαδικό χώρο παράγονται ετησίως περίπου 1 εκατομμύριο τόνοι ανόργανα λιπάσματα. Επιπλέον, εισάγονται 800 χιλιάδες τόνοι, ενώ εξάγονται 400 χιλιάδες τόνοι. Η παραγωγή εγχώριων οργανικών λιπασμάτων από μικρές βιοτεχνίες με βάση φυτικές και ζωικές πρώτες ύλες δεν ξεπερνά τους 10 χιλιάδες τόνους. Διαπιστώνεται δηλαδή ότι, υπάρχει σημαντικό περιθώριο ανάπτυξης και διάθεσης τέτοιου είδους προϊόντων, τα οποία θα υποκαταστήσουν τα ανόργανα λιπάσματα. Ορισμένοι συγκεκριμένης σύστασης λιγνίτες στις περιοχές της Δυτικής Μακεδονίας και της Πελοποννήσου είναι

κατάλληλοι για παραγωγή οργανοχουμικών λιπασμάτων, επιδιώκοντας αφενός την αύξηση των επενδύσεων και αφετέρου τις εξαγωγές.[4]

2.2 Ο Λιγνίτης στην Παραγωγή Εδαφοβελτιωτικών και Λιπασμάτων

Τα οργανοχουμικά λιπάσματα, σε σύγκριση με τα χημικά, έχουν χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά του εδάφους και είναι σημαντικά εδαφοβελτιωτικά. Ο λιγνίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή οργανοχουμικών λιπασμάτων σε περιοχές όπου υπάρχει ερημοποίηση ή ανάγκη για επανακαλλιέργεια, λόγω κλιματικής αλλαγής ή της μη σωστής διαχείρισης της γης. Ο τύπος του λιγνίτη, ο οποίος συνήθως χρησιμοποιείται για τις εφαρμογές αυτές, είναι ο ‘λεοναρδίτης’ και με την κατάλληλη χημική επεξεργασία παράγει προϊόν με υψηλή περιεκτικότητα σε χουμικό οξύ.[4]

Τα υψηλά σε περιεκτικότητα χουμικού οξέος παράγωγα του λιγνίτη, μπορούν να αξιοποιηθούν στο έδαφος για την βελτίωση της δομής και της γονιμότητάς του. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη ενισχύει την ικανότητα του εδάφους να διατηρεί την υγρασία και τα θρεπτικά συστατικά, ωφελώντας την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Η εφαρμογή λιγνίτη δύναται να βοηθήσει περιοχές με κακές συνθήκες εδάφους, προσθέτοντας οργανικό άνθρακα και άλλα θρεπτικά συστατικά όπως, μικροοργανισμούς και άζωτο, φώσφορο και κάλιο. Σε περιοχές, όπου η γη έχει υποβαθμιστεί εξαιτίας εξορυκτικών δραστηριοτήτων, ο λιγνίτης συνδράμει στην διαδικασία ανάκτησης και αποκατάστασης της γονιμότητας του εδάφους και την ενθάρρυνση της ανάπτυξης της βλάστησης. Ορισμένα σκευάσματα που περιέχουν εκχυλίσματα ή παράγωγα λιγνίτη διατίθενται στο εμπόριο ως προωθητές ανάπτυξης φυτών ή βιοδιεγερτικά. Αυτά τα προϊόντα ισχυρίζονται ότι ενισχύουν την ανάπτυξη των φυτών, των ριζών και την αντοχή στο “άγχος”. Ο λιγνίτης μπορεί να κομποστοποιηθεί μαζί με τα οργανικά απόβλητα για την παραγωγή λιπασμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό του εδάφους σε κηπουρικές εφαρμογές. Επίσης, τα προϊόντα, τα οποία έχουν ως βάση τον λιγνίτη, χρησιμοποιούνται σε μείγματα για κηπουρική σε δοχεία, καθώς αυξάνουν την κατακράτηση του νερού στο μέσο ανάπτυξης, το οποίο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τα φυτά σε γλάστρες.[4]

Από την άλλη πλευρά, αξίζει να σημειωθεί ότι όχι μόνο η χρήση του λιγνίτη σε αυτούς τους τομείς είναι περιορισμένη και εξειδικευμένη -λόγω της χαμηλής ποιότητας και της ενεργειακής του περιεκτικότητας- σε σύγκριση με άλλους τύπους άνθρακα, αλλά και εγκυμονεί κινδύνους και περιορισμούς. Ο λιγνίτης περιέχει ποικίλες και μη ισορροπημένες ποσότητες θρεπτικών συστατικών και ορυκτών. Επομένως, οι γεωργοί και οι κηπουροί πρέπει να αξιολογούν προσεκτικά τα σκευάσματα και να συμπληρώνουν θρεπτικές ουσίες ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση και ανάγκη. Επιπρόσθετα, ως ορυκτό καύσιμο, η εξόρυξη και η χρήση του έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις και για αυτό πρέπει να εκτιμάται προσεκτικά από άποψη βιωσιμότητας. Η πιθανή, επίσης, υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, καθώς είναι εξαιρετικά επιβλαβής για το έδαφος και για τα φυτά. Τέλος, οι πόροι λιγνίτη δεν είναι παντού διαθέσιμοι και η χρήση τους στην αγροτική παραγωγή και την κηπουρική είναι διαδεδομένη κυρίως σε περιοχές με άφθονα αποθέματα.[4]

Συμπερασματικά, ενώ σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να προτιμηθούν εναλλακτικά οργανικά υλικά και λιπάσματα λόγω της γνωστής περιεκτικότητάς τους σε θρεπτικά συστατικά και των περιβαλλοντικών τους οφελών, ο λιγνίτης αποτελεί μια βιώσιμη και 'φυσική' λύση σε ορισμένες εφαρμογές στη γεωργία και την κηπουρική. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη τα ειδικά χαρακτηριστικά του λιγνίτη και ο ενδεχόμενος αντίκτυπός τους στην υγεία του εδάφους και των φυτών.[4]



Εικόνα 2.2 : Οργανικό Λίπασμα από Λιγνίτη

2.3 Χαρακτηρισμός των Ιδιοτήτων του Λιγνίτη

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ο λιγνίτης ως εδαφοβελτιωτικό και οργανοχουμικό λίπασμα, απαιτείται να γίνει ο χαρακτηρισμός του, τόσο για την καταλληλότητα του, όσο και για την βέλτιστη επιλογή τύπου λιγνίτη. Ο χαρακτηρισμός περιλαμβάνει μεθοδολογίες εκτίμησης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών. Πραγματοποιείται συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων διαφόρων τύπων λιγνίτη και η κατάλληλη προετοιμασία τους, η οποία απαιτεί τα δείγματα να είναι ομογενοποιημένα, ώστε να τεκμηριώνονται με σαφήνεια τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα. Το έδαφος κατατάσσεται σε κλάσεις μηχανικής σύστασης, ανάλογα με τα ποσοστά των μηχανικών κλασμάτων άμμου και αργίλου, τα οποία συμμετέχουν στην σύνθεσή του. Κάθε κλάση αποτελείται από ποσοτικούς συνδυασμούς άμμου και αργίλου, οι οποίοι προσδίδουν στο έδαφος χαρακτηριστικές ιδιότητες διαφορετικές για κάθε κλάση. Τέλος, τα δείγματα ετοιμάζονται για τις εργαστηριακές αναλύσεις, όπου προσδιορίζονται οι ακόλουθες ιδιότητες:[4]

- Περιεκτικότητα σε υγρασία

Η υγρασία υπολογίζεται ποσοστιαία επί τοις εκατό κατά βάρος και συνιστά την ολική υγρασία, η οποία διακρίνεται στην αρχική και την υγροσκοπική. Η αρχική υγρασία είναι το ποσοστό του νερού, το οποίο εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου. Η υγροσκοπική υγρασία είναι η απώλεια βάρους του δείγματος του λιγνίτη, από το οποίο έχει αφαιρεθεί η αρχική υγρασία, μετά την θέρμανσή του στους $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες.

Ζυγισμένο δείγμα λιγνίτη αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος. Η απώλεια βάρους οφείλεται στην απομάκρυνση της αρχικής υγρασίας. Καθώς, το διάστημα το οποίο μεσολαβεί από τη στιγμή της δειγματοληψίας, μέχρι τον προσδιορισμό της υγρασίας είναι συνήθως μεγάλο και ενδεχομένως τα δείγματα να χάνουν μέρος του νερού, τότε στα αποτελέσματα αναφέρεται ως “υπολειμματική”. Στη συνέχεια, το δείγμα θερμαίνεται στους $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες. Η πιθανή απώλεια βάρους οφείλεται στην απομάκρυνση της

υγροσκοπικής υγρασίας. Το άθροισμα των δύο τιμών υγρασίας εκφράζει την ολική υγρασία του δείγματος.[4]

- Περιεκτικότητα σε τέφρα

Η τέφρα αντιπροσωπεύει το στερεό υπόλειμμα, το οποίο παράγεται από την τέλεια καύση ξηρού κονιοποιημένου δείγματος λιγνίτη στους $550\pm 25^{\circ}\text{C}$ ή $750\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Αρχικά, γίνεται προθέρμανση του φούρνου και στην συνέχεια, τοποθετείται περίπου 1 γραμμάριο ξηρού δείγματος για 4 ώρες. Αν παρουσιαστεί ποσοστό τέφρας το οποίο ξεπερνά το 50%, το δείγμα θεωρείται λάσπη με περιορισμένη περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό.[4]

- pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα(EC)

Για την μέτρηση της ενεργού οξύτητας(pH), το κονιοποιημένο δείγμα λιγνίτη, το οποίο έχει περίπου 10 γραμμάρια επί του ξηρού, αναμειγνύεται με 250 ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αναδεύεται έντονα και αφήνεται για 1 ώρα μέχρι να κατακαθίσουν τα θρεπτικά συστατικά. Στη συνέχεια, μετράται το pH με 'πεχάμετρο'. Οι μετρήσεις pH χαρακτηρίζουν τα δείγματα ως όξινα, ουδέτερα και βασικά σύμφωνα με τις κατηγορίες εδαφών, όπως ορίζονται από το USDA (<http://soils.usda.gov>). Για παράδειγμα, δείγματα με pH(5,5-6,5) είναι ελαφρώς όξινα ενώ με pH(6,6-7,3) είναι ουδέτερα. Το προηγούμενο διάλυμα διέρχεται από διηθητικό χαρτί. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σε $\mu\text{S}/\text{cm}$) μετράται στο διήθημα με ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο. Με τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας προσδιορίζεται ουσιαστικά η συγκέντρωση αλάτων στο δείγμα. Η υψηλή τιμή EC επομένως, ερμηνεύεται ως υψηλή αλατοπεριεκτικότητα στο δείγμα και αντίστροφα. Τα κύρια ανόργανα διαλυμένα συστατικά τα οποία συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι τα ιόντα του K, του Na, του Ca, του Mg και του Cl.[4]

- Περιεκτικότητα σε C, H, N, S, O

Με τη βοήθεια αυτόματου αναλυτή (Carlo Erba EAGER 200) προσδιορίζονται οι περιεκτικότητες στα στοιχεία C, H, N, S. Τα δείγματα κονιοποιούνται στα 250 mm. Καταγράφονται η μέγιστη και ελάχιστη τιμή, όσον αφορά το στοιχειακό άνθρακα C, το H, το N, το S. Από τις τιμές του λόγου C/N εντοπίζεται ο εμπλουτισμός ή ο απεμπλουτισμός του αζώτου. Για παράδειγμα, εάν τα δείγματα είναι φτωχά σε άζωτο τότε αυτό πιθανότατα να οφείλεται σε οξείδωση ή ωρίμανση των δειγμάτων. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο κάθε δείγματος υπολογίζεται έμμεσα με βάση τον τύπο(όλες οι τιμές αναφέρονται σε δείγμα επί ξηρού και άνευ τέφρας):[4]

$$O = 100 - (C + H + N + S)$$



Εικόνα 2.3 : Συσκευή Carlo Erba EAGER 200

- Πορώδες

Σύμφωνα με τους Danielson and Sutherland (1986) το ολικό πορώδες ενός εδάφους (P_t) προσδιορίζεται από τη σχέση :

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right)$$

όπου, ρ_b = φαινόμενη πυκνότητα

ρ_p = ειδικό βάρος

Σε ζυγισμένη κωνική φιάλη 50 ml τοποθετούνται 25 γραμμάρια κονιοποιημένου αεροξηρανθέντος δείγματος, του οποίου είναι γνωστή η υγροσκοπική υγρασία. Η φιάλη επαναζυγίζεται με το περιεχόμενό της και προστίθενται 50 ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού και αναδεύεται συνεχώς, ώστε να αφαιρεθεί ο εγκλωβισμένος, μεταξύ των κόκκων, αέρας. Έπειτα, η φιάλη αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι 50 ml. Καταγράφεται η θερμοκρασία του περιεχομένου και η φιάλη ζυγίζεται. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία μόνο με απιονισμένο νερό προσέχοντας η τελική θερμοκρασία να είναι ίδια. Το ειδικό βάρος δίνεται από τη σχέση:

$$\rho_p = \rho_w \left(\frac{(W_s - W_a)}{(W_s - W_a) - (W_{sw} - W_w)} \right)$$

όπου, ρ_w = η πυκνότητα του νερού (g/cm^3) στη θερμοκρασία μέτρησης

W_s = το βάρος φιάλης και δείγματος (διορθωμένο ως προς την υγροσκοπική υγρασία)

W_a = βάρος φιάλης

W_{sw} = το βάρος φιάλης με το δείγμα και νερό

W_w = το βάρος φιάλης με το νερό στη θερμοκρασία μέτρησης

Η φαινόμενη πυκνότητα ρ_b προσδιορίζεται ως εξής: το κονιοποιημένο δείγμα εισάγεται σε κυλινδρικό μεταλλικό δειγματολήπτη γνωστού όγκου, υφίσταται 100 κρούσεις και κατόπιν ξηραίνεται στους 105°C και ζυγίζεται. Από το λόγο της μάζας προς τον όγκο του δείγματος προκύπτει η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος. Κατασκευάζεται ένα διάγραμμα της εκατοστιαίας μεταβολής του πορώδους μετά από μίξη με 5% κατά βάρος δείγματος για να διαπιστωθεί εάν τα δείγματα στο σύνολο τους προκάλεσαν αύξηση, δηλαδή βελτίωση του πορώδους του εδάφους, ή μείωση.

Επιπρόσθετα, προσδιορίζεται το πορώδες των δειγμάτων και εντοπίζονται υψηλές και χαμηλές τιμές. Η διαδικασία αυτή αποτελεί εναλλακτική μέθοδο στην περίπτωση κοκκώδων εδαφών, καθώς επίσης, και όταν το δείγμα είναι διαταραγμένο. Η μέθοδος παρουσιάζει το μειονέκτημα της επαναληψιμότητας λόγω της υποκειμενικότητας του χειριστή.[4]

- Περαιτότητα

Η περαιτότητα εκφράζεται από το συντελεστή υδροπεραιτότητας ή υδραυλικής αγωγιμότητας $K(\text{cm}/\text{sec})$. Τα κονιοποιημένα δείγματα ξηραίνονται στους 40°C για την απομάκρυνση της αρχικής τους υγρασίας. Χρησιμοποιούνται πλαστικοί κυλινδρικοί σωλήνες, στους οποίους τοποθετούνται 500 γραμμάρια δειγματικού μίγματος εδάφους. Τα μίγματα τοποθετούνται στους σωλήνες και με κατακόρυφα χτυπήματα στην επάνω επιφάνειά τους συμπιέζονται έτσι ώστε, το τελικό ύψος τους μέσα στους σωλήνες να φτάσει στα 15 cm. Στη συνέχεια, προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι το ύψος των 10 cm πάνω από την ελεύθερη επιφάνεια του συμπιεσμένου μίγματος. Με ειδική διάταξη η στάθμη του νερού στο σωλήνα διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το διερχόμενο νερό συλλέγεται σε ογκομετρικό σωλήνα. Παράλληλα, μετράται ο χρόνος, ο οποίος απαιτείται για τη δίοδο συγκεκριμένου όγκου νερού. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται διαδοχικές μετρήσεις και υπολογίζεται ο συντελεστής K σε τυχαία χρονικά διαστήματα με βάση την εξίσωση :

$$K = \frac{QL}{Aht}$$

όπου, Q = η ποσότητα του διερχόμενου νερού(cm^3)

L = μήκος δοκιμίου μέσα στον κυλινδρικό σωλήνα(cm)

A = η διατομή του κυλινδρικού σωλήνα (cm^2)

h = το ύψος της στήλης του νερού από την ελεύθερη επιφάνεια του εδάφους μέχρι την ελεύθερη επιφάνεια του νερού (cm)

t = ο χρόνος που απαιτείται για τη συγκέντρωση ποσότητας Q του διερχόμενου απιονισμένου νερού(sec)

Εν συνεχεία, προσδιορίζεται ο μέσος όρος των συντελεστών K από τις μετρήσεις για διαφορετικούς όγκους και χρονικά διαστήματα. Αν γίνει προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών συμπίεσης των δειγμάτων με αντίστοιχες συνθήκες που επικρατούν στο προς καλλιέργεια υπόστρωμα, τότε η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του συντελεστή K , δεν είναι ίδια με αυτή που προτείνεται στα διάφορα διεθνή πρότυπα. Πρέπει να σημειωθεί ότι, η μη συμπίκνωση των δειγμάτων πριν από τη δοκιμή περατότητας, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων. Αν η διαφορά των τιμών, οι οποίες προκύπτουν από τις δοκιμές περατότητας είναι στα όρια του σφάλματος, τότε συνεπάγεται ότι η αναλογία μίξης δείγματος - εδάφους δεν επιτρέπει την εξαγωγή απόλυτων συμπερασμάτων και προτείνεται σε επόμενο στάδιο η μελέτη της περατότητας σε ως έχει δείγματα λιγνίτη. Σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα θα είναι υποβοηθητικά έτσι ώστε, να εκτιμηθεί η περατότητα σε περίπτωση μίξης με εδάφη. Από τη μεταβολή της υδραυλικής ροής συναρτήσει του χρόνου, υπολογίζεται η ιδανική καμπύλη ροής για κάθε δείγμα και αποτυπώνεται η πραγματική καμπύλη ροής όπως προκύπτει από τα δεδομένα των εργαστηριακών μετρήσεων. Ελέγχεται η εκατοστιαία μεταβολή του συντελεστή διαπερατότητας K , ο οποίος εκφράζει την περατότητα του εδάφους μετά από μίξη με 5% κατά βάρος δείγματος και διακρίνονται τα δείγματα, τα οποία προκάλεσαν αύξηση ή μείωση του συντελεστή περατότητας. Ο προσδιορισμός της περατότητας και του πορώδους αποτελεί ένα μέσο αξιολόγησης των φυσικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Τα φυσικά χαρακτηριστικά σχετίζονται με τη κυκλοφορία του αέρα και του νερού. Σε περίπτωση που το δείγμα είναι διαταραγμένο, αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για τον προσδιορισμό αυτό, ενώ για απόλυτες μετρήσεις της φαινόμενης πυκνότητας απαιτείται αδιατάρακτο δείγμα. Οι τιμές μπορεί να μην είναι απόλυτες και να εκφράζουν ημι-ποσοτικά τις μεταβολές λόγω ανομοιομορφίας των δειγμάτων, διαφυγής υγρασίας κατά τη δειγματοληψία ή λόγω της πιθανής διαταραγμένης υφής, η οποία επέδρασε σημαντικά στον προσδιορισμό της περατότητας.[4]

- Ικανότητα συγκράτησης υγρασίας

Το αποξηραμένο δείγμα κονιοποιείται, τοποθετείται πάνω σε ειδική πορώδη κεραμική πλάκα και αφήνεται να κορεστεί με H_2O για 12 ώρες. Στη συνέχεια, το δείγμα μαζί με

την κεραμική πλάκα τοποθετείται σε ειδικό θάλαμο, στον οποίο εφαρμόζεται πίεση 33 kPa(0,33 bar), όπου παραμένει για 48 ώρες. Ύστερα, το δείγμα ζυγίζεται (M1) και τοποθετείται σε ξηραντήριο στους 105°C για 2 ώρες. Έπειτα, απομακρύνεται από το ξηραντήριο και ζυγίζεται ξανά (M2). Η διαφορά βάρους M1-M2 εκφράζει την ποσότητα του νερού που μπορεί να συγκρατήσει το δείγμα. Η ικανότητα συγκράτησης υγρασίας(WC) δίνεται από τη σχέση :

$$WC = \left(\frac{M_w}{M_s} \right) \cdot 100$$

όπου, $M_w = M_1 - M_2$ μάζα νερού

$M_s = M_2$ μάζα δείγματος ξηραμένο στους 105°C για 2 ώρες

Η ποσότητα του νερού, την οποία μπορεί να συγκρατήσει το έδαφος είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, δεν είναι διαθέσιμη στα φυτά όλη η ποσότητα του νερού, η οποία συγκρατείται από το έδαφος. Ο όρος *ικανότητα συγκράτησης υγρασίας* εκφράζει τη ποσότητα του νερού, την οποία μπορεί να συγκρατήσει το έδαφος σε συνθήκες πεδίου. Έπειτα, αποτυπώνεται η εκατοστιαία μεταβολή της ικανότητας συγκράτησης υγρασίας(WC) του εδάφους μετά από ανάμειξη με 5% κατά βάρος δείγματος. Μέσω αυτού μπορούμε να δούμε ποια δείγματα προκάλεσαν αύξηση, δηλαδή βελτίωση της ικανότητας αυτής του εδάφους. Καλύτερα αποτελέσματα είναι αυτά με τα μεγαλύτερα ποσοστά αύξησης.[4]

- Σημείο μάρανσης

Για την μελέτη του σημείου μάρανσης του δείγματος, ακολουθείται η διαδικασία, η οποία εφαρμόστηκε για την μελέτη της ικανότητας συγκράτησης υγρασίας, με την μόνη διαφορά να βρίσκεται στην πίεση, η οποία εφαρμόζεται στον ειδικό θάλαμο. Εδώ, η πίεση είναι 1500 kPa(15 bar). Το σημείο μάρανσης(WP) δίνεται από τη σχέση:

$$WP = \left(\frac{M_w}{M_s} \right) \cdot 100$$

όπου, $M_w = M_1 - M_2$ μάζα νερού

$M_s = M_2$ μάζα δείγματος ξηραμένο στους 105°C για 2 ώρες

Παρατηρείται το ποιά δείγματα προκαλούν αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους στο σημείο μάρανσης. Η ικανότητα συγκράτησης υγρασίας(WC) και το σημείο μάρανσης(WP) αποτελούν τις δύο παραμέτρους υπολογισμού της διαθέσιμης υγρασίας (AW) στα φυτά σύμφωνα με τη σχέση $[AW]=[WC]-[WP]$. [4]

- Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων(CEC) είναι μια παράμετρος των εδαφών, η οποία δηλώνει την ικανότητα τους για συγκράτηση κατιόντων. Η ικανότητα αυτή καθορίζεται από τη ποσότητα αργιλικών ορυκτών ή και χουμικών συστατικών, τα οποία περιέχονται στο έδαφος. Αυτά τα δύο συστατικά αποτελούν την αποθήκη κατιόντων στο έδαφος και είναι πολύ σημαντικά, καθώς βελτιώνουν τη θρεπτική ικανότητα και την ικανότητα συγκράτησης υγρασίας του εδάφους. Τα αμμώδη εδάφη με μικρό ποσοστό οργανικής ύλης έχουν μικρή CEC, ενώ αργιλικά και χουμώδη εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερη CEC. Μείωση της τιμής CEC προκαλεί μείωση στην αποτελεσματικότητα του εδάφους να συγκρατεί και να διαθέτει στα φυτά θρεπτικά συστατικά. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων CEC εκφράζεται σε meq ανά 100 γραμμάρια εδάφους. Ένα meq ισούται με την ποσότητα ενός στοιχείου ή ένωσης, το οποίο θα αντικαταστήσει ένα meq υδρογόνου. Από τις τιμές διαπιστώνεται εάν το έδαφος παρουσιάζει μικρή ή μεγάλη CEC, αν για παράδειγμα η τιμή CEC είναι μικρή, τότε σημαίνει ότι περιέχει μικρή ποσότητα αργίλων. Καλύτερα αποτελέσματα είναι αυτά που έχουν τιμή CEC. [4]

- Περιεκτικότητα σε χουμικά και φουλβικά οξέα

Τα κύρια κλάσματα των χουμικών συστατικών είναι τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα. Η διάκριση γίνεται ανάλογα με τη διαλυτότητά τους. Τα χουμικά οξέα είναι το κλάσμα, το οποίο είναι διαλυτό σε αλκαλικό διάλυμα, αλλά κροκιδώνεται σε pH

μικρότερο του 2. Έχει χρώμα σκούρο καστανό ως μαύρο. Τα φουλβικά οξέα είναι το κλάσμα, το οποίο είναι διαλυτό σε όξινες αλλά και αλκαλικές συνθήκες. Έχει χρώμα ανοιχτό κίτρινο έως κίτρινο καστανό. Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε χουμικά και φουλβικά οξέα, περίπου 2 γραμμάρια δείγματος, ισοδύναμης μάζας οργανικής ουσίας, επί ξηρού και άνευ τέφρας, τοποθετούνται σε φιάλη των 250 ml. Προστίθενται 100 ml αντιδραστηρίου 0,1 M NaOH και η φιάλη σφραγίζεται και αναδεύεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, διαχωρίζεται το διάλυμα σκούρου χρώματος από το στερεό υπόλειμμα με φυγοκέντρηση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, μέχρι το διάλυμα, το οποίο λαμβάνεται μετά τη φυγοκέντρηση να είναι διαυγές. Το τελικό στερεό υπόλειμμα αποτελεί το κλάσμα των χουμινών. Το διάλυμα, το οποίο συγκεντρώνεται από όλες τις φυγοκεντρήσεις και συνιστά το κλάσμα των χουμικών συστατικών, οξειδώνεται με πυκνό HCl μέχρι pH 1. Έπειτα, με φυγοκέντρηση διαχωρίζεται το διαλυτό υλικό, τα φουλβικά οξέα, από το κροκιδωμένο, τα χουμικά οξέα. Τα χουμικά οξέα αποξηραίνονται στους 70°C για 48 ώρες και ζυγίζονται. Ύστερα, προσδιορίζεται η περιεχόμενη τέφρα με καύση στους 550°C και οι τιμές ανάγονται σε ποσοστά επί τοις εκατό κατά βάρος. Το διάλυμα των φουλβικών οξέων διηθείται μέσω ρητίνης, η οποία κατακρατεί το κλάσμα των φουλβικών οξέων. Η ρητίνη στη συνέχεια, ξεπλένεται για την απομάκρυνση των φουλβικών οξέων και το διάλυμα διέρχεται μέσω ρητίνης κατιοανταλλαγής(CER). Τέλος, το διάλυμα υφίσταται λυοφιλοποίηση έτσι ώστε, να απομονωθούν τα φουλβικά οξέα, τα οποία ζυγίζονται και ανάγονται σε ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος. Παρατηρείται η μέγιστη τιμή και η ελάχιστη τιμή για την περιεκτικότητα σε χουμικά και φουλβικά οξέα. Τα δείγματα λιγνίτη με τις υψηλότερες τιμές σε χουμίνες είναι τα περισσότερο ενανθρακωμένα και συνεπώς τα καταλληλότερα για παρασκευή εδαφοβελτιωτικών.[4]

- Περιεκτικότητα σε καρβοξυλικές ομάδες

Μίγμα λιγνίτη ελεύθερων ανόργανων συστατικών, το οποίο λαμβάνεται με επίδραση διαλύματος HCl - H₂SO₄ μάζας 50-100 γραμμαρίων τοποθετείται σε φιάλη με πόμα των 125 ml και προστίθενται 10 ml 0,1 M Ca(OAc)₂ και 40 ml αποσταγμένου νερού ελεύθερου CO₂. Το διάλυμα αναδεύεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, διηθείται το εναιώρημα και ξεπλένεται προσεκτικά το υπόλειμμα με

αποσταγμένο νερό ελεύθερο CO₂. Το διήθημα και το υλικό της πλύσης συγχωνεύονται με διάλυμα 0,1 M NaOH μέχρι pH 9,8. Έπειτα, γίνονται υπολογισμοί και προκύπτει η περιεκτικότητα καρβοξυλικών ομάδων ανά γραμμάριο.[4]

- Περιεκτικότητα σε φαινολικές ομάδες

Υπολογισμός ολικής οξύτητας

Μίγμα λιγνίτη ελεύθερο ανόργανων συστατικών, το οποίο λαμβάνεται με επίδραση διαλύματος HCl - H₂SO₄ μάζας 50-100 γραμμαρίων τοποθετείται σε φιάλη με πόμα των 125 ml και προστίθενται 20 ml 0.2 M Ba(OH)₂. Ταυτόχρονα, προετοιμάζεται τυφλό δείγμα με 20 ml 0,2 M Ba(OH)₂. Ο αέρας από κάθε φιάλη εκδιώκεται με τη βοήθεια ρεύματος αερίου αζώτου. Έπειτα, οι φιάλες σφραγίζονται και αναδεύονται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το εναιώρημα διηθείται και ξεπλένεται προσεκτικά το υπόλειμμα με αποσταγμένο νερό ελεύθερο CO₂. Το διήθημα και το υλικό της πλύσης συγχωνεύονται με διάλυμα 0,5 M HCl μέχρι το pH να γίνει 8,4. Γίνονται υπολογισμοί και προκύπτει η ολική οξύτητα ανά γραμμάριο.

Η περιεκτικότητα σε φαινολικές ομάδες προσδιορίζεται από την σχέση :

$$\text{Φαινολικές ομάδες} = \text{Ολική οξύτητα} - \text{Καρβοξυλικές ομάδες}$$

Παρατηρούνται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές για τις περιεκτικότητες σε καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες. Καταλληλότερα είναι τα δείγματα με τις μεγαλύτερες τιμές.[4]

- Ταχύτητα ορυκτοποίησης αζώτου

Η ορυκτοποίηση αζώτου είναι μια διεργασία μετατροπής του οργανικού αζώτου σε ανόργανες μορφές, αμμωνία και νιτρικά, μέσω της δράσης μικροοργανισμών. Η διεργασία αυτή συντελεί στην αύξηση του βιοδιαθέσιμου αζώτου, καθώς τα φυτά δεν είναι ικανά να απορροφήσουν το άζωτο οργανικών ενώσεων. Η διεργασία της

ορυκτοποίησης του αζώτου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τον τύπο του εδάφους, την περιεχόμενη οργανική ύλη, το ολικό άζωτο, το λόγο C/N, το pH, τη θερμοκρασία, την υγρασία, την οξύτητα του εδάφους, τα περιεχόμενα θρεπτικά συστατικά και την αλληλεπίδραση εδάφους-φυτού. Παρατηρείται η πορεία του ρυθμού ορυκτοποίησης του αζώτου και καταγράφονται σε πίνακα αθροιστικά τα αποτελέσματα μέσω της επώασης των δειγμάτων με θρεπτικό διάλυμα σε διάρκεια 12 εβδομάδων. Για τον υπολογισμό της ταχύτητας ορυκτοποίησης ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. Σε μίγμα λιγνίτη - εδάφους, αναλογίας ένα προς ένα, μάζας 15 γραμμαρίων προστίθενται ίση ποσότητα χαλαζία και το μίγμα τοποθετείται σε υαλοβάμβακα. Το μίγμα ξεπλένεται με 100 ml 0,01 M CaCl₂ και στο έκπλυμα προσδιορίζεται η περιεχόμενη αμμωνία και τα νιτρικά. Στη συνέχεια, στο αρχικό μίγμα προστίθενται 25 ml θρεπτικού διαλύματος, μίγμα K₂SO₄, CaSO₄, MgSO₄ για την ανάπτυξη μικροβιακού πληθυσμού. Η επώαση γίνεται σε ξηραντήριο σε θερμοκρασία 25°C για μια εβδομάδα. Με την ολοκλήρωση του χρόνου επώασης το μείγμα ξεπλένεται με 100 ml 0,01 M CaCl₂ και στο έκπλυμα προσδιορίζεται η περιεχόμενη αμμωνία και τα νιτρικά. Η διαδικασία επώασης - έκπλυσης - προσδιορισμού NH₃ και νιτρικών επαναλαμβάνεται κάθε εβδομάδα για 3 συνεχείς μήνες. Ο προσδιορισμός αμμωνίας και νιτρικών γίνεται με χρήση φασματοφωτομετρίας με την συσκευή HACH DR 4000. Από τα αποτελέσματα αποσαφηνίζεται, ποια δείγματα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ταχύτητα ορυκτοποίησης του αζώτου και ποια τις μικρότερες, με καλύτερα να είναι αυτά, τα οποία παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές. [4]



Εικόνα 2.4 : HACH DR 4000

- Περιεκτικότητα σε βιοδιαθέσιμα στοιχεία και ιχνοστοιχεία.

Η περίπτωση της διαφοροποίησης των γεωχημικών δεδομένων υποδηλώνει τους διαφορετικούς χημισμούς των αντίστοιχων γεωλογικών περιθωρίων των λεκανών ανθρακογένεσης απ τις οποίες προέρχονται τα δείγματα. Ελέγχονται οι ποσότητες των Ca, Fe, Mg, K, Na. Αν τα δείγματα είναι φτωχά σε K (<1%) απαιτείται προσθήκη καλίου σε ενδεχόμενη εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό. Αναφορικά με τα ιχνοστοιχεία, οι συγκεντρώσεις τους ελέγχονται ως προς την τοξικότητα. Σε περίπτωση που ξεπερνούν τα όρια των τιμών τοξικότητας, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο ενδεχόμενος μεγάλος βαθμός αραίωσης αυτών κατά την εφαρμογή τους, καθώς αποτελούν μικρό ποσοστό(<10%) του υποστρώματος. Ακολουθείται η εξής διαδικασία : κονιοποιημένο ξηρό δείγμα μάζας 2 γραμμαρίων εμβαπτίζεται σε διάλυμα 1 M MgCl₂ όγκου 16 ml και ουδέτερου pH και αναδεύεται συνεχώς για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση πραγματοποιείται στο διήθημα της παραπάνω διαδικασίας. Τα διαλύματα αναλύονται με τη βοήθεια φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, με χρήση φασματοφωτόμετρου, συσκευή HACH DR 4000, για τα κύρια στοιχεία Ca, Fe, K, Mg και Na και φασματομετρίας μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος για τα ιχνοστοιχεία, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, U, Zn, Co, Mo, Ba, B, Ga, Rb, Sr, V. Τα συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις συνιστούν ιδιαίτερα τοξικούς ρυπαντές. Μετά τις μετρήσεις, διαπιστώνεται εάν παρουσιάζονται διακυμάνσεις στην παρουσία χημικών στοιχείων στο έδαφος και παρατηρείται η ύπαρξη μέτριας, περιορισμένης ή και σημαντικής έκπλυσης.[4]

2.3 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα

Οι πλέον καθοριστικές ιδιότητες για έλεγχο καταλληλότητας του λιγνίτη για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικών και οργανοχουμικών λιπασμάτων είναι ο βαθμός ενανθράκωσης, η περιεκτικότητα σε τέφρα, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η περιεκτικότητα σε χουμικά συστατικά και η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία. Χρήζει ελέγχου η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών για την παρουσία θεικών και θειούχων ορυκτών για να εξαχθούν τελικά συμπεράσματα ως προς τη καταλληλότητα χρήσης των δειγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν συγκέντρωση μεγαλύτερη του 4% σε θείο. Η πιθανή δυσμενής επίδραση της ανόργανης φάσης στις υπό μελέτη ιδιότητες είναι δυνατό να μειωθεί με επιλογή και αξιοποίηση καθαρότερων πρώτων υλών. Σε περίπτωση αυξημένων θειούχων ή και θειικών ορυκτών δεν αποκλείεται η εφαρμογή του λιγνίτη σε αλκαλικά εδάφη. Σε χαμηλού βαθμού ωρίμανσης λιγνίτη την ορθότερη παράμετρο προσδιορισμού του βαθμού ενανθράκωσης συνιστά η υγρασία. Σε περίπτωση διαταραγμένης υφής των δειγμάτων η προσδιοριζόμενη υγρασία δε δύναται να αξιολογηθεί ως παράμετρος ενανθράκωσης. Για την εκτίμηση του βαθμού ενανθράκωσης αλλά και για να αναγνωριστούν τα γενικά χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης υπολογίζονται οι ατομικοί λόγοι H/C και O/C. Συσχετίζοντας τις δύο παραμέτρους pH και EC παρατηρείται εάν υπάρχει αρνητική ή θετική συσχέτιση. Στην περίπτωση αρνητικής συσχέτισης, τα διαλυμένα άλατα μειώνουν το pH.

Τέλος, αν τα δείγματα παρουσιάσουν υψηλές περιεκτικότητες σε χουμικά οξέα έχουν βελτιωμένη απόδοση ως οργανοχουμικά. Η πληθώρα των γεωλογικών μεταλλευμάτων στον Ελλαδικό χώρο επιτρέπει την χρήση λιγνίτη για την βελτίωση των χαρακτηριστικών του εδάφους, τη συγκράτηση θρεπτικών συστατικών αλλά και οργανικών ενώσεων. Από εργαστηριακές μετρήσεις του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών προέκυψε ότι η προσθήκη έστω και περιορισμένης ποσότητας οργανικών ιζημάτων στο έδαφος, τα φυσικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση. Η πρόταση για στροφή στην οργανική λιπασματοποίηση, με εδαφοβελτιωτικά και λιπάσματα παρασκευασμένα από λιγνίτη, γίνεται όχι μόνο λόγω του πλούτου της Ελλάδας σε ανεκμετάλλευτα αποθέματα λιγνίτη αλλά και της προσπάθειας βιώσιμης και φιλικής προς το περιβάλλον χρήσης

του και της παράλληλης μείωσης της ενεργειακής χρήσης του, η οποία βλάπτει αποδεδειγμένα το περιβάλλον.[4]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ - ΑΝΘΡΑΚΟΝΗΜΑΤΑ

3.1 Πληροφορίες και Χρήση Ενεργού Άνθρακα

Ο όρος ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ανθρακούχων υλικών, τα οποία παρουσιάζουν ανεπτυγμένη πορώδη δομή και εκτεταμένη ειδική επιφάνεια στο εσωτερικό τους. Η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα είναι οποιαδήποτε οργανική ύλη υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Μικροσκοπικά, η δομή του μοιάζει με τσαλακωμένες λωρίδες χαρτιού, οι οποίες είναι αναμειγμένες με μικρά κομμάτια ξύλου και υπάρχουν κοιλώματα, ρωγμές και περιοχές, όπου παράλληλες επίπεδες επιφάνειες απέχουν μόλις μερικά νανόμετρα μεταξύ τους. Διαθέτει μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου και το εσωτερικό του είναι ένα τεράστιο δίκτυο πόρων.[5] Πιο συγκεκριμένα, ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει ειδική επιφάνεια έως και 1500 m². [6] Συνεπώς, ο ενεργός άνθρακας είναι ένα εξαιρετικό προσροφητικό μέσο, το οποίο βρίσκει εφαρμογές σε αποχρωματισμούς και την απομάκρυνση των οσμών στην βιομηχανία τροφίμων και ποτών, καθαρισμό υγρών όπως χυμοί φρούτων, βρώσιμα έλαια και αλκοολούχα ποτά, απογλωρίωση, ανάκτηση διαλυτών, υπόστρωμα σε καταλύτες και την απομάκρυνση τοξικών ουσιών.[5]



Εικόνα 3.1 : Ενεργός Άνθρακας

Η κύρια ιδιότητα του ενεργού άνθρακα, η οποία οφείλεται στην πορώδη δομή του, είναι η ικανότητα του να προσροφά και να συγκρατεί ουσίες, οι οποίες βρίσκονται σε αέρια ή υγρή μορφή. Η *προσρόφηση* είναι η ικανότητα των στερεών ουσιών να προσελκύουν στην επιφάνεια τους μόρια των ουσιών ή των αερίων με τα οποία έρχονται σε επαφή.[5] Τα φίλτρα ενεργού άνθρακα αποτελούν την αιχμή της τεχνολογίας καθαρισμού του νερού. Σημαντικό ρόλο έχει η αξιοποίησή τους σε διεργασίες σχετιζόμενες με την ποιότητα του πόσιμου νερού. Χρησιμοποιούνται είτε μόνα τους, ως αυτόνομες μονάδες καθαρισμού του νερού, κυρίως σε δίκτυα πόλεων, είτε συνδυαστικά με διάφορες ρητίνες για μεγαλύτερη ικανότητα φιλτραρίσματος, όπως για παράδειγμα τα οικιακά φίλτρα νερού. Επίσης, ευρεία χρήση τους συναντάται σε μεθόδους προφίλτρασης, όπως είναι η υπερδιήθηση, σε συστήματα επεξεργασίας νερού και σε τελικά φίλτρα, μετά τον κύριο καθαρισμό για την απομάκρυνση υπολειμμάτων. Πέρα από την επεξεργασία του νερού, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για καθαρισμό του αέρα, όπως για παράδειγμα στα κλιματιστικά και στις υψικάμινους εργοστασίων, για καθαρισμό αποβλήτων, για ανακύκλωση και για δηλητηριάσεις στην ιατρική.[7] Επιπρόσθετα, εκτενής αξιοποίηση του συναντάται στην σύλληψη πτητικών οργανικών ενώσεων από το βάψιμο, το στεγνό καθάρισμα, την κτηνοτροφία και την οινοποίηση. Στην κτηνοτροφία χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο, πρόσθετη ζωοτροφή, βοήθημα επεξεργασίας και μη γεωργικό συστατικό, ενώ στην βιολογική οινοποίηση, ο ενεργός άνθρακας επιτρέπεται να χρησιμοποιείται ως παράγοντας επεξεργασίας για την προσρόφηση χρωστικών από συμπυκνώματα λευκού σταφυλιού και αρκετές φορές χρησιμοποιείται ως βιοκάρβουνο. Τέλος, διεξάγεται έρευνα για την δυνατότητα των ενεργών ανθράκων να αποθηκεύουν φυσικό αέριο και αέριο υδρογόνο.[8] Το πορώδες υλικό λειτουργεί σαν σφουγγάρι για διαφορετικούς τύπους αερίων. Μερικοί άνθρακες έχουν καταφέρει να επιτύχουν ικανοποιητικές ενέργειες σύνδεσης και να κριθούν ικανοί για το εγχείρημα. Μετά την αποθήκευση των αερίων καυσίμων, η επιβολή υψηλότερης θερμοκρασίας στον ενεργό άνθρακα μπορεί να αποβάλλει από την εσωτερική επιφάνεια του το φυσικό αέριο και είτε να καεί για να εκτελέσει εργασία, είτε στην περίπτωση αερίου υδρογόνου να εξαχθεί για χρήση σε κυψέλη καυσίμου υδρογόνου.[5] Η αποθήκευση αερίου σε ενεργούς άνθρακες είναι μια ελκυστική μέθοδος αποθήκευσης αερίου, επειδή το αέριο μπορεί να αποθηκευτεί σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης, χαμηλής μάζας και μικρού όγκου. Οι Η.Π.Α., για παράδειγμα, έχουν καθορίσει ορισμένους στόχους, τους οποίους επιθυμούν να

επιτύχουν στον τομέα της έρευνας και ανάπτυξης υλικών νανοπορώδους άνθρακα. Αρκετοί στόχοι έχουν επιτευχθεί, αλλά πολλά ιδρύματα, συμπεριλαμβανομένου του προγράμματος ALL-CRAFT, το οποίο βρίσκεται υπό την καθοδήγηση του αμερικανικού Υπουργείου Ενέργειας, συνεχίζουν να εκτελούν εργασίες σε αυτόν τον πολλά υποσχόμενο τομέα.[8]



Εικόνα 3.2 : Φίλτρα Ενεργού Άνθρακα

Η πρώτη εφαρμογή του ενεργού άνθρακα έγινε από τους αρχαίους Αιγύπτιους, οι οποίοι το 1500 π.Χ. περίπου, χρησιμοποίησαν ξυλάνθρακα για την εξυγίανση αέρα και πόσιμου νερού.[5] Η πρώτη σύγχρονη χρήση του εντοπίζεται το 1862, όταν δημιουργήθηκε ένα φίλτρο άνθρακα για τον καθαρισμό πόσιμου νερού. Τα θεμέλια για την παραγωγή του μπήκαν στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν η αυξημένη ανάγκη για αποχρωματισμό ζάχαρης οδήγησε στην δημιουργία ενεργών ανθράκων από φυτικά υλικά.[6] Η πραγματική, όμως, ανάπτυξη της παραγωγής ξεκίνησε κατά τη διάρκεια του Α' Παγκοσμίου Πολέμου, όταν ενεργός άνθρακας αξιοποιήθηκε σε μάσκες αερίου για την προστασία από δηλητηριώδη χημικά αέρια.[5]

Ο λιγνίτης έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως πρώτη ύλη για παραγωγή ενεργού άνθρακα και οι τελικές ιδιότητές του, οι οποίες είναι η ειδική επιφάνεια και η απόδοση του ως φίλτρο, εξαρτώνται άμεσα τόσο από τη μέθοδο και την θερμοκρασία επεξεργασίας, όσο και από τα αρχικά χαρακτηριστικά του λιγνίτη. Αρχικά, ο λιγνίτης πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, οι πτητικές οργανικές ουσίες του απομακρύνονται ως αέρια προϊόντα και ξεκινάει να σχηματίζεται ένα εξαιρετικά πορώδες υλικό άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Έπειτα, ακολουθεί το βήμα της ενεργοποίησης, ώστε να επιτευχθεί μια ικανοποιητική τιμή ειδικής επιφάνειας απομακρύνοντας το εξανθράκωμα, το οποίο δημιουργείται κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Το βήμα της ενεργοποίησης μπορεί να παραληφθεί με την χρήση της τεχνολογίας των περιστροφικών κλιβάνων. Σε αυτήν την περίπτωση, η ενεργοποίηση συμβαίνει ταυτόχρονα με την πυρόλυση σε μία επί τόπου αντίδραση με τον αέρα. Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας είναι οικονομικά ελκυστική για την παραγωγή φθηνών ενεργών εξανθρακωμάτων με ένα μόνο βήμα πυρόλυσης-ενεργοποίησης σε περιστροφικό κλίβανο.[9]

3.1.1 Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται είτε με φυσική είτε με χημική ενεργοποίηση της πρώτης ύλης, η οποία είναι βιολογικής προέλευσης. Η φυσική ενεργοποίηση αποτελείται από την εξανθράκωση του ανθρακούχου δείγματος και από την ενεργοποίηση του προϊόντος προσροφητικού άνθρακα παρουσία CO_2 ή ατμού. Από την άλλη πλευρά, η χημική ενεργοποίηση αποτελείται από ένα μόνο βήμα, καθώς η εξανθράκωση και η ενεργοποίηση συμβαίνουν ταυτόχρονα. Στην χημική ενεργοποίηση, η εξανθράκωση του δείγματος γίνεται παρουσία χημικών παραγόντων, όπως είναι ο χλωριούχος ψευδάργυρος ZnCl_2 και το υδροξείδιο του καλίου KOH . Η φυσική ενεργοποίηση απαιτεί την απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας εσωτερικής ανθρακικής μάζας, ώστε να επιτευχθεί μια καλά αναπτυγμένη δομή του άνθρακα, ενώ στην χημική ενεργοποίηση οι χημικοί παράγοντες δυσχεραίνουν το σχηματισμό πίσσας, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη των πόρων του υλικού.[5] Οι εφαρμοζόμενες

θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες στην χημική ενεργοποίηση, οπότε η ανάπτυξη μιας πορώδους δομής είναι πιο οικονομικοί σε αυτήν την περίπτωση.[10]



Εικόνα 3.3 : Αντιδραστήρας Πορόλωσης Λιγνίτη

3.1.2 Φυσική Ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση πραγματοποιείται στους 800°C έως 1100°C, παρουσία ασθενούς οξειδωτικού παράγοντα, ο οποίος εφαρμόζεται στο προϊόν την ανθρακοποίησης. Οι συχνότεροι παράγοντες ενεργοποίησης είναι οι το O, το CO₂ και το H₂O ή ακόμα και συνδυασμοί τους.[5] Κατά την διάρκεια της ενεργοποίησης, πυρολύεται ο άνθρακας, ανοίγουν οι φραγμένοι πόροι και η επιφάνεια των κόκκων εκτίθεται στον παράγοντα ενεργοποίησης.[11] Σαν αποτελέσματα, προκύπτουν η δημιουργία 'θέσεων προσρόφησης' και η αύξηση της διαμέτρου των πόρων. Η παραγωγή ενεργού άνθρακα από λιγνίτη, με τη μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης με CO₂, αποτελεί έντονο ερευνητικό πεδίο και ορισμένοι ερευνητές έχουν δημοσιεύσει

εργασίες στις οποίες μελετάται η διαδικασία αυτή. Ορισμένα παραδείγματα είναι τα εξής :[5]

Οι H. Fukuyama και S. Teraï παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από αυστραλιανό λιγνίτη. Το δείγμα τοποθετήθηκε αρχικά σε περιστροφικό κλίβανο με ταχύτητα περιστροφής έξι στροφές το λεπτό και αποξηράθηκε υπό ροή αζώτου στους 200°C για μία ώρα. Εν συνεχεία, θερμάνθηκε μέχρι τη θερμοκρασία ενεργοποίησης, η οποία ήταν από 700°C έως 850°C. Στη θερμοκρασία ενεργοποίησης σταμάτησε η ροή του αζώτου και ξεκίνησε η ροή διοξειδίου του άνθρακα. Ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν από 6 λεπτά έως και 3 ώρες. Η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας, η οποία ήταν $S_{\text{BET}}=884 \text{ m}^2/\text{g}$, επετεύχθη όταν η θερμοκρασία ενεργοποίησης ήταν στους 850°C και ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν 3 ώρες.[12]

Ο G. Skodras και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν ελληνικό λιγνίτη για την παραγωγή. Αρχικά, τα δείγματα ξεπλύθηκαν με τρία διαφορετικά διαλύματα οξέων HCl και HF, με μια διαδικασία τριών σταδίων, προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανόργανα υλικά. Κατόπιν, τα δείγματα πυρόλυθηκαν και θερμάνθηκαν υπό ροή αζώτου στους 800°C και 900°C για 30 λεπτά και μετά για την ενεργοποίηση σταμάτησε η ροή αζώτου και ξεκίνησε η ροή διοξειδίου του άνθρακα στους 800°C και 900°C αντίστοιχα. Ο χρόνος ενεργοποίησης έφτασε τις 6 ώρες. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας ξεπέρασε τα 1200 m^2/g και επετεύχθη για πυρόλυση και ενεργοποίηση στους 900°C και χρόνο ενεργοποίησης τις 6 ώρες.[13]

Οι P. Samaras, E. Diamadoroulos και G. P. Sakellariopoulos παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από λιγνίτη της Πτολεμαΐδας. Αρχικά, τα δείγματα επεξεργάστηκαν με τρία διαφορετικά διαλύματα οξέων υδροχλωρικού οξέος και υδροφθορίου σε τρία στάδια. Η επεξεργασία αυτή έγινε για την απομάκρυνση της περιεχόμενης ανόργανη ύλης. Ακολούθησε η πυρόλυση σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 600°C, 700°C, 800°C και 900°C για 1 ώρα. Τα δείγματα από τα οποία δεν αφαιρέθηκαν τα ανόργανα συστατικά ενεργοποιήθηκαν υπό ροή μείγματος αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα με αναλογία τρία προς ένα, ενώ τα δείγματα στα οποία αφαιρέθηκε η ανόργανη ύλη ενεργοποιήθηκαν υπό ροή καθαρού διοξειδίου του άνθρακα. Η ειδική επιφάνεια των προϊόντων ενεργών ανθράκων ήταν λιγότερη από 160 m^2/g . [14]

Οι A. Ahmadpour και D.D. Do χρησιμοποίησαν λιγνίτη ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ενεργού άνθρακα. Περίπου 15 γραμμάρια άνθρακα μεγέθους 212 έως 250 μm πυρολύθηκαν μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα στους 750°C υπό ροή αζώτου για 2 ώρες. Ποσότητα 5 γραμμαρίων από το πυρολυμένο δείγμα τοποθετήθηκε σε άλλο γυάλινο αντιδραστήρα και θερμάνθηκε μέχρι τους $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ υπό ροή αζώτου. Όταν επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία η ροή αζώτου αντικαταστάθηκε από ροή διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτές τις συνθήκες, το δείγμα παρέμεινε από 3 έως 60 ώρες. Η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας ήταν $884\text{ m}^2/\text{g}$ και επετεύχθη όταν η θερμοκρασία ενεργοποίησης ήταν στους 800°C και ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν 60 ώρες.[15]

3.1.3 Χημική Ενεργοποίηση

Στην χημική ενεργοποίηση, ο λιγνίτης εμποτίζεται με τον παράγοντα ενεργοποίησης είτε αναμειγνύοντας τον με διάλυμά του είτε με ρεύμα αερίου του. Το εμποτισμένο υλικό θερμαίνεται, απουσία αέρα, σε θερμοκρασία, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 400°C και των 800°C , και ακολουθεί διαδικασία πυρολυτικής αποσύνθεσης. Ο ρόλος του παράγοντα ενεργοποίησης συνίσταται στην οξειδωση του υλικού, η οποία βοηθά στην καύση της δομής του εξανθρακώματος και επομένως στην ανάπτυξη μικροπορώδους δομής, η οποία είναι και επιθυμητή. Η θερμοκρασία κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης και ο βαθμός εμποτισμού με τον παράγοντα ενεργοποίησης είναι οι δύο κύριοι παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν τις τελικές προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η βέλτιστη θερμοκρασία της διαδικασίας πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά για να αποκτηθεί υλικό με χρήσιμες ιδιότητες.[5] Ισχύει ότι ο συνολικός όγκος πόρων του προϊόντος ενισχύεται με την αύξηση του βαθμού εμποτισμού. Ωστόσο, υφίσταται σημείο κορεσμού, μετά το οποίο η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εμποτισμού μεγαλώνει τόσο τη διάμετρο των πόρων, όσο μειώνεται το μικροπορώδες. Επομένως, κρίνεται αναγκαίο να προσδιοριστεί το βέλτιστο της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του βαθμού εμποτισμού.[10]

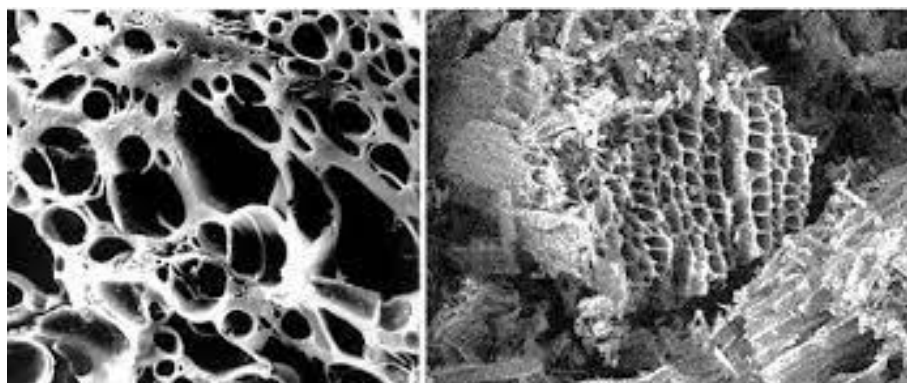
Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει την παραγωγή ενεργού άνθρακα με χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιώντας σαν χημικό παράγοντα το υδροξείδιο του καλίου. Οι ενεργοί άνθρακες, οι οποίοι προκύπτουν από τη χημική ενεργοποίηση παρουσιάζουν πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια και ξεπερνά τα 2000 m²/g. Επίσης, είναι αποδεδειγμένο ότι η χημική ενεργοποίηση με υδροξείδιο του καλίου είναι μία άκρως αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή ενεργών ανθράκων με περιορισμένη κατανομή μεγέθους πόρων και με ανεπτυγμένο πορώδες. Ενδεικτικά παρουσιάζονται μερικές εργασίες, στις οποίες παρήχθη ενεργός άνθρακας μέσω χημικής ενεργοποίησης με υδροξείδιο του καλίου:[5]

Ο T. Kawano και οι συνεργάτες του, δημοσίευσαν το 2007 μία εργασία στην οποία παρήγαγαν ενεργό άνθρακα από κοκ πετρελαίου. Το κοκ περιείχε περίπου 95% άνθρακα. Αρχικά, το κοκ λειοτριβήθηκε σε μέγεθος κόκκων 0,85-1 μm. Έπειτα, μισό γραμμάριο κοκ αναμείχθηκε με διάφορες ποσότητες διαλύματος υδροξειδίου του καλίου ώστε να προκύπτει αναλογία βάρους υδροξειδίου του καλίου - κοκ ίση με 2, 3 και 5. Το προκύπτον μίγμα τοποθετήθηκε σε έναν οριζόντιο κυλινδρικό κλίβανο όπου αποξηράθηκε στους 110°C για 1 ώρα υπό ροή αζώτου. Στη συνέχεια, το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι την προκαθορισμένη θερμοκρασία ενεργοποίηση, η οποία ήταν από 500°C έως 800 °C, ενώ ο χρόνος θέρμανσης ήταν 1 ώρα. Μετά την ενεργοποίηση, το προϊόν ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα παράγωγα της ενεργοποίησης. Οι ενεργοί άνθρακες, οι οποίοι παρήχθησαν από αναλογία βάρους υδροξειδίου του καλίου - κοκ ίση με 5 και θερμοκρασία ενεργοποίησης τους 800°C εμφάνισαν ειδική επιφάνεια της τάξεως των 1800 m²/g.[16]

Ο G.G. Stavropoulos χρησιμοποίησε λιγνίτη. Τα δείγματα λιγνίτη λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος μικρότερο από 180 μm και σε κάθε δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν δύο γραμμάρια δείγματος. Αυτή η ποσότητα δείγματος αναμείχθηκε με υδροξείδιο του καλίου, μέσα σε ένα κατάλληλο αντιδραστήρα, σε αναλογία βάρους υδροξείδιο του καλίου λιγνίτης ίση με τέσσερα. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε σε φούρνο όπου θερμάνθηκε στους 800°C υπό ροή αζώτου. Η ενεργοποίηση διήρκεσε από 1 έως 3 ώρες. Μετά την ενεργοποίηση, το δείγμα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και υδροχλωρικό οξύ για την απομάκρυνση του υδροξειδίου του καλίου. Ο ενεργός

άνθρακας, ο οποίος προέκυψε από τη δοκιμή με χρόνο ενεργοποίησης τρεις ώρες, είχε τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας $S_{\text{BET}}=2234 \text{ m}^2/\text{g}$. [17]

Ο D. Lozano-Castello και οι συνεργάτες του, παρήγαγαν ενεργό άνθρακα από ισπανικό λιγνίτη με κοκκομετρία 600-1000 μm . Αρχικά, αναμίχθηκαν 2 γραμμάρια ανθρακίτη με απεσταγμένο νερό και 1 έως 5 γραμμάρια υδροξειδίου του καλίου για 2 ώρες στους 60°C. Το μείγμα αποξηράθηκε στους 110°C για ένα βράδυ. Έπειτα, το δείγμα θερμάνθηκε ως τη θερμοκρασία ενεργοποίησης 700°C έως 800°C υπό διάφορες ροές αζώτου και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για χρόνο από 30 λεπτά έως και 2 ώρες. Ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος προέκυψε από ποσότητα 4 γραμμαρίων υδροξειδίου του καλίου, θερμοκρασία ενεργοποίησης 700°C, και 1 ώρα παραμονής στη θερμοκρασία ενεργοποίησης είχε τη μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας και ήταν της τάξεως των 3200 m^2/g . [18]

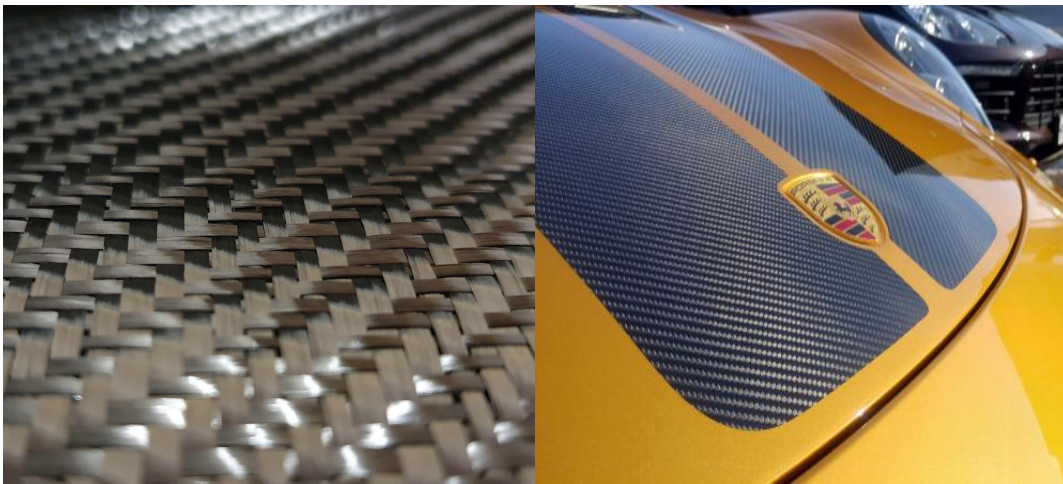


Εικόνα 3.4 : Πορώδες Ενεργού Άνθρακα

3.2 Ανθρακονήματα

Τα ανθρακονήματα είναι υλικά, τα οποία αποτελούνται κυρίως από ίνες άνθρακα. Οι ίνες τους απαρτίζονται από άτομα άνθρακα, των οποίων οι χημικοί δεσμοί είναι παράλληλοι με τους άξονες των ινών, με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με τα καθιερωμένα βιομηχανικά κράματα, όπως το αλουμίνιο και τα είδη του χάλυβα. Επίσης, χαρακτηρίζονται από το χαμηλότερο βάρος τους, την

μεγαλύτερη ακαμψία, την χαμηλότερη θερμική διαστολή, την μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ανάλογα την εφαρμογή, και την αντίσταση στην κόπωση και την διάβρωση, συγκριτικά με τα υλικά, τα οποία ανταγωνίζονται. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν τα ανθρακονήματα πολύτιμο προϊόν για πλήθος κατασκευών και χρήσεων. Συμπερασματικά, βρίσκονται εκτενώς σε εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν υψηλή προστιθέμενη αξία σε μεγάλες αντοχές, όπως η αεροναυπηγική για μείωση του βάρους με παράλληλη διατήρηση της δομικής ακεραιότητας, η βιομηχανία των αγωνιστικών οχημάτων για άμεση βελτίωση της απόδοσης, η αεροδιαστημική, οι μηχανές και τα αγωνιστικά ποδήλατα για αύξηση της ανθεκτικότητας.[7]



Εικόνα 3.5 : Ανθρακονήματα

3.2.1 Παραγωγή Ανθρακονημάτων

Για την παραγωγή των ανθρακονημάτων χρησιμοποιούνται κυρίως πολυακριλονιτρίλιο και πίσσα. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια διεξάγεται έρευνα προκειμένου να εισαχθεί και ο λιγνίτης στις κύριες πρώτες ύλες παραγωγής των ανθρακονημάτων και αξίζει να σημειωθεί ότι η έρευνα προχωρά με σταθερά βήματα ξεπερνώντας εμπόδια και βελτιώνοντας τις συνθήκες παραγωγής.[19] Η διαδικασία παραγωγής αποτελείται από πέντε στάδια. Στο πρώτο στάδιο, ο λιγνίτης θεωρείται προπαρασκευαστικό υλικό και κρίνεται με βάση τις ανθρακικές του ιδιότητες, οι οποίες είναι το pH, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, η περιεκτικότητα του σε υγρασία,

τέφρα, C, H₂, O, N και S. Έπειτα, ο λιγνίτης θερμαίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία και σε περιβάλλον ελεύθερο οξυγόνου. Αυτή η διαδικασία, η οποία ονομάζεται σταθεροποίηση, αφαιρεί τα μη ανθρακικά στοιχεία και αναδιατάσσει τα άτομα άνθρακα προκειμένου να σχηματιστεί μια πλούσια ανθρακική δομή. Το σταθεροποιημένο προπαρασκευαστικό υλικό θερμαίνεται στη συνέχεια σε αδρανή ατμόσφαιρα σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, συνήθως στην περιοχή 1000°C - 3000°C. Με τον τρόπο αυτό, απομακρύνονται περαιτέρω τα εναπομείναντα μη ανθρακικά στοιχεία, αφήνοντας πίσω μια ουσία, η οποία αποτελείται κυρίως από άνθρακα. Ύστερα, εκτελείται η γραφίτιοποίηση και σε αυτό το στάδιο το υλικό υποβάλλεται σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες για να ευθυγραμμιστούν τα άτομα του άνθρακα και να δημιουργηθεί τακτοποιημένη κρυσταλλική δομή, αυξάνοντας την αντοχή και την αγωγιμότητα του υλικού. Τέλος, οι προκύπτοντες ίνες άνθρακα επικαλύπτονται με προστατευτικό υλικό για τυχούσα διάβρωση τους και τη βελτίωση της σύνδεσής τους με άλλα υλικά σε εφαρμογές σύνθετων υλικών.[5]

3.3 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα

Η ζήτηση για ενεργό άνθρακα αυξάνεται ολοένα και περισσότερο κάθε χρόνο, καθώς πλέον χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως βασικό μέσο διαχωρισμού και φιλτραρίσματος σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω. Παγκοσμίως, ο ενεργός άνθρακας παράγεται κυρίως μέσω επεξεργαστικής μεθόδου, η οποία αξιοποιεί ως πρώτη ύλη το μεταλλουργικό κοκ.[5] Η παγκόσμια αγορά του μεταλλουργικού κοκ ανέρχεται στα 4.72 δισεκατομμύρια δολάρια και η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του υπερβαίνει κατά πολύ τους 1 εκατομμύριο τόνους. Ο λιγνίτης έχει χρησιμοποιηθεί ερευνητικά με επιτυχία ως πρώτη ύλη για παραγωγή ενεργού άνθρακα. Η επιστημονική κοινότητα θεωρεί ότι τα αποθέματα λιγνίτη της Δυτικής Μακεδονίας και της Πελοποννήσου είναι ικανά να παράγουν ενεργό άνθρακα, του οποίου η απόδοση και οι μετέπειτα εφαρμογές θα εξαρτηθούν από την εκάστοτε μέθοδο επεξεργασίας και παραγωγής.[7] Γενικά αξίζει να αναφερθεί ότι η ανάπτυξη παρόμοιων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας αναμένεται να αποδώσει σημαντικά οφέλη στην προσέλκυση νέων επενδύσεων και στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας, υπό την προϋπόθεση βέβαια ότι δεν θα αποδειχθεί ασύμφορη συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής, τις οποίες εφαρμόζουν οι παραγωγοί παγκοσμίως.[11]

Η χρήση των ανθρακονημάτων σε εφαρμογές υψηλής αντοχής περιορίζεται από το πολύ υψηλό κόστος τους, το οποίο οφείλεται στο υψηλό κόστος των κύριων πρώτων υλών παραγωγής τους. Τα τελευταία χρόνια γίνονται συστηματικές ερευνητικές προσπάθειες με στόχο να προκύψουν εναλλακτικά πρόδρομα υλικά ανθρακονημάτων, όπως για παράδειγμα ο λιγνίτης, μέσω επεξεργασίας ανθράκων χαμηλού θερμογόνου δύναμης και βιομάζας. Έχουν χρησιμοποιηθεί λιγνίτες από την Αυστραλία και παρατηρήθηκε σχετική επιτυχία σε αυτή την προσπάθεια, σε εργαστηριακή κλίμακα. Παρότι η παραγωγή ανθρακονημάτων από το λιγνίτη φαίνεται προς το παρόν τεχνικά πρόωρη και οικονομικά ασύμφορη, εκτιμάται ότι η ωρίμανση και η πρόοδος αυτών των μεθόδων μπορεί να αξιοποιήσει τα λιγνιτικά αποθέματα της Δυτικής Μακεδονίας και της Πελοποννήσου ως πρόδρομα υλικά ανθρακονημάτων. Σημειώνεται ότι ρινίδια άνθρακα χρησιμοποιούνται ήδη εκτεταμένα σε βιομηχανικές εφαρμογές σε Ιαπωνία και Ηνωμένες Πολιτείες ως πρόδρομα υλικά ανθρακονημάτων. Τέλος, αξίζει η

αναφορά στο γεγονός ότι, άλλα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, τα οποία μπορούν να παραχθούν από λιγνίτη, είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο, τα οποία εντοπίζονται σε πληθώρα καθημερινών εφαρμογών.[7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΥΔΡΟΓΟΝΟ

4.1 Εισαγωγή στο Υδρογόνο

Το H_2 υπάρχει σε αφθονία πάνω στην Γη, ωστόσο δεν συναντάται σε μεγάλες ποσότητες ως ξεχωριστό στοιχείο. Κυρίως συνδέεται με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα στους υδρογονάνθρακες. Το υδρογόνο, το οποίο είναι “δεσμευμένο” στο νερό και στις οργανικές ενώσεις, αποτελεί περισσότερο από το 70% της ύπαρξης του στην επιφάνεια της γης. Είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο αλλά διακρίνεται για τις ενεργειακές του ιδιότητες.[20] Αξιοποιείται σαν πρώτη ύλη σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών και είναι καύσιμο, το οποίο επαρκεί για να τροφοδοτήσει τις ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας για ηλεκτρισμό και για μεταφορές.[21] Τα τελευταία χρόνια θεωρείται το επικρατέστερο για μελλοντική αντικατάσταση του φυσικού αερίου, του πετρέλαιο και των παραγώγων του, όπως είναι η βενζίνη, το μαζούτ και η κηροζίνη. Το H_2 για να υπάρξει ως ξεχωριστό στοιχείο μπορεί να παραχθεί από άλλες ευρέως διαθέσιμες πρώτες ύλες, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα, η βιομάζα και το νερό. Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας υδρογόνου παράγεται στα πετροχημικά εργοστάσια και χρησιμοποιείται για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, για την αποθείωση του πετρελαίου, την παρασκευή λιπασμάτων και πλαστικών. Επίσης, συνήθως καταναλώνεται επιτόπου και δεν κυκλοφορεί στην αγορά, καθώς υπολογίζεται ότι μόνο το 5% του υδρογόνου χαρακτηρίζεται ως “εμπορικό προϊόν” και δύναται να μεταφερθεί σε υγρή ή αέρια μορφή.[21]

Εδώ και πολλά χρόνια στην ενεργειακή επιστημονική κοινότητα υφίσταται ο όρος “Οικονομία του Υδρογόνου”. Με απλά λόγια, το H_2 θα γίνει το κύριο μέσο αποθήκευσης και μεταφοράς ενέργειας. Τρεις είναι οι σημαντικότεροι λόγοι, οι οποίοι συνδράμουν σε αυτό το εγχείρημα και ο πρώτος είναι η αυξημένη ενεργειακή ασφάλεια.[21] Παρότι, αποτελεί αντικείμενο εκτενών συζητήσεων, οι περισσότεροι γεωλόγοι και μηχανικοί, οι οποίοι ασχολούνται με τις τεχνολογίες του πετρελαίου, είναι πεπεισμένοι ότι στα επόμενα 10 χρόνια θα καταναλωθεί η μισή ποσότητα του διαθέσιμου προς χρήση πετρελαίου. Επιπρόσθετα, τα αποθέματα του φυσικού αερίου

εξαντλούνται με τον ίδιο ρυθμό και δεν θα αργήσουν και αυτά να φτάσουν στην ίδια ποσότητα αποθέματος. Συνεπώς, εκτελείται έρευνα για την ομαλή μετάβαση στην επόμενη γενιά ενεργειακών πόρων και την αποφυγή καταστροφικών οικονομικών μεταβολών. Οι Η.Π.Α., για παράδειγμα, έχουν επενδύσει 2 δισεκατομμύρια δολάρια στην ενεργειακή βιομηχανία για αυτόν τον σκοπό. Ο δεύτερος λόγος, είναι η προοπτική της “Οικονομίας του Υδρογόνου” να μειώσει τις εκπομπές του CO₂. Είναι κοινά αποδεκτό ότι οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα προκαλούν κλιματικές αλλαγές. Στις Η.Π.Α. η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας και ο τομέας των μεταφορών ευθύνονται για το 65% των εκπομπών. Η χρήση του H₂ ως καύσιμο για μεταφορές θεωρείται ευεργετική σε αυτήν την προσπάθεια μείωσης των εκπομπών, καθώς δεν περιέχει άνθρακα και δεν μολύνει το περιβάλλον. Επίσης, η παραγωγή υδρογόνου, μέσω της αεριοποίησης του λιγνίτη, προσφέρει την δυνατότητα της σύλληψης και της απομόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Ο τρίτος λόγος, είναι το όφελος στην ποιότητα του αέρα. Ο τομέας των μεταφορών συνδράμει στην υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα, ειδικά των πόλεων.[22] Τα συμβατικά οχήματα εκπέμπουν επιβλαβείς C_xH_y, CO, SO_x, NO_x και επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα. Το κύριο παράγωγο της χρήσης του υδρογόνου είναι ο ατμός νερού και η ταυτόχρονη απουσία αερίων του θερμοκηπίου συμβάλλουν στην αναβάθμιση και την διατήρηση της καλής ποιότητας του αέρα. [21]

4.2 Τρόποι Παραγωγής Υδρογόνου

Οι βασικοί τρόποι παραγωγής H₂ είναι η θερμοχημική αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό υψηλής θερμοκρασίας -με δυνατότητα την δέσμευση και την αποθήκευση του άνθρακα-, η αεριοποίηση βιομάζας, η ηλεκτρόλυση του νερού, η απόσταξη άνθρακα -συγκεκριμένα η πυρόλυση του κοκ-, η μερική οξειδωση ορυκτών καυσίμων, η αποσύνθεση υδρογονανθράκων και αμμωνίας, η θερμοχημική διεργασία θείου-ιωδίου και η αεριοποίηση του λιγνίτη. Εάν το υδρογόνο παράγεται από ανανεώσιμη ενέργεια ή από το φυσικό αέριο, δύναται σε μεγάλο ποσοστό το ανθρακικό αποτύπωμα να είναι ουδέτερο. Εάν παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού απαιτείται η χρήση ηλεκτρικής ενέργειας και συνεπώς δημιουργούνται εκπομπές για την παραγωγή της. Γενικά, η αποκεντρωμένη παραγωγή θεωρείται η

βέλτιστη επιλογή δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί την ανάγκη για εγκατάσταση υποδομών διανομής, αφού τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του υδρογόνου με τα σημερινά δεδομένα θεωρείται κοστοβόρα.[21]

Το H_2 παράγεται από τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα και η πολυπλοκότητα της διαδικασίας ποικίλλει. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται σαν προϊόν, πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται για να εξασφαλιστεί η βιωσιμότητα της διεργασίας. Ο λιγνίτης μπορεί να αναμορφωθεί, μέσω διάφορων τεχνολογιών αεριοποίησης, για να παράγει υδρογόνο. Η συγκεκριμένη διεργασία εφαρμόζεται εμπορικά και το μέγεθος των παγκόσμιων αποθεμάτων άνθρακα έχει προβληματίσει τους επιστήμονες για το εάν ο άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή H_2 , πράγμα το οποίο θα μπορούσε να επιτρέψει σε χώρες, όπως για παράδειγμα η Κίνα ή η Ινδία, να στραφούν προς την “*Οικονομία του Υδρογόνου*”. Ωστόσο, αυτό απαιτεί την δέσμευση του άνθρακα, ο οποίος απελευθερώνεται από την αεριοποίηση. Αυτό ίσως, διαδραματίσει έναν συμπληρωματικό ρόλο προκειμένου να απαλλαχθεί το ενεργειακό μίγμα από τον άνθρακα και να βελτιωθεί η απόδοση τόσο στην παροχή όσο και στη ζήτηση.[21]

4.3 Αεριοποίηση Υδρογόνου

Η αεριοποίηση είναι η θερμική διεργασία, η οποία μετατρέπει, με τη βοήθεια οξειδωτικού μέσου -όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο, ο αέρας και οι υδρατμοί- τα στερεά καύσιμα σε αέριο μίγμα χαμηλής ή μέσης θερμογόνου ικανότητας. Η διαφορά της καύσης και της αεριοποίησης με αέρα είναι ο λόγος του αέρα προς το απαιτούμενο οξυγόνο για πλήρη καύση και στην πρώτη περίπτωση είναι υπερστοιχειομετρικός($\lambda > 1$), ενώ στην αεριοποίηση είναι υποστοιχειομετρικός($\lambda < 1$). Η αεριοποίηση του λιγνίτη πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες σταθερής, κινούμενης ή ρευστοποιημένης κλίνης σε θερμοκρασίες άνω των $700^\circ C$. Οι αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι ενδόθερμες και η απαιτούμενη θερμική ενέργεια μπορεί να προσδοθεί άμεσα με οξείδωση των αντιδρώντων συστατικών, εάν το οξειδωτικό είναι αέρας ή οξυγόνο ή έμμεσα με μεταφορά θερμότητας από εξωτερική πηγή, εάν το οξειδωτικό μέσο είναι ο

ατμός. Η πρώτη περίπτωση λέγεται *αυτόθερμη*, ενώ η δεύτερη λέγεται *αλλόθερμη*. Το στερεό καύσιμο μετατρέπεται σε αέρια, όπως CO, CO₂, CH₄ και σε άλλες ανόργανες ενώσεις σε πολύ μικρές ποσότητες, όπως NH₃, HCl, HCN, H₂O σε ενώσεις βαρέων C_xH_y, όπως πίσσα, ενώ απομένει H₂O και μικρό ποσοστό τέφρας και οξειδίων.[23]



Εικόνα 4.1 : Πειραματικός Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής Κλίνης

Η αεριοποίηση αποτελείται από πέντε στάδια. Το πρώτο στάδιο, είναι η ξήρανση του λιγνίτη, η οποία πραγματοποιείται περίπου στους 100°C - 200°C, είναι ενδόθερμη και συμβαίνει κατά της είσοδο στον αεριοποιητή. Ο ατμός, ο οποίος παράγεται αναμιγνύεται με την ροή του αερίου και εμπλέκεται στην διαδικασία με χημικές αντιδράσεις, όπως είναι η αντίδραση του υδραερίου. Το δεύτερο στάδιο, είναι η πυρόλυση. Ο λιγνίτης θερμαίνεται στους 300°C - 500°C απουσία οξυγόνου, του οποίου η δράση περιορίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων του λιγνίτη. Η πυρόλυση έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών, την δημιουργία σταθερών αέριων προϊόντων, όπως το H₂, το CO, το CO₂, το CH₄, το C₂H₆, και το C₂H₄ και την παρασκευή ατμού βαρέων C_xH_y, ανθρακικού υπολείμματος και βαρύτερων υγρών κλασμάτων, όπως πίσσα. Η σύσταση του προϊόντος της πυρόλυσης εξαρτάται από τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, την τελική τιμή της και τον χρόνο παραμονής σε αυτή. Το τρίτο στάδιο, είναι η καύση των αερίων, υγρών και στερεών προϊόντων της πυρόλυσης, από το οξυγόνο του μέσου αεριοποίησης, προς τα σταθερά αέρια CO, CO₂ και H₂O. Στο τέταρτο στάδιο, πραγματοποιείται η αεριοποίηση των άκαυστων υγρών και στερεών προϊόντων της πυρόλυσης κατά την αντίδραση τους με τα προϊόντα της καύσης προς CO και H₂. Τέλος, στο πέμπτο στάδιο ο λιγνίτης υφίσταται αναμόρφωση και μέσω της αντίδρασης του υδραερίου έρχεται ισορροπία στις συγκεντρώσεις του CO, του CO₂, του H₂ και του H₂O.[23]

Το CO₂ αποτελεί κύριο παραπροϊόν της παραγωγής υδρογόνου από την αεριοποίηση του λιγνίτη και η ποσότητα του εξαρτάται από την αναλογία υδρογόνου - άνθρακα στο χρησιμοποιούμενο δείγμα λιγνίτη. Η ανάπτυξη βιώσιμης τεχνολογίας, κατά την οποία οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα θα είναι μηδενικές και θα συλλέγεται όλη η ποσότητα του προς αποθήκευση είναι κύριος στόχος των επιστημόνων. Η δέσμευσή του περιλαμβάνει την απομάκρυνση των ανθρακούχων προϊόντων από τα απαέρια του αεριοποιητή και του ατμοαναμορφωτή του μεθανίου και την αποθήκευση του σε υπόγεια μη πληρωμένα πεδία εξόρυξης πετρελαίου και σε βαθιά κοιτάσματα άνθρακα. Έχουν αναπτυχθεί τρεις τρόποι αποτελεσματικής δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα. Ο πρώτος τρόπος, είναι η μετάκαυση των απαερίων και η μετατροπή τους σε προϊόντα με μεγάλη περιεκτικότητα σε άζωτο. Επιτυγχάνεται μέσω της διεργασίας των αμινών, οι οποίες είναι οι αζωτούχες οργανικές ενώσεις. Ο δεύτερος τρόπος ονομάζεται πρόκαυση και το διοξείδιο του άνθρακα δεσμεύεται κατά την διάρκεια παραγωγής του υδρογόνου. Ο τρίτος τρόπος είναι η καύση οξυγόνου - καυσίμου. Το καύσιμο, μέσω της καύσης με καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό, μετατρέπεται σε πηγή θερμότητας και αερίων, υδρατμών και διοξειδίου του άνθρακα. Έτσι, με την συμπύκνωση των υδρατμών καθίσταται εύκολος ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα από το υπόλοιπο αέριο μείγμα.[23]

Στην ακολουθία της διεργασίας υπάρχει συνήθως ένας βραστήρας και ένας ακόμα διαχωριστής - απορροφητής υδρόθειου. Η δράση του βραστήρα είναι ο επιπρόσθετος διαχωρισμός των αερίων, καθώς απομακρύνει το CO₂, το οποίο έχει “ξεφύγει” από τον αρχικό διαχωριστή. Ο βραστήρας δεν επιτυγχάνει μηδενισμό της ποσότητας, αλλά την καθιστά αμελητέα. Το αέριο διοξείδιο οδηγείται στη συνέχεια για ψύξη με σκοπό να μετατραπεί σε υγρό για συλλογή και αποθήκευση. Από την άλλη πλευρά, ο διαχωριστής - απορροφητής H₂S απομακρύνει τις θειούχες ενώσεις, οι οποίες έχουν έντονη συσσωρευτική ικανότητα. Για οικονομικούς και πρακτικούς λόγους, το υδρόθειο μετά τον αρχικό διαχωρισμό του, μετατρέπεται σε H₂SO₄ για να συλλεχθεί και να πωληθεί εύκολα.

Η σύσταση του προϊόντος αερίου σύνθεσης, η ταχύτητα της αντίδρασης αεριοποίησης, καθώς και πολλά ακόμα χαρακτηριστικά της αεριοποίησης εξαρτώνται από την θερμοκρασία, το μέσο αεριοποίησης, την ταχύτητα της ροής του και την

μερική πίεσή του και την περιεκτικότητα του λιγνίτη σε υγρασία. Η θερμοκρασία είναι ο σημαντικότερος παράγοντας στην αεριοποίηση. Όσο αυξάνεται, τόσο ευνοείται η παραγωγή του H_2 και του CO , ενώ παράλληλα ελαττώνονται το CO_2 και το CH_4 και διασπώνται οι διάφοροι βαρείς υδρογονάνθρακες και η πίσσα, οι οποίοι δεν διασπάστηκαν κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθάει τον ρυθμό της αντίδρασης και την αύξηση του ποσοστού μετατροπής του άνθρακα στα προϊόντα του αερίου μείγματος. Το μέσο αεριοποίησης αποτελεί παράγοντα μείζονος σημασίας στην διαδικασία και καθορίζει την απόδοση, τον ρυθμό, την σύσταση και την θερμογόνο ικανότητα.[23] Τα πιο διαδεδομένα μέσα αεριοποίησης είναι ο αέρας, το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και ο ατμός. Ανάλογα με τον προϋπολογισμό της διαδικασίας επιλέγεται το μέσο αεριοποίησης. Για παράδειγμα, ο ατμός, όντας πιο σύνθετος ως μέσο αεριοποίησης, από τον άφθονο αέρα της ατμόσφαιρας, είναι και πιο κοστοβόρος. Από την άλλη πλευρά, το CO_2 συγκριτικά με τον ατμό, δεν απαιτεί την επιπλέον ενέργεια για εξάτμιση του νερού. Επιπρόσθετα, επικουρικά με την προσπάθεια για δέσμευση και αξιοποίηση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα, η παρουσία CO_2 στην αεριοποίηση αυξάνει το ποσοστό του H_2 και του CO στο τελικό αέριο μείγμα. Το CO_2 ωφελεί στην αποτελεσματική απομάκρυνση των πτητικών ουσιών του λιγνίτη και ενισχύει την απόδοσή του. Επιπλέον, η χρήση του ως μέσο αεριοποίησης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου με υψηλό ποσοστό διοξειδίου με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του σε επόμενη διαδικασία αεριοποίησης. Αναφορικά με την απόδοση και τον ρυθμό της αεριοποίησης, η μερική πίεση του μέσου αναλαμβάνει καταλυτικό παράγοντα, καθώς τυχούσα αύξησή της συντελεί στην αύξηση του ρυθμού αεριοποίησης και συνεπώς μεγαλύτερη μετατροπή άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα και μειώνονται το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα.[24] Συγκεκριμένα, σε υψηλή μερική πίεση του μέσου αεριοποίησης μπορεί να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης μετατροπή άνθρακα. Αυξάνοντας την ταχύτητα της ροής του μέσου, οι επιμέρους αντιδράσεις μειώνονται και παράγεται “πτωχότερο” αέριο σύνθεσης. Ωστόσο, η αύξηση της ταχύτητας στο στάδιο της πυρόλυσης μπορεί να οδηγήσει σε ταχύτερη απομάκρυνση των πτητικών ουσιών και σε μεγαλύτερη μετατροπή του άνθρακα. Ένας ακόμη, συντελεστής στην διαδικασία της αεριοποίησης είναι η υγρασία του λιγνίτη. Όσο μεγαλύτερη είναι η υγρασία, τόσο μειώνεται η θερμική απόδοση του καυσίμου. Αυτό συμβαίνει, διότι μέρος της θερμότητας, η οποία αποδίδεται στο σύστημα, δεσμεύεται για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Επακόλουθο είναι η απαιτούμενη ενέργεια, για την μετατροπή του άνθρακα στα προϊόντα του αερίου σύνθεσης αλλά και για την διάσπαση της πίσσας, να είναι ανεπαρκής. Η αύξηση της υγρασίας οδηγεί στην μείωση του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου και στην αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα λόγω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Για αυτό το λόγο, η θερμογόνος ικανότητα και η ποιότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης βελτιώνονται με την αρχική ξήρανση του λιγνίτη.[23]

4.4 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα

Η ταχεία αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού, της οικονομίας και του βιοτικού επιπέδου συνεπάγονται την εξίσου ταχεία αύξηση των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη. Σε παγκόσμια κλίμακα, το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η συμβατική αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων επιβαρύνει το περιβάλλον και καθιστά αναγκαία την στρόφη σε άλλες μορφές αξιοποίησης τους αλλά και σε άλλες “καθαρότερες” πηγές ενέργειας όπως είναι το υδρογόνο. Η διαχείριση των εκπομπών CO₂ είναι επιτακτική προκειμένου να αναχαιτιστεί η υπερθέρμανση του πλανήτη. Οι σημαντικότερες μέθοδοι για την μείωση των εκπομπών του CO₂ είναι η δέσμευση και η αποθήκευση του και η αξιοποίηση του σε ποικίλες θερμοχημικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα η εκμετάλλευση του ως μέσο αεριοποίησης.[23]

Η βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου από λιγνίτη θεωρείται πλέον εμπορική τεχνολογία. Διακρίνεται από το σχετικά χαμηλό κόστος της μονάδας και ειδικότερα το κόστος δύναται να μειωθεί περαιτέρω στις εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Σημαντική πρόκληση αποτελεί η προσπάθεια για ουδέτερο ανθρακικό αποτύπωμα. Οι διάφορες τεχνικές, οι οποίες εφαρμόζονται για την δέσμευση και την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα, δεν μπορούν ακόμα να θεωρηθούν πλήρως τεχνικά, περιβαλλοντικά και οικονομικά συμφέρουσες. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαία η έρευνα και η ανάπτυξη του τομέα για αύξηση της απόδοσης και της αξιοπιστίας του και περαιτέρω μείωση του αρχικού κόστους. Επίσης, αναμένεται πρόοδος ιδιαίτερα στον καθαρισμό και στον διαχωρισμό του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα από το παραγόμενο αέριο μείγμα. Αυτή περιλαμβάνει τόσο την εξέλιξη των καταλυτών, όσο και των υλικών προσρόφησης διαχωρισμού των αερίων για την παραγωγή του υδρογόνου. Η χρήση συνδυασμένου κύκλου παραγωγής ενέργειας με αεριοποίηση είναι πιθανό να επιτύχει την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου. Η τεχνολογία *IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle)* συνιστά την πλέον προηγμένη διαδικασία και επιτυγχάνονται η αφαίρεση του άνθρακα, ο οποίος περιέχεται στον λιγνίτη και η παραγωγή του H₂, με διεργασία πρόκαυσης. Η οικονομικά βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα προϋποθέτει και την αντίστοιχη μεγάλη ζήτηση στην αγορά, καθώς και την παράλληλη κατασκευή

υποδομών για τη μεταφορά και τη διανομή του υδρογόνου αλλά και για την αποθήκευση του CO₂. Η κεντροποιημένη παραγωγή, από υψηλής θερμοκρασίας διεργασίες, οι οποίες θα βασίζονται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και στην απορριπτόμενη θερμότητα των πυρηνικών σταθμών, θεωρείται ότι θα μπορεί να αποτελέσει μελλοντική επιλογή για αειφόρο ανάπτυξη.[21]

Το υδρογόνο πιθανολογείται ότι θα κερδίσει σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς εάν το κόστος παραγωγής, διανομής και τελικής αξιοποίησης μειωθούν και αν εφαρμοστούν πολιτικές με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος, όπως είναι ο περιορισμός των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Το κόστος παραγωγής H₂ από λιγνίτη πρέπει να μειωθεί έως 10 φορές και να υπάρξουν οικονομικά κίνητρα για την μείωση των εκπομπών, ώστε να θεωρηθεί το υδρογόνο ανταγωνιστικό ως καύσιμο. Το ανανεώσιμο υδρογόνο αναμένεται ότι θα διαδραματίσει καίριο ρόλο μακροπρόθεσμα. Το πλάνο της μετάβασης στην νέα ενεργειακή εποχή θα επηρεαστεί δραστικά από το κόστος και την διάρκεια ζωής των αρχικών υποδομών και του εξοπλισμού, καθώς υπολογίζεται ότι έχουν προσδόκιμο ζωής περίπου 20 χρόνια, σε αντίθεση με την διάρκεια ζωής των αντίστοιχων εξοπλισμών για τα ορυκτά καύσιμα, η οποία υπολογίζεται περίπου στα 60 χρόνια. Συμπερασματικά, η ενεργειακή πολιτική του μέλλοντος πρέπει να εξετάσει το θέμα της εφαρμογής “πράσινων” μεθόδων και πηγών ενέργειας, όπως είναι η παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα και συγκεκριμένα από τον λιγνίτη και να θέσει κίνητρα για την ομαλή αλλαγή του σκηνικού.[21]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

5.1 Εισαγωγή στο φυσικό αέριο

Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής καυσίμων και χημικών βασίζεται σήμερα στο πετρέλαιο. Η χρήση του πετρελαίου για παραγωγή ενέργειας είναι κοινώς αποδεκτό ότι παράγει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίες μολύνουν το περιβάλλον. Επιπλέον, τα αποθέματα του πετρελαίου υπολογίζονται ότι επαρκούν για τα επόμενα 50 - 60 χρόνια. Αντιθέτως, τα κοιτάσματα γαιανθράκων, οι οποίοι μπορούν να δημιουργήσουν, μέσω επεξεργασίας, και άλλες πρώτες ύλες για παραγωγή ενέργειας, θεωρείται ότι θα διαρκέσουν για 150 χρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη την εκτενέστερη διαθεσιμότητα τους σε παγκόσμια κλίμακα, την επιθυμία για ενίσχυση της δυνατότητας παροχής ενέργειας και την επιδίωξη της μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, είναι εμφανές ότι στο κοντινό μέλλον η παραγωγή ενέργειας θα στραφεί προς “καθαρότερους” και πιο περιβαλλοντικά φιλικούς πόρους.[25]

Το ορυκτό φυσικό αέριο απαρτίζεται από υδρογονάνθρακες και εντοπίζεται σε υπόγειες πετρελαιοφόρες κοιλότητες, στις οποίες βρίσκεται υπό υψηλή πίεση. Σε αυτές τις κοιλότητες, το φυσικό αέριο σχηματίστηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του σχηματισμού του πετρελαίου. Συγκριτικά με το πετρέλαιο, δεν χρειάζεται επεξεργασία πριν από την χρήση του και η καύση του είναι λιγότερο ρυπογόνος.[26] Επιπρόσθετα, χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμογόνο ικανότητα και δεν περιέχει θειούχες ενώσεις, οι οποίες είναι επικίνδυνες για το περιβάλλον. Ένα ακόμα πλεονέκτημα έναντι του πετρελαίου είναι η ικανότητα συνεχούς παροχής καυσίμου, καθώς δεν απαιτείται η κατασκευή εγκαταστάσεων για διατήρηση αποθεμάτων και συνεπώς εξοικονομούνται οικονομικά κεφάλαια.[25] Τα κοιτάσματα του βρίσκονται μακριά από τους τόπους κατανάλωσης του και συνεπώς πρέπει να μεταφέρεται. Η μεταφορά του διαφέρει ανάλογα με την κατάσταση του. Σε αέρια κατάσταση μεταφέρεται με δίκτυο αγωγών υπό υψηλή πίεση, ενώ σε υγρή “*Liquid Natural Gas*”(LNG) μεταφέρεται μέσω πλοίων. Παραδείγματα τέτοιων δικτύων αγωγών είναι

οι αγωγοί της Βόρειας Αμερικής, οι οποίοι εκτείνονται από τη Λουιζιάνα μέχρι το Τέξας και την Βοστώνη, καθώς και της Ρωσίας, οι οποίοι ξεκινούν από τα Ουράλια Όρη και καταλήγουν στην Δυτική Ευρώπη. Έχουν ανακαλυφθεί κοιτάσματα στην Αφρική, την Μέση Ανατολή και την Αλάσκα και η μεταφορά τους από αυτές τις περιοχές γίνεται με πλοία. Οι κύριοι προμηθευτές της γηραιάς Ηπείρου είναι η Ρωσία, η Αλγερία και η Νορβηγία, ενώ η Ελλάδα προμηθεύεται κυρίως από την Ρωσία.[26]

5.2 Το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG)

Το συνθετικό φυσικό αέριο, γνωστό παγκοσμίως ως “*Synthetic Natural Gas*” (SNG), αποτελείται κυρίως από CH_4 . Παρασκευάζεται είτε μέσω της ηλεκτρολυτικής παραγωγής H_2 και της χημικής αντίδρασης του με το CO_2 , είτε από την αναερόβια ζύμωση του βιομεθανίου, είτε από ορυκτά καύσιμα και συγκεκριμένα από τον λιγνίτη. Το SNG μπορεί να αναμειχθεί με το ορυκτό φυσικό αέριο ή να το αντικαταστήσει πλήρως, καθώς η απόδοσή του είναι συγκρίσιμη με του ορυκτού, αφού η περιεκτικότητά του σε μεθάνιο πλησιάζει το 100%. Επίσης, μπορεί να αξιοποιηθεί σαν καύσιμο σε οχήματα με την μορφή συμπιεσμένου φυσικού αερίου “*Compressed Natural Gas*”(CNG). Είναι αέριο ποικιλόμορφης εφαρμογής και χαρακτηρίζεται από μεγάλη απόδοση στην μετατροπή. Η ήδη υπάρχουσα υποδομή μεταφοράς του ορυκτού φυσικού αερίου διευκολύνει στην μεταφορά του από το μέρος παραγωγής προς το μέρος κατανάλωσης. Χρησιμοποιείται εκτενώς για θέρμανση, σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε μονάδες συμπαραγωγής. Έχει διαπιστωθεί ότι, όσο περισσότερο μεθάνιο περιέχεται στο SNG, τόσο μεγαλύτερη είναι η ολική χημική του ενέργεια και τόσο λιγότερη θερμότητα απελευθερώνεται στο στάδιο της μεθανοποίησης.[27]

Η περίοδος μετά τον Β’ Παγκόσμιο Πόλεμο μέχρι το 1980 αποτελεί την εποχή “έξαρσης” του φυσικού αερίου στις Ηνωμένες Πολιτείες. Το 1950, το φυσικό αέριο κάλυπτε το 17% των ενεργειακών αναγκών της χώρας και αυτό το ποσοστό εκτινάχθηκε στο 30% τις επόμενες δύο δεκαετίες. Το 1960, υπήρχε ανησυχία στους κυβερνητικούς και βιομηχανικούς κύκλους για πιθανή έλλειψη φυσικού αερίου, λόγω

της αυξανόμενης ανάγκης για παροχή και κατανάλωση. Η αμερικανική κυβέρνηση εφάρμοσε κανονισμούς για την χρήση και την τιμή του φυσικού αερίου και επένδυσε 2 δισεκατομμύρια δολάρια στην έρευνα για την αποδοτική μεθανοποίηση του λιγνίτη σε SNG. Το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών υλοποιήθηκε μέσα στην χώρα και τα αποτελέσματα αποτελούσαν επιτεύγματα του Υπουργείου Ενέργειας. Τα επόμενα χρόνια, τα οποία τα ακολούθησαν η πετρελαϊκή κρίση του 1970, ώθησαν τόσο την Γερμανία, όσο και την Μεγάλη Βρετανία, να ακολουθήσουν τα παράδειγμα των Ηνωμένων Πολιτειών στην έρευνα και την ανάπτυξη των μεθόδων αεριοποίησης λιγνίτη για παραγωγή SNG. Εκείνη την περίοδο ξεκίνησαν και να χρηματοδοτούνται αρκετά πιλοτικά προγράμματα, ωστόσο μόνο ένα εμπορικό εργοστάσιο παραγωγής SNG κατάφερε και τέθηκε σε πλήρη λειτουργία. Το “*The Great Plains Synfuels Plant*” της “*Dakota Gasification Company*” ιδρύθηκε το 1984 και έκτοτε παράγονται 4.8 εκατομμύρια κυβικά μέτρα SNG ημερησίως.[25]

5.3 Παραγωγή SNG από λιγνίτη

Η παραγωγή του SNG, μέσω θερμοχημικών διεργασιών στον λιγνίτη, απαιτεί την αεριοποίηση, τον καθαρισμό και την διαμόρφωση του αερίου, την μεθανοποίηση του καυσίμου και την τελική αναβάθμιση του. Το πρώτο βήμα είναι η αεριοποίηση του λιγνίτη με ατμό και οξυγόνο για την παραγωγή του συνθετικού αερίου (syngas). Το syngas απαρτίζεται κυρίως από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς, μεθάνιο, κάποιους υψηλότερους υδρογονάνθρακες και ανεπιθύμητες ουσίες, όπως ενώσεις θείου και χλωρίου. Η σύνθεση του syngas επηρεάζεται από την τεχνολογία της αεριοποίησης, το μέσο της αεριοποίησης και τις συνθήκες λειτουργίας. Στην συνέχεια, το αέριο καθαρίζεται και καθορίζεται το εύρος και ο μέγιστος βαθμός των ανεπιθύμητων ουσιών στην είσοδο. Ο καθαρισμός είναι η μονάδα λειτουργίας, στην οποία απομακρύνονται οι βλαβερές ουσίες του θείου και του χλωρίου από το αέριο. Σε αντίθεση, η διαμόρφωση του αερίου είναι το στάδιο, όπου το παραγόμενο αέριο μετατρέπεται με τέτοιο τρόπο, ώστε η τελική σύνθεση του να είναι κατάλληλη για την κύρια διάταξη, όπου λαμβάνει χώρα η σύνθεση του καυσίμου. Οι συνηθέστερες μέθοδοι διαμόρφωσης είναι η “*reforming*” αντίδραση με ατμό και η αντίδραση μετατόπισης του νερού σε αέριο. Η μεθανοποίηση είναι η κύρια

βιομηχανική εφαρμογή, κατά την οποία αφαιρούνται, με την συνδρομή διατάξεων αμμωνίας, τα ίχνη του μονοξειδίου του άνθρακα από αέρια πλούσια σε υδρογόνο. Ωστόσο, η μεθανοποίηση με στόχο την παραγωγή SNG από λιγνίτη, διαφοροποιείται από το βήμα του καθαρισμού ως την κύρια σύνθεση. Τέλος, η αναβάθμιση του καυσίμου υλοποιεί την αποβολή όλων των μη επιθυμητών ουσιών, όπως το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και στοχεύει στην επίτευξη των ποιοτικών απαιτήσεων και προδιαγραφών. Τα τέσσερα στάδια της παραγωγής SNG από λιγνίτη είναι αλληλένδετα και ο τύπος σύνθεσης του λιγνίτη καθορίζει την ποιότητα του αερίου.[28]

Οι αντιδραστήρες μεθανοποίησης σταθερής κλίνης είναι μονάδες καθαρισμού του αερίου και απαρτίζονται από διατάξεις αμμωνίας. Χρησιμοποιούν στην εξάλειψη μικρών συγκεντρώσεων μονοξειδίου του άνθρακα και το επιτυγχάνουν εφαρμόζοντας πολλαπλά ρεύματα πλούσια σε υδρογόνο στην διαδικασία. Οι χημικές αντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν στην παρασκευή SNG είναι εξώθερμες και καλό είναι να λαμβάνονται υπόψη στην όλη διεργασία, ωστόσο υπάρχουν προδιαγραφές για μεγάλη θερμική χωρητικότητα, οι οποίες πρέπει να τηρούνται για μεγάλους όγκους αερίων. Συνηθίζεται αρκετοί αντιδραστήρες μεθανοποίησης να συνδέονται σε σειρά για καλύτερη απόδοση. Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι ευρέως γνωστοί για την ικανότητα τους για μεγάλης κλίμακα λειτουργία των αντιδράσεων με μεγάλη εξώθερμη ενέργεια. Η ανάμιξη ρευστοποιημένων στερεών έχει συντελέσει σε ισόθερμες συνθήκες λειτουργίας, γεγονός το οποίο καθιστά τον έλεγχο λειτουργίας απλό και εύκολο. Επιπλέον, η δυνατότητα εύκολης απομάκρυνσης, προσθήκης και ανακύκλωσης του καταλύτη, καθ'όλη την διάρκεια της λειτουργίας, είναι σημαντικό πλεονέκτημα. Παρόλα αυτά, η εισαγωγή τμημάτων του καταλύτη και η φθορά του αντιδραστήρα χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής.[25]

Τη δεκαετία του '70, η μέθοδος αεριοποίησης "*Lurgi*" ήταν η μοναδική εμπορικά εφαρμοσμένη μέθοδος παραγωγής SNG. Ανέπτυξε μία μονάδα μεθανοποίησης, η οποία περιλάμβανε δύο αδιαβατικούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Η πρώτη πιλοτική μονάδα, η οποία σχεδιάστηκε και ανεγέρθηκε στην Νότια Αφρική, μελέτησε την διαδικασία της μεθανοποίησης αξιοποιώντας συνθετικό αέριο από μία μονάδα *Fischer - Topsch*. Το συνθετικό αέριο παράχθηκε σε εργοστάσιο αεριοποίησης, το

οποίο χρησιμοποιούσε έναν καθαριστή αερίου και έναν αντιδραστήρα μετατόπισης νερού. Η δεύτερη πιλοτική μονάδα, η οποία βρισκόταν στην Αυστρία, μετέτρεψε το συνθετικό αέριο από νάφθα σε μεθάνιο.[25]

Το “*The Great Plains Synfuels Plant*” αποτελείται από 14 αεριοποιητές σταθερής κλίνης, μία μονάδα μετατόπισης νερού - αερίου και ένα διαχωριστή διοξειδίου του άνθρακα και θείου. Στον υπό πίεση αεριοποιητή η ημερήσια παροχή ορυκτού καυσίμου είναι 18 χιλιάδες τόνοι λιγνίτη. Επίσης, το οξυγόνο παρέχεται από μια μονάδα διαχωρισμού του αέρα, αποτελούμενη από μοριακές μεμβράνες και μονάδα κρυογενούς διαχωρισμού. Μετά τον αντιδραστήρα μεθανοποίησης, το παραγόμενο αέριο συμπιέζεται και υφίσταται ξήρανση, το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται και το παραγόμενο SNG είναι έτοιμο για διανομή στο δίκτυο φυσικού αερίου. Από το 1999 το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα αξιοποιείται για την βελτίωση ανάκτησης πετρελαίου σε μια παρακείμενη πετρελαιοπηγή.[25]

Η σύσταση του SNG είναι σημαντική και πρέπει να τηρεί συγκεκριμένες προδιαγραφές για την εισαγωγή του στο δίκτυο μεταφοράς και για την τελική του κατανάλωση. Οι προδιαγραφές προτείνονται από την *Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας* και είναι ο συντελεστής “*Wobbe*”, ο οποίος είναι ο δείκτης της εναλλαξιμότητας των καυσίμων αερίων, όπως το φυσικό αέριο, το υγροποιημένο πετρέλαιο, το φωταέριο και το SNG. Η ανωτέρα θερμογόνος δύναμη, η οποία μετρά την ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας ενός υλικού. Οι συγκεντρώσεις του μεθανίου, του διοξειδίου του άνθρακα, του αζώτου, του οξυγόνου, του υδρόθειο και του θείου. Η σχετική του πυκνότητα και τέλος τα σημεία δρόσου του νερού και των υδρογονανθράκων, τα οποία είναι οι θερμοκρασίες, στις οποίες πρέπει να ψυχθεί ο αέρας για να κορεστεί με υδρατμούς από τις αντίστοιχες χημικές ενώσεις τους.[29]

5.4 Αξιολόγηση - Συμπεράσματα

Εδώ και 20 χρόνια η παραγωγή SNG από λιγνίτη βρίσκεται ξανά στο προσκήνιο, λόγω της αύξησης των τιμών του φυσικού αερίου και του πετρελαίου, της επιθυμίας για μείωση των ρύπων και της απεξάρτησης από τις κοστοβόρες εισαγωγές. Συγκεκριμένα, οι Ηνωμένες Πολιτείες, διαθέτοντας κοιτάσματα λιγνίτη, τα οποία επαρκούν για τα επόμενα 150 χρόνια, έχει δείξει μεγάλο ενδιαφέρον για τον τομέα. Η εκμετάλλευση και η μετατροπή αυτών των κοιτασμάτων σε SNG δύναται όχι μόνο να ικανοποιήσει τις εγχώριες ενεργειακές της ανάγκες, αλλά και να συμβάλλει στην ομαλοποίηση της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς. Επιπρόσθετα, η παραγωγή SNG από λιγνίτη, έχοντας ως παραπροϊόν συγκεντρωμένη και απομονωμένη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, ενισχύει την ικανότητα της αξιοποίησης του και μειώνει το περαιτέρω κόστος για διαχωρισμό του. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αποθηκευτεί σε μη ατμοσφαιρικές δεξαμενές, όπως είναι εγκαταστάσεις κάτω από το έδαφος ή ακόμα και στα βάθη των ωκεανών. Σε μία οικονομία, η οποία προσπαθεί να διαχειριστεί και να αποφασίσει το μέλλον του άνθρακα, είναι καίρια η συμβολή της διαδικασίας παραγωγής SNG από λιγνίτη μέσω πολλών και ποικίλων ευεργετικών εφαρμογών και τρόπων επεξεργασίας.[25]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η σταθερή αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης για τρόφιμα αγαθά, ωθεί την γεωργία και την γεωπονική επιστήμη να εφεύρουν νέες και καινοτόμες λύσεις τόσο για αύξηση των παραγωγών, όσο και για ενίσχυση της ποιότητάς τους. Η πολυχρόνια χρήση ανόργανων λιπασμάτων υποβάθμισε την ικανότητα των καλλιεργούμενων περιοχών και ανάγκασε τους γεωργούς στην διαρκή αύξηση της παροχής λιπασμάτων στο έδαφος, προκειμένου να διατηρηθεί η υπόστασή τους. Μία καίρια λύση, είναι η αντικατάσταση των ανόργανων λιπασμάτων από αντίστοιχα οργανικά, τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον και δεν επιβαρύνουν το έδαφος με επιβλαβείς χημικές ουσίες, όπως είναι οι χημικές ενώσεις του θείου και του αζώτου. Ο λιγνίτης, διαθέτοντας υψηλό ποσοστό σε χουμικά οξέα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως παραγωγός οργανικών εδαφοβελτιωτικών και λιπασμάτων. Η εκμετάλλευση του ως πρώτη ύλη προϋποθέτει τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του. Τα ελληνικά αποθέματα λιγνίτη θεωρούνται ικανά για εφαρμογή στην παραγωγή εδαφοβελτιωτικών, καθώς μετρήσεις του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών έδειξαν ότι πληρούν τις προδιαγραφές.

Η αγορά του ενεργού άνθρακα ενισχύεται συνεχώς σε παγκόσμιο επίπεδο λόγω της χρήσης του ευρείας χρήσης του κυρίως στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, στον καθαρισμό των λυμάτων και στον έλεγχο των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Εξαιτίας, του χαμηλού κόστους, ο λιγνίτης αξιοποιείται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, μέσω της διαδικασίας ενανθράκωσης και ενεργοποίησης. Ουσιαστικά, ο λιγνίτης μετατρέπεται σε ξυλάνθρακα με τη διαδικασία ενανθράκωσης, η οποία συνήθως πραγματοποιείται σε κλιβάνους, ενώ στη συνέχεια ο άνθρακας ενεργοποιείται με αντίδραση με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία. Παράλληλα, τα ανθρακονήματα ακολουθώντας το παράδειγμα του ενεργού άνθρακα, αναγνωρίζονται ως υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας και προτιμώνται σε εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν υψηλή αντοχή και ακαμψία. Αν και πρόωρο τεχνολογικά και οικονομικά, θεωρείται ότι τα κοιτάσματα λιγνίτη στην Δυτική Μακεδονία και την Πελοπόννησο είναι ικανά να παράγουν ανθρακονήματα.[30]

Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου είναι η αναμόρφωση του ορυκτού φυσικού αερίου με ατμό, η ηλεκτρόλυση του νερού και η αεριοποίηση της βιομάζας και του λιγνίτη. Η βιομηχανική παρασκευή του υδρογόνου από λιγνίτη θεωρείται η πιο οικονομική έναντι των υπόλοιπων επιλογών. Η αεριοποίηση του λιγνίτη για παραγωγή υδρογόνου παράγει ένα μίγμα αερίων, το οποίο συντελείται κυρίως από H_2 και CO . Οι εκπομπές του CO_2 αντιμετωπίζονται ικανοποιητικά με την ανάπτυξη της τεχνολογίας δέσμευσης, απομόνωσης και περαιτέρω αξιοποίησης του σε εργοστάσια αεριοποίησης. Μολονότι, είναι εδραιωμένη η άποψη ότι πλέον είναι εμπορικά εφαρμόσιμη, πρέπει να ξεπεραστούν ορισμένες προκλήσεις της τεχνολογίας, όπως είναι ο καθαρισμός του αρχικού μίγματος αερίου που παράγεται προς αέριο υδρογόνο για άμεση χρήση.

Το SNG είναι συνθετικό αέριο, του οποίου οι προδιαγραφές είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στη σύνθεση και τις ιδιότητες του ορυκτού φυσικού αερίου. Παράγεται με την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και με την αεριοποίηση της βιομάζας και του λιγνίτη. Η αεριοποίηση του λιγνίτη λογίζεται, από την επιστημονική κοινότητα, ως ο πιο συμφέρον, οικολογικά φιλικός και αξιόπιστος τρόπος παρασκευής του. Το συνθετικό φυσικό αέριο μπορεί να αναμιχθεί και να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά με φυσικό αέριο σε όλες τις εφαρμογές. Μπορεί να μεταφερθεί μέσω του ήδη υπάρχοντος δικτύου μεταφοράς του φυσικού αερίου είτε σε υγρή, είτε σε αέρια κατάσταση. Με το πέρασμα των χρόνων, οι πρώτες ύλες παραγωγής ενέργειας γίνονται “καθαρότερες” και ουδέτερες σε περιεκτικότητα άνθρακα. Συνεπώς, ακολουθώντας αυτό το πλαίσιο ενεργειακής μετάβασης, μπορεί το συνθετικό φυσικό αέριο να αντικαταστήσει σταδιακά το ορυκτό φυσικό αέριο.[31]

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 : Λιγνίτης

Εικόνα 1.2 : Εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην Ελλάδα

Εικόνα 2.1 : Χώμα Κηπουρικής Ενισχυμένο με Εδαφοβελτιωτικό

Εικόνα 2.2 : Οργανικό Λίπασμα από Λιγνίτη

Εικόνα 2.3 : Συσκευή Carlo Erba EAGER 200

Εικόνα 2.4 : HACH DR 4000

Εικόνα 3.1 : Ενεργός Άνθρακας

Εικόνα 3.2 : Φίλτρα Ενεργού Άνθρακα

Εικόνα 3.3 : Αντιδραστήρας Πυρόλυσης Λιγνίτη

Εικόνα 3.4 : Πορώδες Ενεργού Άνθρακα

Εικόνα 3.5 : Ανθρακονήματα

Εικόνα 4.1 : Πειραματικός Αντιδραστήρας Αεριοποίησης Σταθερής Κλίνης

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών γαιανθράκων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παπαδόπουλος Θ. “Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας Από Λιγνίτη: Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις & Τεχνολογίες Αντιμετώπισης”, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2015
- [2] Αιτιολογική Έκθεση στο Σχέδιο Νόμου, “Συμφωνία των Παρισίων στη Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή”, Βουλή των Ελλήνων, 2015
- [3]<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%B9%CE%B3%CE%BD%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>
- [4] Αναγνώστου Ε. “Χρήση Τύρφης και Λιγνίτη για Εδαφοβελτιωτικά και Οργανοχουμικά Λιπάσματα”, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009
- [5] Φουντοραδάκης Σ. “Εργαστηριακή Παρασκευή Ενεργού Άνθρακα από Ελληνικό Λιγνίτη και Αξιολόγηση του ως Προσοροφητικού Αερίων Ρύπων”, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2008
- [6] <https://www.hydragcom.com/el/74-energus-anthrakas-10>
- [7] Πίου Μ. “Αξιοποίηση του λιγνίτη και εναλλακτικές δραστηριότητες”, Επιτροπή Ενέργειας της Ακαδημίας Αθηνών, Αθήνα, 2020
- [8]https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%B3%CF%8C%CF%82_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CF%82
- [9] Finqueneiel G., Zimny T., Vogt D., Weber J.V. “Feasibility of the preparation of the effective cheap adsorbents from lignites in rotary kiln”, 1998
- [10] Macia-Agullo J.A., Moore B.C., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., “Activation of coal tar pitch carbon fibres : Physical activation vs chemical activation”, 2003
- [11] Φουντούλης Γ., “Ποιοτική Μελέτη για την Δυνατότητα Χρήσης Ελληνικών Λιγνιτών ως Προσοροφητικών Μέσων σε Προσομοιωμένο Αστικό Λύμα”, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2006
- [12] Fukuyama H., Terai S., “Preparing and characterizing the active carbon produced by steam and carbon dioxide as a heavy oil hydrocracking catalyst support”, 2007
- [13] Skodras G., Orfanoudaki Th., Kakaras E., Sakellaropoulos G.P. “Production of special activated carbon from lignite for environmental purposes”, 2002
- [14] Samaras P., Diamadopoulos E., Sakellaropoulos G.P., “The effect of demineralization on lignite activation”, 2001
- [15] Ahmadpour A., Do D., “The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, 1995

- [16] Kawano T., Kubota M., Onyango M.S., Watanabe F., Matsuda H. “Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump”, 2007
- [17] Stavropoulos G.G., “Precursor materials suitability for super activated carbons production”, 2004
- [18] Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. “Preparation of activated carbons from Spanish anthracite-Activation by KOH”, 2000
- [19]<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CF%8C%CE%BD%CE%B7%CE%BC%CE%B1>
- [20] Stiegel G.J., Ramezan M., “Hydrogen from coal gasification : An economical pathway to a sustainable energy future”, Elsevier, International Journal of coal geology”, Pittsburgh, United States, 2005
- [21] Μαρνέλλος Γ., “Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας Ενότητα 5(α) : Παραγωγή Υδρογόνου”, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
- [22] Moore T.A., Pearce S., “Hydrogen from coal”, Elsevier, International Journal of Coal Geology, Christchurch, New Zealand, 2005
- [23] Χρυσικός Χ., “Καταλυτικά Υποβοηθούμενη Αεριοποίηση Ελληνικού Λιγνίτη και Ελαιοπυρήνα με CO₂ ως Μέσο Αεριοποίησης”, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 2021
- [24] Renganathan T., Yadav M.V., Pushpravaman S., Voolapalli R.K., Cho Y.S, “CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks : A thermodynamic analysis.”, Chemical Engineering Science, 2012
- [25] Ρήγας Α., “Προσομοίωση και Σύγκριση Ηλεκτροπαραγωγικών Μονάδων με Αεριοποίηση Λιγνίτη διά του Οξυγόνου, με ή χωρίς Μεθανοποίηση”, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011
- [26]https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF
- [27] Αδαμόπουλος Μ., “Επαναστατική Μέθοδος Παραγωγής Συνθετικού Φυσικού Αερίου (Μεθανίου) από Υδρογόνο και Διοξείδιο του Άνθρακος.”, Άρθρο, Ερευνητική Ομάδα Πέτρου Ζωγράφου, 2023
- [28] Kopyscinski J., Tilman J. Schildhauer A., Serge M.A., Biollaz, “Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009”, Fuel, 2010
- [29] Νάκος Α., “Ανάλυση Κόστους Παραγωγής και Διάθεσης Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου”, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011
- [30] Βασιλειάδης Μ.Γ., Εμμανουήλ Ι., Καρλόπουλος Ε.Χ., Κορυφίδης Π.Ν., Κύζας Γ.Ζ., Παγούνη Χ.Ι., Παυλουδάκης Φ.Φ., Τζιτζικας Γ.Κ., “Ανάλυση και τεκμηρίωση

της Σκοπιμότητας Αξιοποίησης του Εγχώριου Λιγνίτη σε Προϊόντα Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας”, Τ.Ε.Ε., 2022

[31]<https://www.man-es.com/discover/decarbonization-glossary---man-energy-solutions/synthetic-natural-gas>