



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΛΙΓΝΙΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΩΣ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ



ΦΟΥΝΤΟΡΑΔΑΚΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΠΕΡΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ
ΦΩΣΚΟΛΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2008

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν η παραγωγή ενεργού άνθρακα χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ελληνικό λιγνίτη, καθώς και η μελέτη της δυνατότητας χρήσης του ως φίλτρων για την προσρόφηση αερίων ρύπων.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας έγινε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Κατά την εκπόνηση της εργασίας μελετήθηκαν 12 δείγματα από 9 διαφορετικά κοιτάσματα λιγνίτη της ελληνικής επικράτειας. Αρχικά, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων του φυσικού λιγνίτη με τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων (BET). Επίσης, τα φυσικά δείγματα χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με στοιχειακή και προσεγγιστική ανάλυση, καθώς και με υπέρυθρη φασματοσκοπία (FT-IR). Επειδή οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των φυσικών λιγνιτών ήταν εξαιρετικά χαμηλές (στα περισσότερα δείγματα δεν ξεπερνούσε τα $10 \text{ m}^2/\text{g}$), και επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά, τα δείγματα ενεργοποιήθηκαν με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους. Στα πειράματα ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκε ένα συγκεκριμένο κοκκομετρικό κλάσμα των δειγμάτων, το οποίο προσεγγίζει το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή προσροφητικών φίλτρων. Πρόκειται για το κλάσμα $-2+1 \text{ mm}$, και η λειοτρίβηση καθώς και το κοσκίνισμα των δειγμάτων έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ακολουθήθηκαν δύο μέθοδοι ενεργοποίησης: η φυσική ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα και η χημική ενεργοποίηση με υδροξείδιο του καλίου. Είναι αξιοσημείωτο ότι η ενεργοποίηση έγινε χωρίς να προηγηθεί απομάκρυνση του ανόργανου κλάσματος από τα δείγματα. Κάτι τέτοιο θα δημιουργούσε μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, η διαχείριση των οποίων θα επιβάρυνε σημαντικά – οικονομικά και περιβαλλοντικά – τη βιομηχανική χρήση του ενεργού άνθρακα.

Η ενεργοποίηση των δειγμάτων απέφερε ιδιαίτερα υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας εν συγκρίσει με τα αρχικά δείγματα λιγνίτη. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι ένα από τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσίασε ειδική

επιφάνεια περίπου 60 φορές μεγαλύτερη από το αρχικό. Εκτός από την ειδική επιφάνεια των ενεργοποιημένων δειγμάτων, προσδιορίστηκε και η προσροφητική τους ικανότητα σε διοξείδιο του θείου. Μετρήθηκε, δηλαδή, η ποσότητα SO₂ που ροφάται από 1 g ενεργού άνθρακα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι δυνατή η παραγωγή ενεργού άνθρακα από ελληνικούς λιγνίτες με ειδικές επιφάνειες που πλησιάζουν τα 250 m²/g και ιδιαίτερα ικανοποιητικής προσροφητικής ικανότητας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

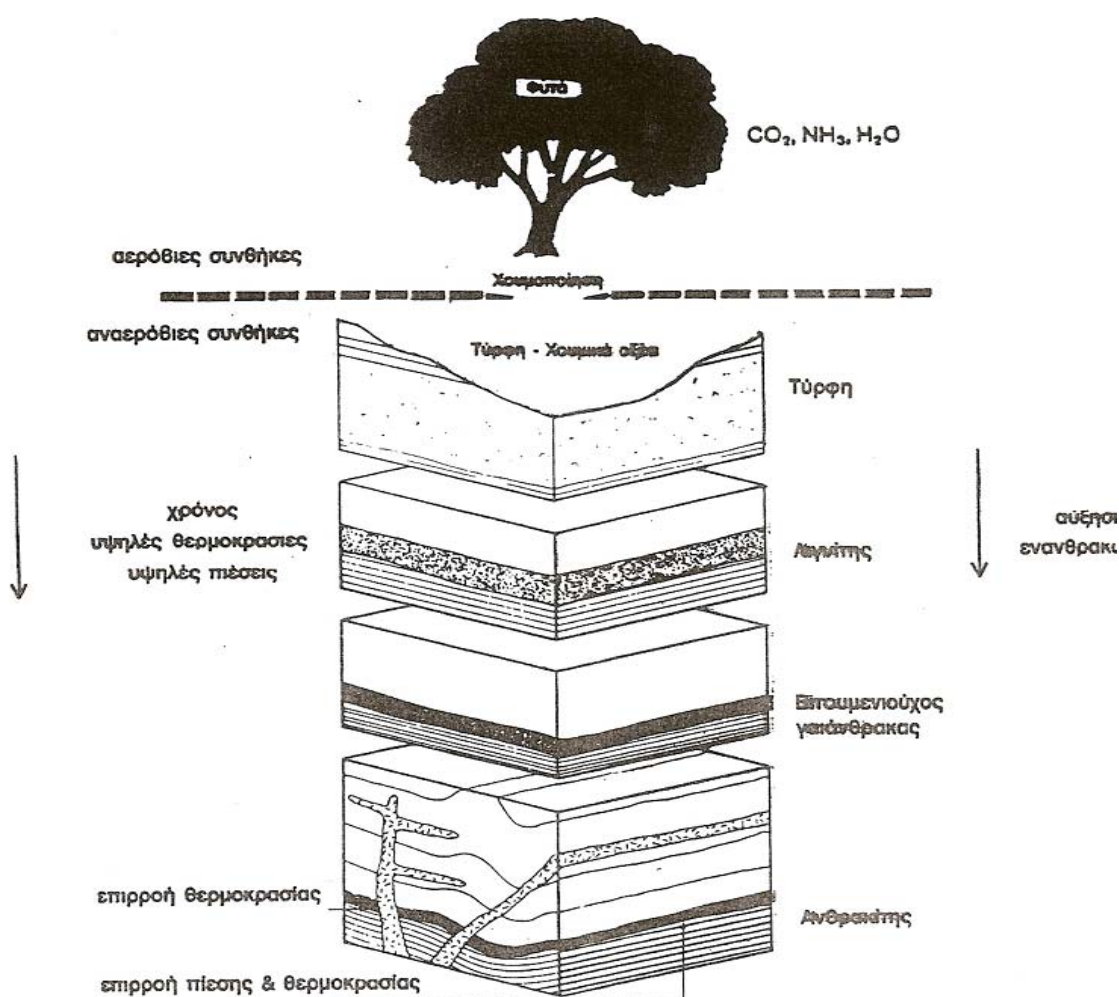
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΛΙΓΝΙΤΕΣ.....	6
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.2 ΓΕΝΕΣΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ	7
1.3 ΤΥΠΟΙ ΛΙΓΝΙΤΩΝ	9
1.4 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ	10
1.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΙΓΝΙΤΩΝ	12
1.5.1 Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά.....	12
1.5.2 Μικροσκοπικά χαρακτηριστικά.....	14
1.6 ΧΡΗΣΕΙΣ ΛΙΓΝΙΤΩΝ	15
1.7 ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΛΙΓΝΙΤΗ.....	20
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	20
2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	22
2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	22
2.3.1 Προσρόφηση.....	23
2.3.1.1 Γενικά για την προσρόφηση	23
2.3.1.2 Ισόθερμες ρόφησης.....	25
2.3.1.3 Η ισόθερμη Langmuir	27
2.3.1.4 Η γραμμική ισόθερμη	29
2.3.1.5 Η ισόθερμη Freundlich	30
2.3.1.6 Η ισόθερμη BET	31
2.3.1.7 Εκρόφηση	32
2.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	32
2.4.1 Χημική ενεργοποίηση.....	33
2.4.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση χημικής ενεργοποίησης με KOH.....	34
2.4.3 Φυσική ενεργοποίηση.....	36
2.4.4 Βιβλιογραφική επισκόπηση φυσικής ενεργοποίησης με CO ₂	36
2.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ SO ₂ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	41
3.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	41
3.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας.....	42

3.1.2 Προσδιορισμός τέφρας	42
3.1.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών.....	43
3.1.4 Προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα.....	43
3.1.5 Προσδιορισμός καύσιμης ύλης.....	43
3.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	44
3.2.1 Προσδιορισμός στοιχείων.....	45
3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	46
3.4 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	48
3.4.1 Γενικά.....	48
3.4.2 Οργανολογία της φασματομετρίας	53
3.4.3 Ερμηνεία φασμάτων	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	57
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΚΟΗ..	57
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ CO ₂	59
4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	59
4.4 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	60
4.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	61
4.6 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ SO ₂ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΙΓΝΙΤΗ	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	65
5.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	65
5.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	68
5.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑ-ΤΟΣΚΟΠΙΑΣ (FT-IR).....	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΠΗΓΕΣ	88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΛΙΓΝΙΤΕΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι λιγνίτες είναι γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης και αποτελούν το δεύτερο στάδιο μετατροπής της οργανικής φυτικής ύλης από την τύρφη σε ανθρακίτη, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.1: Σχηματική παράσταση ενανθράκωσης^[1]

Ως ενανθράκωση (coal rank) καλούνται οι φυσικές και χημικές διεργασίες αλλαγής των ιδιοτήτων των γαιανθράκων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών γαιανθράκων.

Κατηγορία	Πυκνότητα (g/cm ³)	Ολικός 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

Οι κυριότερες φυσικές μεταβολές που συμβαίνουν με την πρόοδο της ενανθράκωσης είναι:

- Μείωση του όγκου των πόρων.
- Αύξηση της θερμαντικής ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης.

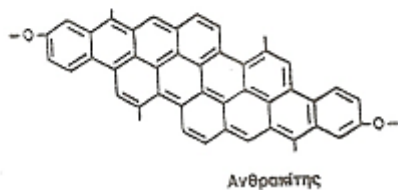
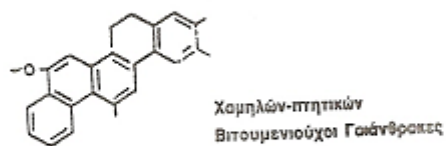
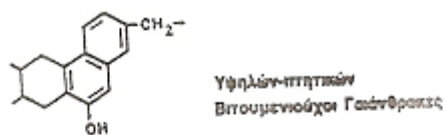
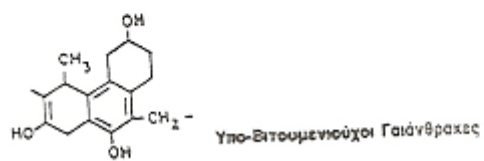
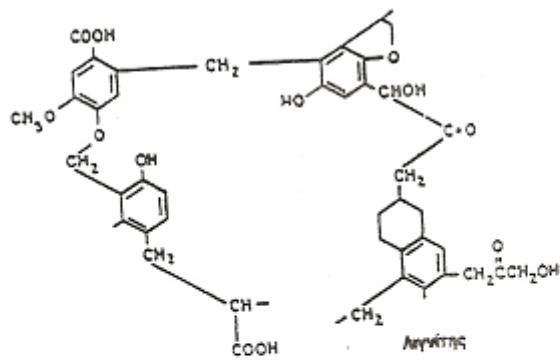
Επίσης, με την πρόοδο της ενανθράκωσης λαμβάνουν χώρα και χημικές μεταβολές, οι κυριότερες των οποίων είναι:

- Μείωση της περιεκτικότητας σε φυσική υγρασία.
- Μείωση της περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά.
- Μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και οξυγόνο.
- Αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα.

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι γενικές αλλαγές στη δομή των γαιανθράκων καθώς αυξάνει ο βαθμός ενανθράκωσης.^[1]

1.2 ΓΕΝΕΣΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

Για το σχηματισμό του λιγνίτη, χρειάζεται μεγάλο χρονικό διάστημα κατά το οποίο συντελούνται σημαντικές μεταβολές στην σύνθεση της χλωρίδας από την οποία προκύπτουν τα φυτικά υπολείμματα όσο και στις συνθήκες απόθεσης. Επομένως δημιουργήθηκαν λιγνίτες οι οποίοι έχουν τον



Σχήμα 1.2: Αναπαράσταση μερικής χημικής δομής γαιανθράκων διαφορετικού βαθμού ωρίμανσης (rank)^[1]

ίδιο βαθμό ενανθράκωσης, αλλά είναι διαφορετικού τύπου. Οι διαφορετικοί αυτοί τύποι ονομάζονται λιθότυποι και στα μέτωπα εκσκαφής των ορυχείων φαίνονται σαν στρώματα διαφορετικής υφής και χρώματος.

Στην Ελλάδα, κατάλληλες συνθήκες για τον σχηματισμό λιγνίτη υπήρξαν από τις αρχές του Καινοζωικού αιώνα ως και την Τεταρτογενή γεωλογική περίοδο.

Κατά την διάρκεια του Καινοζωικού αιώνα στον Ελλαδικό χώρο δημιουργήθηκαν δύο ειδών λεκάνες: οι παράκτιες και οι ηπειρωτικές.

- Οι παράκτιες περιλαμβάνουν αβαθή έλη τα οποία δημιουργήθηκαν από την απόσυρση της θάλασσας. Εκεί αναπτύχθηκε η βλάστηση λόγω ευνοϊκών κλιματολογικών συνθηκών και σε περιοχές όπου οι παλαιογεωγραφικές συνθήκες το επέτρεπαν αναπτύχθηκε η λιγνιτοφορία.
- Οι ηπειρωτικές λεκάνες βρίσκονται στο εσωτερικό της χώρας. Δημιουργήθηκαν ως τεκτονικές τάφροι οι οποίες πληρώθηκαν με ιζήματα. Εξαιτίας διαφόρων τεκτονικών παραγόντων, μεγάλο μέρος του αρχικού υποβάθρου έμεινε κάτω από το νερό και δημιουργήθηκαν αβαθείς λεκάνες, που αργότερα γέμισαν με ιζήματα. Οι λίμνες αυτές μετατράπηκαν σε έλη, όπου οι συνθήκες ήταν τέτοιες που επέτρεψαν την ανάπτυξη της λιγνιτοφορίας.

Ο σχηματισμός των λιγνιτών, χαρακτηρίζεται από την αποσύνθεση της κυτταρίνης και της λιγνίνης, που αποτελούν τις κύριες ενώσεις των φυτικών ιστών. Έτσι σχηματίζονται χουμικά οξέα, ενώ η κυτταρίνη και η λιγνίνη παραμένουν σε καθαρή μορφή. Η διαδικασία μετασχηματισμού της κυτταρίνης και της λιγνίνης σε χουμικό οξύ ονομάζεται χουμοποίηση και αποτελεί το πρώτο στάδιο της εξανθράκωσης.^[2]

1.3 ΤΥΠΟΙ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

Οι λιγνίτες, ανάλογα με τις μακροσκοπικές λιθοτυπικές διαφορές και τη συνεκτικότητά τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Μαλακοί, γαιώδεις λιγνίτες

Έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, στη φυσική τους κατάσταση. Είναι μαλακοί και αποσαθρώνονται εύκολα στον αέρα. Επίσης,

είναι συχνά λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συνήθως, στις επιφάνειες των στρωματιδίων των λεπτοστρωματωδών λιγνιτών υπάρχουν φυτικά λείψανα αλλά και ανόργανη ύλη όπως λεπτόκοκκοι άμμοι και φυλλάρια μαρμαρυγία.

- Σκληροί λιγνίτες, συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνοί
Έχουν καφέ ως μαύρο χρώμα. Σπάνια διακρίνονται φυτικά υπολείμματα και ορισμένες φορές παρατηρείται κάποια ασθενής στρώση.

Σημαντικός τύπος λιγνίτη για την Ελλάδα, λόγω της ποσότητας αλλά και της ποιότητας των αποθεμάτων, αποτελεί ο ξυλίτης. Ο ξυλίτης συνίσταται από συστατικά δέντρων, είτε πρωτογενή σκληρά (κορμοί, κλαδιά) είτε πρωτογενή μαλακά (φύλλα, μίσχοι). Το ποσοστό των ξυλιτικών συστατικών ποικίλει μεταξύ διαφορετικών λιγνιτικών κοιτασμάτων αλλά και από θέση σε θέση στο ίδιο κοίτασμα.

Ο ξυλίτης είναι σκληρός και ινώδης. Ο ιστός και η υφή των φυλλωδών συστατικών είναι συχνά λιγότερο διατηρημένα, ενώ το χρώμα τους είναι καστανό ως μαύρο. Περισσότερη ανόργανη ύλη, συνυπάρχει με το εύθρυπτο υλικό τμήμα των φυλλωδών συστατικών αλλά υπάρχει περίπτωση συγκεντρώσεις ανόργανης ύλης να παρατηρούνται και μέσα στα ξυλιτικά συστατικά.^[1]

1.4 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

Τα βασικά συστατικά του λιγνίτη είναι:

- Η Οργανική καύσιμη ύλη: αποτελείται από τα πτητικά συστατικά και το μόνιμο άνθρακα. Η σύσταση και η δομή της εξαρτώνται από τη σύσταση των φυτόκλαστων.

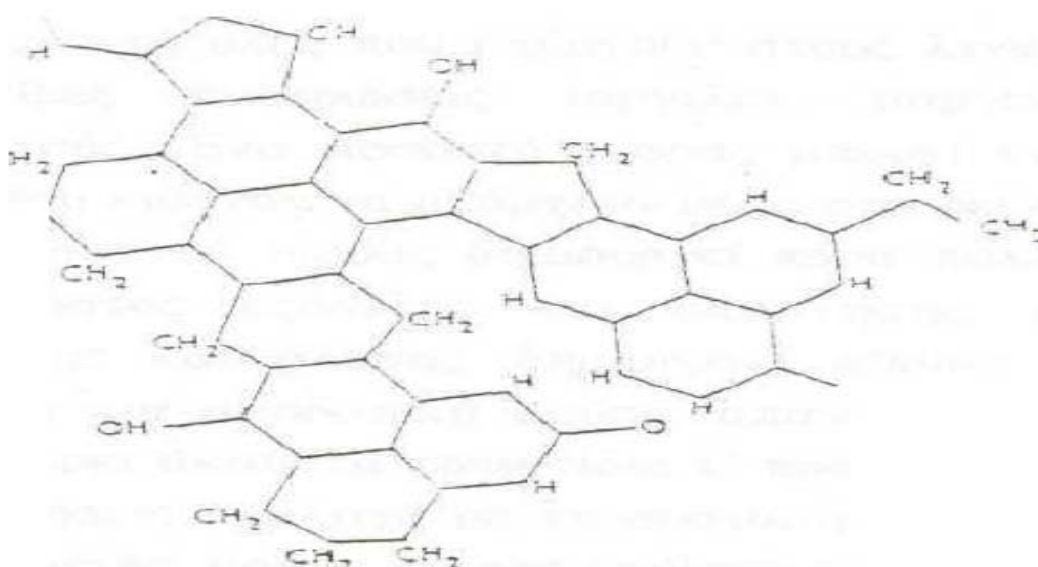
- Η υγρασία : Πρόκειται για βασικό συστατικό των λιγνιτών και γενικά όλων των γαιανθράκων χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης. Η υγρασία απαντάται σε τέσσερις μορφές:

- Επιφανειακή υγρασία
- Προσροφημένη υγρασία

- Υγρασία που συνδέεται με τα οργανικά συστατικά του λιγνίτη
- Κρυσταλλική υγρασία

- Η τέφρα: Σε αυτή περιέχονται όλα τα ανόργανα συστατικά των φυτικών υπολειμμάτων (πρωτογενής ή συγενετική τέφρα) καθώς και τα ανόργανα που προήλθαν από εξωτερικούς παράγοντες και εναποτέθηκαν μαζί με τα φυτικά υπολείμματα ή εισχώρησαν σε αυτά διαμέσου κάποιων ρωγμών (δευτερογενής ή επιγενετική τέφρα).

Τα κύρια στοιχεία από τα οποία αποτελείται ο λιγνίτης είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3, ενώ τα δευτερεύοντα είναι: θείο, άζωτο, πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρος, κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο, χαλκός, ασβέστιο, τιτάνιο. Η σύνδεση των χημικών στοιχείων γίνεται με ποικίλους τρόπους, σχηματίζοντας οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Το οργανικό τμήμα αποτελείται από πολυμερή των C, H, O με μικρά ποσά S και N. Το ανόργανο τμήμα αποτελείται από ενώσεις των υπολοίπων στοιχείων, είτε μεταξύ τους, είτε με τον C και το O.



Σχήμα 1.3: Δομή λιγνίτη

Οι οργανικές ομάδες που κύρια επικρατούν, είναι αυτές που περιέχουν οξυγόνο. Ειδικότερα περιέχονται φαινόλες, αλκοόλες, αιθέρες και καρβοξυλικά οξέα.

Τα συχνότερα παρατηρούμενα ανόργανα στοιχεία στους λιγνίτες είναι το πυρίτιο, αργίλιο, ασβέστιο, σίδηρος, μαγνήσιο, νάτριο, κάλιο, τιτάνιο και θείο, με τις μορφές του ιλλίτη, καολινίτη, σιδηροπυρίτη, δολομίτη, ασβεστόλιθου και χαλαζία.^[1]

1.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

1.5.1 Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά

Οι λιγνίτες γενικά είναι θαμπά, γαιώδη υλικά, χρώματος καφέ έως μαύρου. Εμφανίζονται κυρίως σαν "ταινιοειδείς" και σπανιότερα ως "μη ταινιοειδείς".

Τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των λιγνιτών αναφέρονται:

(α) Στη σύνθεση. Οι λιγνίτες αποτελούνται από: (i) την κύρια μάζα όπου η διαδικασία της αποσύνθεσης έχει ολοκληρωθεί και δεν διακρίνεται πλέον κυτταρική δομή και (ii) προσμίξεις.

(β) Στο χρώμα και υφή επιφάνειας. Στο αποσαθρωμένο πρανές διακρίνονται χρώματα σκοτεινά, μέτρια σκοτεινά, μέτρια φωτεινά και φωτεινά, ενώ όσον αφορά στην υφή, οι λιθότυποι παρουσιάζουν ρωγμές αδρές λεπτές, κάθετες ή παράλληλες στη στρώση.

(γ) Στη συμπεριφορά κατά τη θραύση.

Οι κατηγορίες στις οποίες διαχωρίζονται μακροσκοπικά οι λιγνίτες είναι:

(i) *Θεμελιώδης λιγνίτης (matrix coal)*

Αποτελείται από λεπτοκλαστική χουμώδη μάζα, είναι ομοιογενής στην εμφάνιση και έχει χρώμα κίτρινο/καφέ σκούρο. Στην κύρια μάζα απαντώνται και μεγαλύτερα φυτικά θραύσματα και υπολείμματα.

Συνιστά τον πιο αξιόλογο λιθότυπο για πλινθοποίηση, οπτανθράκωση και υγροποίηση. Στις μεταποιητικές διεργασίες δίνει ικανοποιητική ανθρακόπισσα και βιτουμενιούχα εκχυλίσματα και αποτελεί επομένως σημαντική πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία. Μπορεί να δώσει πλίνθους με μεγάλη αντοχή, αν είναι ελάχιστα ζελατινοποιημένος και όχι πολύ πλούσιος σε βιτουμένα. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την παραγωγή κωκ. Οι ζελατινοποιημένες ποικιλίες λιθοτύπων αυτής της ομάδας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως 'γαιάνθρακες λέβητα'.

(ii) *Ξυλιτικός λιγνίτης (xylitic coal)*

Περιλαμβάνει ανοιχτόχρωμους μέχρι σκούρους καστανούς γαιάνθρακες, στους οποίους ο ξυλίτης συμμετέχει με ποσοστό μεγαλύτερο του 10%. Η θεμελιώδης μάζα τους είναι κλαστική και ανάλογα με το ποσό των ιστών (δηλ. θραύσματα φύλλων, βελόνες κ.λ.π.) μπορεί να είναι στρωσιγενής ή μη. Άλλα εγκλείσματα που περιλαμβάνονται στους λιθότυπους αυτούς είναι κόκκοι ρητίνης ή απανθρακωμένα θραύσματα, που όμως συμμετέχουν με ποσοστό μικρότερο του 10% του συνόλου, όπως επίσης ζελατινοποιημένοι ρόζοι. Οι βιομηχανικές ιδιότητες των ξυλιτικών γαιανθράκων εξαρτώνται κυρίως από τη φύση και το ποσοστό των ξυλιτών, επειδή οι ξυλίτες παρεμβαίνουν αρνητικά κατά τις διαδικασίες θραύσης. Ξυλιτικοί γαιάνθρακες, που δεν έχουν υπερβολικά μεγάλο ποσοστό ξυλίτη, χρησιμοποιούνται ως καύσιμο στους λέβητες.

(iii) *Φουζιτικός λιγνίτης (fusitic coal)*

Περιλαμβάνει λιγνίτες που συνίστανται από σημαντική ποσότητα (μεγαλύτερη του 10%) απανθρακωμένων ιστών. Η κύρια μάζα μπορεί να ποικίλλει σε σύσταση (άμορφη, κλαστική ή και πλούσια σε ιστούς). Εγκλείσματα, όπως ξυλιτικά μέρη, κόκκοι ρητίνης ή ζελατινοποιημένοι ρόζοι μπορεί να υπάρχουν σε μικρές ποσότητες. Σε μέτωπα λιγνιτωρυχείων, όπου η επιφανειακή αποβολή υγρασίας είναι εύκολη, ο λιθότυπος αυτός μοιάζει με το κωκ.

Ως προς τις τεχνολογικές ιδιότητες οι αμιγείς φουζιτικοί γαιάνθρακες συμπεριφέρονται αδρανώς ή αρνητικά κατά την πλινθοποίηση και την παραγωγή κωκ. Εάν η συμμετοχή του λιθότυπου αυτού στο σύνολο του

γαιάνθρακα προς αξιοποίηση είναι μικρή, τότε δεν επηρεάζονται οι τεχνολογικές διεργασίες.

(iv) Πλούσιος σε ανόργανα λιγνίτης (mineral coal)

Τα ανόργανα συστατικά θα πρέπει εμφανώς να αναγνωρίζονται σε δείγμα χειρός ή στο μέτωπο του ορυχείου. Η αναγνώριση βασίζεται σε ιδιότητες, όπως λάμψη, χρώμα, πυκνότητα, αλμυρή γεύση, δοκιμές με HCl για τα ανθρακικά, κ.ά. Περιλαμβάνει όλα τα είδη των ορυκτών που αναπτύχθηκαν στις διάφορες φάσεις λιγνιτογένεσης.

Από την τεχνολογική σκοπιά η ανόργανη ύλη μειώνει την ποιότητα των γαιανθράκων και είναι επομένως ανεπιθύμητη σχεδόν σε όλες τις διαδικασίες αξιοποίησης και εξευγενισμού.^[1]

1.5.2 Μικροσκοπικά χαρακτηριστικά

Τα λιγνιτικά φυτόκλαστα διακρίνονται με το μικροσκόπιο λόγω της μορφολογίας τους και των οπτικών ιδιοτήτων τους. Εμφανίζουν διαφορές στη σκληρότητα, στα χημικά χαρακτηριστικά καθώς και στην τεχνολογική τους συμπεριφορά κατά τη χρήση του λιγνίτη.

Τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά του λιγνίτη (ΟΔΠΣ) προήλθαν από τα διαφορετικά όργανα και τους ιστούς των φυτικών συστατικών που σχημάτισαν την τύρφη, κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της ενανθράκωσης. Ωστόσο, δεν είναι πάντα δυνατή η αναγνώριση του αρχικού υλικού, εξαιτίας της διαφορετικής αλλά μεγάλης αλλαγής.

Τα ΟΔΠΣ είναι τα μικροσκοπικά αναγνωρίσιμα δομικά συστατικά του λιγνίτη, που ανάλογα με την ποσοτική συμμετοχή και τη σχέση τους, καθορίζουν τις φυσικές, χημικές και τεχνολογικές ιδιότητες ενός λιγνίτη με δεδομένο και συγκεκριμένο βαθμό ενανθράκωσης.

Τα ΟΔΠΣ κατανέμονται σε τρεις ομάδες βιτρινίτη/χουμινίτη, λειπτινίτη και ινερτινίτη:

(i) Ομάδα Χουμινίτη/Βιτρινίτη

Τα ΟΔΠΣ του χουμινίτη προέρχονται από τα ξύλα και τα λείψανα τους ενώ τα ΟΔΠΣ του βιτρινίτη προέρχονται από την ενανθράκωση των χουμινιτών στα στάδια των βιτουμενιούχων γαιανθράκων. Μέχρι το στάδιο των λιγνιτών τα φυτικά λείψανα υφίστανται περιορισμένη διαγενετική μεταβολή και πίεση, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η διάκριση πολλών λεπτομερειών.

(ii) Ομάδα Λειπτινίτη

Τα μέλη της ομάδας είναι προϊόντα ενανθράκωσης από σπόρους, γύρη, φύκια, επιδερμίδες μίσχων και φύλλων, ρητίνες, αιθέρια έλαια, λίπη κ.ά.

(iii) Ομάδα Ινερτινίτη

Προέρχονται από φυτικά υλικά που έχουν υποστεί ισχυρή εξαλλοίωση σε οξειδωτικές συνθήκες στο στάδιο σχηματισμού της τύρφης. Έχουν δηλαδή τα ίδια υλικά προέλευσης με την ομάδα του χουμινίτη αλλά έχουν υποστεί αερόβια ή υπο-αερόβια ασθενή οξείδωση με αποτέλεσμα να απανθρακωθούν μέσω της διαδικασίας που ονομάζεται φουζινιτίωση.^[1]

1.6 ΧΡΗΣΕΙΣ ΛΙΓΝΙΤΩΝ

Οι γαιάνθρακες περιέχουν οργανικές ενώσεις, εμφανίζουν υψηλή θερμαντική ικανότητα, είναι εύκολα απολήψιμοι και για τους λόγους αυτούς έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών.

Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι η αεριοποίηση, η υγροποίηση και η απανθράκωση. Μετά από αυτές τις κατεργασίες προκύπτουν διάφορα προϊόντα όπως είναι:

- Αρωματικό αργό πετρέλαιο
- Κωκ
- Μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα
- Μίγμα αέριων υδρογονανθράκων
- Μπρικήττες στερεού καυσίμου

Το μεγαλύτερο ποσοστό των γαιανθράκων χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας και ηλεκτρικού ρεύματος. Ωστόσο, οι γαιάνθρακες βρίσκουν και άλλες εφαρμογές στις εξής κατηγορίες:

- Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και τους θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο, συλλίπασμα)
 - Καύσιμα
 - Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
 - Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
 - Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων
 - Φαρμακοβιομηχανία
 - Βιολογικοί καθαρισμοί
 - Πόλφοι γεωτρήσεων
 - Εδαφοβελτιωτικά
 - Προσρόφηση αερίων ρύπων

Η τελευταία εφαρμογή είναι εκείνη με την οποία θα ασχοληθεί αυτή η εργασία.

1.7 ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ

Ο λιγνίτης που παράγεται ετησίως στη χώρα μας ανέρχεται στους 57,4 εκατομμύρια τόνους. Στον παρακάτω χάρτη (Σχήμα 1.4) φαίνονται οι θέσεις των λιγνιτοφόρων λεκανών στη χώρα μας.



Σχήμα 1.4: Θέσεις των λιγνιτοφόρων λεκανών στην Ελλάδα^[1]

Σχεδόν όλος ο λιγνίτης(56,8 εκατ. τόνοι) καταναλώνεται εγχώρια από τη Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η.). Η εκμετάλλευση λαμβάνει χώρα στην Πτολεμαΐδα, στο Αμύνταιο και στη Μεγαλόπολη. Είκοσι σταθμοί που τροφοδοτούνται με λιγνίτη παράγουν 4.533 MW. Οι σταθμοί αυτοί παρέχουν το 78,4% των αναγκών της Ελλάδας σε ηλεκτρική ενέργεια. Δεκαέξι σταθμοί είναι εγκατεστημένοι στην ευρύτερη περιοχή Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου και τροφοδοτούνται από το απόθεμα των ορυχείων Πτολεμαΐδας, Αμυνταίου και Φλώρινας. Οι υπόλοιποι τέσσερις σταθμοί είναι εγκατεστημένοι στη Μεγαλόπολη.

- *Λιγνιτικό κοίτασμα Μεγαλόπολης*

Το κοίτασμα ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '60. Τα αρχικά αποθέματα περιείχαν 500 εκατ. τόνους με θερμογόνο δύναμη 950 kcal/kg επί φυσικού δείγματος. Εξορύσσονται ετησίως 12,6 εκατ. τόνοι και αναμένεται το κοίτασμα να διαρκέσει έως το 2020.

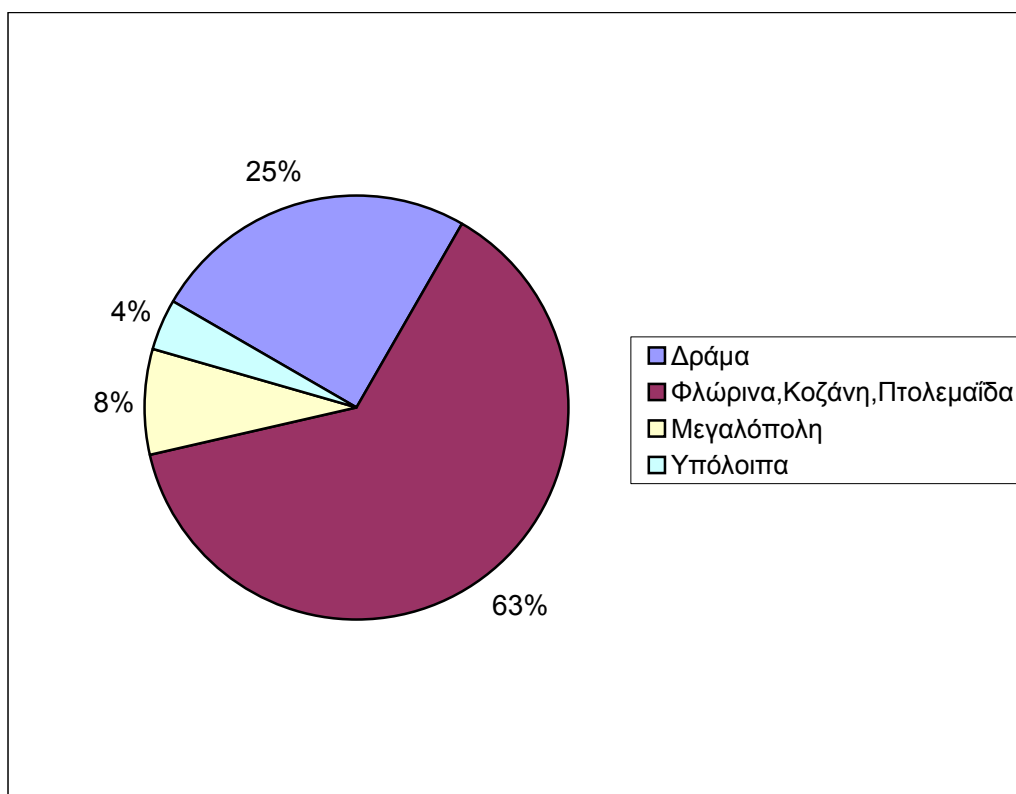
- *Λιγνιτικό κοίτασμα Πτολεμαΐδας*

Το λιγνιτικό κοίτασμα της Πτολεμαΐδας βρίσκεται υπό εκμετάλλευση από το 1959. Ένα μέρος του κοιτάσματος, το Νότιο Πεδίο, ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '60. Τα γεωλογικά αποθέματα ανέρχονται σε 1985 εκατ. τόνους με θερμογόνο δύναμη 1400 kcal/kg επί φυσικού δείγματος, και τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα σε 1390 εκατ. τόνους. Έως το 1997 στην περιοχή οι μονάδες καύσης του λιγνίτη συνολικής ισχύος 3083 MW, τροφοδοτούνταν με 36 εκατ. τόνους ετησίως. Από το 1997, λειτουργεί ένας επιπλέον σταθμός παραγωγής στον Άγιο Δημήτριο ανεβάζοντας την ολική ισχύ στην περιοχή σε 3448 MW, με αποτέλεσμα η ετήσια κατανάλωση λιγνίτη να φθάνει τους 40 εκατ. τόνους.

- *Λιγνιτικό κοίτασμα Αμυνταίου*

Το κοίτασμα ανακαλύφθηκε μετά την πετρελαϊκή κρίση του 1973 και περιείχε 468 εκατ. τόνους λιγνίτη με θερμογόνο δύναμη 1250 kcal/kg επί φυσικού δείγματος. Σήμερα υπάρχουν 411 εκατ. τόνοι λιγνίτη, από τους οποίους 242 εκατ. τόνοι είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμοι. Κοντά στα ορυχεία του λιγνίτη υπάρχουν δύο ατμοηλεκτρικές μονάδες με ολική ισχύ 600 MW. Οι μονάδες αυτές τροφοδοτούνται με 8 εκατ. τόνους λιγνίτη ανά χρόνο.^[1]

Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται η γεωγραφική κατανομή των 3842 εκατ. τόνων απολήψιμων λιγνιτών.



Σχήμα 1.5: Γεωγραφική κατανομή απολήψιμων λιγνιτών^[1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΛΙΓΝΙΤΗ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό εκείνων των ανθρακούχων υλικών που παρουσιάζουν ανεπτυγμένη πορώδη δομή και εκτεταμένη ειδική επιφάνεια στο εσωτερικό τους. Στο μικροσκόπιο, η δομή του ενεργού άνθρακα μοιάζει με λωρίδες χαρτιού που είναι τσαλακωμένες και αναμεμιγμένες με μικρά κομμάτια ξύλου. Υπάρχουν πάρα πολλά κοιλώματα και ρωγμές καθώς και πολλές περιοχές όπου επίπεδες επιφάνειες είναι παράλληλες μεταξύ τους και απέχουν η μία από την άλλη μόλις μερικά νανόμετρα.

Η σπουδαιότερη ιδιότητα των ενεργών ανθράκων (Σχήμα 2.1), που οφείλεται στην πορώδη δομή τους, είναι η ικανότητά τους να προσροφούν και να συγκρατούν στην επιφάνειά τους ουσίες που βρίσκονται στην αέρια ή στην υγρή φάση, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που εμφανίζουν. Ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα έχει ειδική επιφάνεια περίπου ίση με την επιφάνεια δύο γηπέδων αντισφαίρισης. Πιο συγκεκριμένα, ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει ειδική επιφάνεια από 400 m² έως 1500 m².^[3] Έτσι, οι ενεργοί άνθρακες αποτελούν σημαντικά προσροφητικά μέσα και σαν τέτοια χρησιμοποιούνται σήμερα σε διεργασίες που περιλαμβάνουν αποχρωματισμό, απομάκρυνση της οσμής, καθαρισμό, αποχλωρίωση, απομάκρυνση τοξικών ουσιών, ανάκτηση διαλυτών και σαν υπόστρωμα σε καταλύτες. Οι διεργασίες αυτές βρίσκουν εφαρμογές σε πλήθος διαφορετικών περιοχών που σχετίζονται με τη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, τη βιομηχανία τροφίμων, αυτοκινήτων, πετρελαίου, την πυρηνική τεχνολογία κλπ. Πρωταρχικό ρόλο έχει η χρησιμοποίηση του ενεργού άνθρακα στις διεργασίες που σχετίζονται με την ποιότητα του πόσιμου νερού και με την κατεργασία αερίων και υγρών αποβλήτων από διάφορες διεργασίες.^[4]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ενεργοί άνθρακες είναι γνωστοί ως άριστοι και ευπροσάρμοστοι προσροφητές που χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ειδών από υγρές

και αέριες φάσεις. Τα υλικά αυτά είναι οι πιο αποδοτικοί αλλά και οι πιο δαπανηροί ανθρακούχοι προσροφητές.



Σχήμα 2.1: Ενεργός άνθρακας

Ο λιγνίτης, εξαιτίας του μεγάλου εύρους ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή ενεργού άνθρακα για τον καθαρισμό υγρών και αερίων. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα για τη χρησιμοποίηση του λιγνίτη ως πρώτη ύλη είναι η χαμηλή τιμή του. Όταν ο λιγνίτης πυρολύεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, οι πτητικές οργανικές ουσίες που περιέχει απομακρύνονται ως αέρια προϊόντα και δημιουργείται ενεργός άνθρακας. Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των ενεργών ανθράκων συνδέονται με τις θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν κατά την πυρόλυση. Στη συνέχεια ακολουθεί άλλο ένα βήμα, αυτό της ενεργοποίησης ώστε να επιτευχθεί μία ικανοποιητική τιμή ειδικής επιφάνειας απομακρύνοντας το εξανθράκωμα που δημιουργείται κατά την πυρόλυση. Το βήμα αυτό θα μπορούσε να παραληφθεί με τη χρήση της τεχνολογίας των περιστροφικών κλιβάνων (rotary kiln). Σε αυτή την περίπτωση, η ενεργοποίηση γίνεται παράλληλα με την πυρόλυση με μία επί τόπου (in situ) αντίδραση με τον αέρα. Η χρήση της τεχνολογίας αυτής με τους κατάλληλους λιγνίτες είναι αρκετά ελκυστική οικονομικά για την

παραγωγή φθινών ενεργών εξανθρακωμάτων με ένα βήμα πυρόλυσης/ενεργοποίησης σε περιστροφικό κλίβανο.^[5]

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η πρώτη εφαρμογή του ενεργού άνθρακα χρονολογείται μερικές χιλιετίες πριν. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, το 1500 π.Χ. περίπου, χρησιμοποίησαν ξυλάνθρακα για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Η βάση για την βιομηχανική παραγωγή των ενεργών ανθράκων τέθηκε στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν αυξημένη ανάγκη για τον αποχρωματισμό της ζάχαρης οδήγησε στην παραγωγή ενεργών ανθράκων από υλικά φυτικής προέλευσης. Η πραγματική όμως ανάπτυξη στην παραγωγή ενεργού άνθρακα ξεκίνησε κατά τη διάρκεια του πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου, όταν ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιήθηκαν σε μάσκες αερίου για την προστασία από δηλητηριώδη αέρια. Στα τέλη της δεκαετίας του 1930 ενεργοί άνθρακες παρήχθησαν από πριονίδια, για την ανάκτηση διαλυτών από αέρια ρεύματα.^[4]

2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

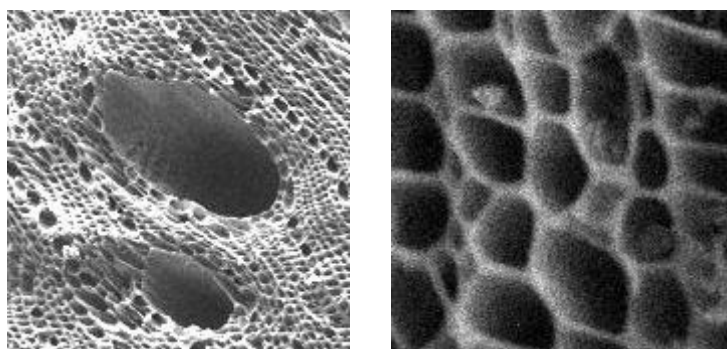
Οι σπουδαιότερες ιδιότητες του ενεργού άνθρακα οι οποίες τον καθιστούν αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό είναι το ανεπτυγμένο πορώδες και η υψηλή ειδική επιφάνεια. Το πορώδες είναι ο λόγος του όγκου των κενών ενός κόκκου προς τον συνολικό όγκο του κόκκου. Δίνεται δηλαδή από τη σχέση :

$$n = V / V_{\text{tot}}$$

όπου V ο όγκος των κενών και V_{tot} ο συνολικός όγκος του κόκκου.

Με τον όρο ειδική επιφάνεια χαρακτηρίζεται η εξωτερική επιφάνεια καθώς και η επιφάνεια του εσωτερικού των πόρων που αναπτύσσονται σε έναν κόκκο (Σχήμα 2.2). Ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει τιμές ειδικής επιφάνειας που πολλές φορές ξεπερνούν τα 1000 m²/g. Ο εργαστηριακός

προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται με τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων.



Σχήμα 2.2: Σχηματική άποψη του ενεργού άνθρακα, όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο

2.3.1 Προσρόφηση

2.3.1.1 Γενικά για την προσρόφηση

Όταν τα μόρια μιας ρευστής φάσης έρθουν σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια, αλληλεπιδρούν με αυτή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση μορίων ή ιόντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του στερεού. Το φαινόμενο αυτό λέγεται προσρόφηση (adsorption).

Η προσρόφηση είναι ένα εκλεκτικό φαινόμενο. Οι στερεές επιφάνειες, δηλαδή, προσροφούν ευκολότερα κάποιες ουσίες σε σχέση με κάποιες άλλες. Με άλλα λόγια, η ένταση με την οποία ροφούν τις διάφορες ουσίες είναι διαφορετική. Το γεγονός αυτό δίνει μια ιδιαίτερη δυναμική στο εν λόγω φαινόμενο, για διάφορες εφαρμογές στον τομέα της μηχανικής των διεργασιών διαχωρισμού. Για παράδειγμα, αν έχουμε ένα μίγμα αερίων ή υγρών, μία στερεή επιφάνεια μπορεί να ροφήσει εκλεκτικά κάποια από τα συστατικά του μίγματος και έτσι να επέλθει ο διαχωρισμός.

Είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού υλικού τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί μέχρι να επέλθει κορεσμός της επιφάνειας. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση ονομάζονται προσροφητικά υλικά ή προσροφητές και είναι συνήθως πορώδη υλικά με ανεπτυγμένη επιφάνεια, τα

οποία δημιουργούνται με επεξεργασία υφιστάμενων πρώτων υλών ή με σύνθεση.

Η μορφή των πόρων διαφέρει σημαντικά σε μέγεθος και σχήμα μεταξύ των προσροφητικών υλικών. Σύμφωνα με την IUPAC οι πόροι διακρίνονται ανάλογα με το πλάτος τους σε μικροπόρους (με πλάτος μικρότερο από 20 Å), μεσοπόρους (με πλάτος από 20 Å έως 500 Å) και μακροπόρους (με πλάτος μεγαλύτερο από 500 Å).

Η ρόφηση οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού και των δομικών μονάδων της στερεής επιφάνειας. Διακρίνεται στη φυσική ρόφηση και τη χημική ρόφηση, ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας. Στη φυσική ρόφηση τα μόρια της ροφημένης ουσίας αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς ελκτικές δυνάμεις τύπου van der Waals. Αντίθετα, η χημική ρόφηση προϋποθέτει την ύπαρξη χημικού δεσμού, γίνεται δηλαδή ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Η ρόφηση (φυσική ή χημική) είναι μία εξώθερμη διεργασία, συνοδεύεται δηλαδή από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται *θερμότητα ρόφησης*. Στη φυσική ρόφηση, η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή και περίπου ίση με τη θερμότητα υγροποίησης της ροφημένης ουσίας. Έτσι, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο της υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με το σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφημένης ουσίας πάνω στη στερεή επιφάνεια και για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζεται σαν πολυστοιβαδική ρόφηση. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οποιοδήποτε αέριο μπορεί να ροφηθεί φυσικώς πάνω σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια, δηλαδή η φυσική ρόφηση είναι μία μη ειδική διεργασία.

Αντίθετα, στη χημική ρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μεγάλη (από 10 έως 100 kcal/mol). Επίσης, η χημική ρόφηση είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική. Το τελευταίο σημαίνει ότι κάποιο ρευστό μπορεί να ροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Εξαιτίας αυτής της εκλεκτικότητας, η χημική ρόφηση αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στις εφαρμογές των τεχνικών διαχωρισμού. Ένα άλλο στοιχείο που κάνει τη χημική ρόφηση να διαφέρει από τη φυσική είναι το γεγονός ότι η χημική

ρόφηση εξελίσσεται αργά και είναι μία μη αντιστρεπτή διαδικασία, σε αντίθεση με τη φυσική ρόφηση, η οποία εξελίσσεται γρήγορα και είναι αντιστρεπτή.

Η φυσική ρόφηση εξελίσσεται με έναν πολύπλοκο μηχανισμό. Στο εσωτερικό κάθε φάσης τα μόρια υφίστανται αλληλεπιδράσεις από τα γειτονικά μόρια. Αντίθετα, στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων όταν η συνισταμένη δύναμη έχει κατεύθυνση προς το εσωτερικό της μίας φάσης, η επιφάνεια της φάσης αυτής έλκει τα μόρια της άλλης επιφάνειας. Έτσι, η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού καλύπτεται από τα μόρια του ρευστού.

Κατά τη χημική ρόφηση, τα μόρια των δύο φάσεων αντιδρούν με δημιουργία ουσιαστικά μίας νέας ένωσης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

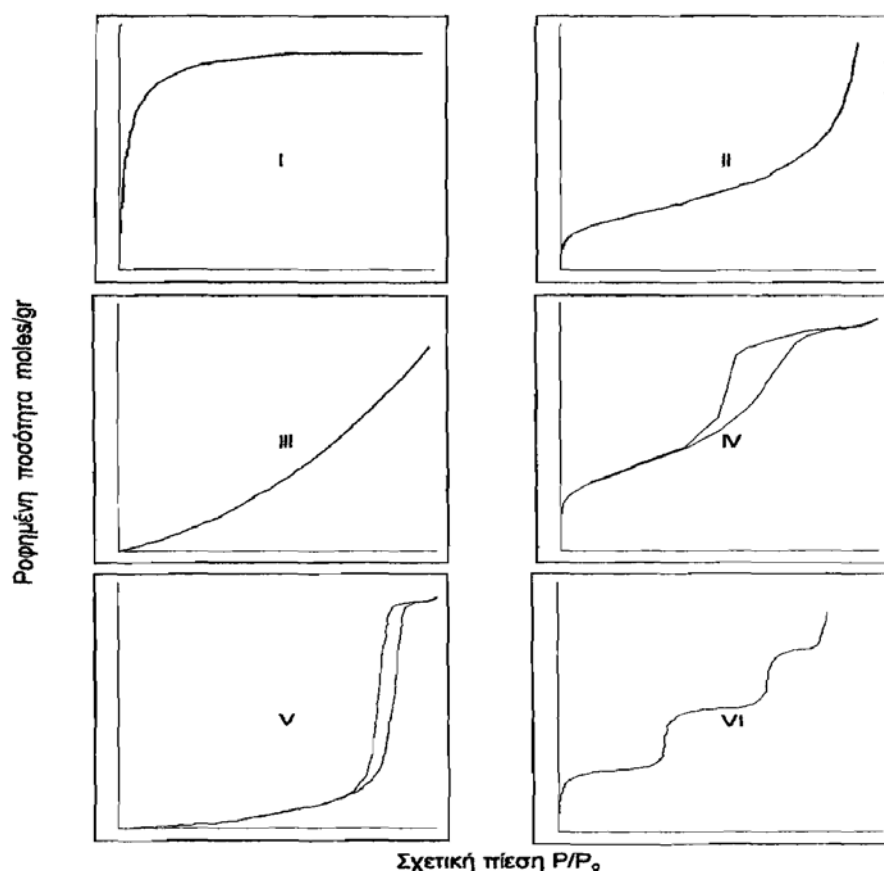
Το γεγονός ότι η ρόφηση είναι μία εξώθερμη διεργασία, οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας της ροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, ή, αντίθετα, ο πληθυσμός των μορίων της ροφημένης ουσίας στη στερεή επιφάνεια ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.^[6]

2.3.1.2 Ισόθερμες ρόφησης

Όταν μία προσροφούμενη ουσία μίας ρευστής φάσης έρθει σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια, επέρχεται μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία, η γνώση της οποίας μας επιτρέπει να ποσοτικοποιήσουμε το φαινόμενο της ρόφησης. Η θερμοδυναμική αυτή ισορροπία εκφράζεται μέσω των ισόθερμων ρόφησης. Πρόκειται για μαθηματικές εξισώσεις που συσχετίζουν τη συγκέντρωση της ροφημένης ουσίας όταν βρίσκεται στη ρευστή φάση με τη συγκέντρωσή της πάνω στη στερεή επιφάνεια, σε κατάσταση ισορροπίας και υπό σταθερή θερμοκρασία.

Όταν αναφερόμαστε σε αέρια, η συγκέντρωση του ροφούμενου αερίου στην αέρια φάση εκφράζεται με τη μερική πίεση, ενώ η συγκέντρωσή του στην επιφάνεια του στερεού εκφράζεται με τον λόγο V/V_m όπου V ο όγκος υπό κανονικές συνθήκες του αερίου που ροφήθηκε και V_m ο μέγιστος όγκος του αερίου που μπορεί να προσροφηθεί καλύπτοντας πλήρως και μονοστοιβαδικά την επιφάνεια. Ο λόγος V/V_m είναι γνωστός με τον όρο *κάλυψη* και συμβολίζεται με το θ .^[6]

Όλες οι πειραματικά προσδιοριζόμενες ισόθερμες ρόφησης έχουν μορφή που αντιστοιχεί σε έναν από τους τύπους καμπυλών που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.3 Οι έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων καμπυλών^[7]

Κάθε τύπος από αυτούς αντικατοπτρίζει μία διαφορετική κατάσταση ρόφησης, η οποία είναι άμεσα εξαρτημένη από το είδος του προσροφούμενου ρευστού και της επιφάνειας του προσροφητή. Η ισόθερμη του τύπου I περιγράφει την προσρόφηση κατά την οποία πάνω στη στερεή επιφάνεια δημιουργείται ένα μονό στρώμα μορίων του ρευστού. Αυτή η κατάσταση απαντάται στη χημική ρόφηση. Στη φυσική ρόφηση μπορεί να συναντηθεί μόνο σε μικροπορώδη υλικά λεπτού διαμερισμού με διάμετρο της ίδιας τάξης με το μέγεθος των μορίων του ρευστού. Όταν ένα μόριο αερίου εισέρχεται σε πόρους τέτοιου μεγέθους δέχεται επίδραση από τα τοιχώματα του πόρου και έτσι, η ποσότητα του αερίου που ροφάται σε σχετικά χαμηλές πιέσεις αυξάνεται. Η ασυμπτωτική μορφή της καμπύλης δείχνει ότι όλα τα ενεργά

κέντρα της στερεής επιφάνειας τείνουν να καταληφθούν από μόρια του ρευστού.

Η ισόθερμη τύπου II απεικονίζει την προσρόφηση που γίνεται σε μη πορώδη υλικά λεπτού διαμερισμού ή σε υλικά με πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου από τους μικροπόρους. Η αλλαγή κλίσης της καμπύλης αντιστοιχεί στο σημείο όπου συμπληρώνεται το πρώτο στρώμα από το ρευστό, ενώ με την αύξηση της σχετικής πίεσης συμπληρώνονται διαδοχικά το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα.

Ο τύπος ισόθερμης III παρουσιάζεται σε συστήματα στα οποία η θερμοκρασία ρόφησης είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία υγροποίησης του προσροφόμενου αερίου κάτι που σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του ρευστού και του στερεού δεν είναι ισχυρή.

Οι ισόθερμες τύπου IV συμβαίνουν σε πορώδη υλικά που έχουν πόρους με διάμετρο 30-2000 Å. Όπως και στην περίπτωση του δεύτερου τύπου ισόθερμης, το σημείο όπου γίνεται η αλλαγή της κλίσης αντιστοιχεί στη συμπλήρωση του πρώτου στρώματος μορίων του ρευστού πάνω στη στερεή επιφάνεια.

Οι ισόθερμες τύπου V απεικονίζουν συστήματα με μεικτή συμπεριφορά τύπου III και IV. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι αποτέλεσμα πολύ μικρής αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητή και του ρευστού.

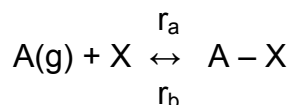
Τέλος, ο έκτος τύπος ισόθερμης χαρακτηρίζει συστήματα που αποτελούνται από μία σειρά από σημεία καμπής. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου ονομάζονται βαθμωτές και εμφανίζονται πολύ σπάνια.^[7]

Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι η ισόθερμη Langmuir, η γραμμική ισόθερμη, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη BET.

2.3.1.3 Η ισόθερμη Langmuir

Ο πρώτος που μελέτησε το φαινόμενο της χημικής ρόφησης είναι ο Αμερικανός χημικός Irving Langmuir, ο οποίος κατέληξε σε μια απλή εξίσωση, γνωστή ως *ισόθερμη Langmuir*. Ο Langmuir θεώρησε τη ρόφηση ως μία

αμφίδρομη και σε ισορροπία χημική αντίδραση του ροφημένου είδους (A) με τα κέντρα στα οποία μπορεί το είδος να ροφηθεί, δηλαδή:



Ο Langmuir εξέφρασε το ρυθμό ρόφησης r_a και εκρόφησης r_d του είδους που ροφάται ως εξής:

$$r_a = k_a P_A \theta_u \quad \text{και}$$

$$r_d = k_d \theta_A$$

όπου k_a και k_d οι κινητικοί συντελεστές ρόφησης και εκρόφησης του A, P_A η μερική πίεση που εκφράζει τη συγκέντρωση του A στην αέρια φάση, θ_A η κάλυψη του A στην επιφάνεια και θ_u το ποσοστό των ελεύθερων θέσεων στην επιφάνεια. Επομένως, αν το σύστημα που μελετάμε αφορά στη ρόφηση ενός μόνο συστατικού, τότε:

$$\theta_u = 1 - \theta_A$$

Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει:

$$r_a = r_d \Rightarrow k_a P_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A \Rightarrow \theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A)$$

όπου $K_A = k_a / k_d$ η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της ρόφησης η οποία μετράται σε μονάδες αντίστροφης πίεσης ($1/P$). Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί την εξίσωση Langmuir. Η σταθερά K_A χαρακτηρίζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης του προσροφημένου συστατικού με την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και είναι ανάλογη του μεγέθους της.

Βέβαια, για να καταλήξει ο Langmuir σε αυτή την εξίσωση, προχώρησε σε ορισμένες παραδοχές. Θεώρησε ότι η ρόφηση συμβαίνει μεταξύ συγκεκριμένων κέντρων της επιφάνειας του στερεού και των μορίων του ρευστού. Κάθε μόριο του ρευστού αλληλεπιδρά μόνο με ένα κέντρο προσρόφησης της στερεής επιφάνειας, δεν μετακινείται σε άλλα κέντρα και το στρώμα που δημιουργείται είναι μονομοριακό. Επίσης, θεώρησε ότι τα κέντρα

ρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμα και τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Από την εξίσωση Langmuir προκύπτει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφημένου συστατικού, όταν δηλαδή η μερική πίεση είναι πολύ μικρή ($P \rightarrow 0$), ισχύει ότι $\theta \approx K_A P_A$, κάτι που ισοδυναμεί με το νόμο του Henry. Ο J.W. Henry πρότεινε ότι «σε σταθερή θερμοκρασία, η συγκέντρωση ενός αερίου που είναι διαλυμένο σε ένα υγρό είναι ευθέως ανάλογη με τη μερική πίεση του αερίου». Επίσης, είναι φανερό ότι όταν η συγκέντρωση του προσροφημένου συστατικού είναι πολύ μεγάλη ($K_A P_A \gg 1$), τότε $\theta \approx 1$, κάτι που σημαίνει ότι όλα τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προσροφητή καλύπτονται από μόρια του ρευστού.

Στην παραπάνω περίπτωση της ολικής κάλυψης των κέντρων της επιφάνειας του προσροφητή, ο προσδιορισμός της ποσότητας του αερίου που προσροφάται χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας S_{sp} του αερίου. Έτσι ισχύει:

$$S_{sp} = A \cdot N \cdot a \quad (1)$$

όπου A η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα που μετράται σε αριθμό moles ανά μονάδα μάζας του προσροφητή, N ο αριθμός Avogadro και a η επιφάνεια που καλύπτει ένα μόριο του αερίου. Μία προσεγγιστική τιμή μπορεί να δοθεί στην επιφάνεια a από τη σχέση:

$$a = 1,09 \cdot (M/N \cdot d)^{2/3}$$

όπου M το μοριακό βάρος του αερίου που έχει προσροφηθεί και d η πυκνότητά του όταν αυτό βρίσκεται σε υγροποιημένη μορφή.^[6]

2.3.1.4 Η γραμμική ισόθερμη

Η εξίσωση που περιγράφει τη γραμμική προσρόφηση είναι η εξής:

$$q_e = K_d * C_e$$

όπου q_e η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, K_d ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης και C_e η εναπομένουσα συγκέντρωση του προσροφούμενου ρευστού στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

Ο συντελεστής γραμμικής ρόφησης K_d προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα του C_e προς το q_e . Επομένως, όταν η κλίση είναι μεγάλη, το ρευστό παρουσιάζει υψηλή τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό, ενώ όταν η ευθεία του διαγράμματος εμφανίζεται με μικρή κλίση η ρευστή ουσία έχει την τάση να παραμένει στη διαλυμένη φάση.^[8]

2.3.1.5 Η ισόθερμη Freundlich

Ο Γερμανός χημικός Herbert Freundlich εισήγαγε την παρακάτω εμπειρική εξίσωση:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2)$$

όπου q_e η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, K_F ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, C_e η εναπομένουσα συγκέντρωση του προσροφούμενου ρευστού στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας και n μια αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich. Η παράμετρος n αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης, ενώ ο συντελεστής K_F αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας ρευστού που μπορεί να προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή.^[8]

2.3.1.6 Η ισόθερμη BET

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η ισόθερμη Langmuir περιγράφει τη διαδικασία της ρόφησης των ρευστών από μία στερεή επιφάνεια σε μονή στοιβάδα. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, τα μόρια του αερίου που έλκονται από το στερεό δημιουργούν πολλαπλές στοιβάδες πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Έτσι, με αυτή την παραδοχή, οι Brunauer, Emmett και Teller εισήγαγαν το 1938 τη θεωρία BET (από τα αρχικά των επωνύμων τους), η οποία καταλήγει στην παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c * p/p_o}{(1 - p/p_o) * (1 + (c-1) * p/p_o)}$$

όπου p και p_o η μερική πίεση και η πίεση κορεσμού του προσροφημένου συστατικού, c μία σταθερά, n ο αριθμός των moles του συστατικού που προσροφώνται σε 1 g προσροφητή και n_m ο αριθμός των moles που προσροφώνται σε ένα μονό στρώμα στην επιφάνεια του στερεού. Η σταθερά c μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση:

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/R * T]$$

όπου q_1 η θερμότητα ρόφησης του πρώτου στρώματος, q_L η θερμότητα ρόφησης για το δεύτερο και τα υπόλοιπα στρώματα, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία στην κλίμακα Kelvin.

Η εξίσωση BET συνήθως εκφράζεται με όρους όγκου:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c * p/p_o}{(1 - p/p_o) * (1 + (c-1) * p/p_o)}$$

Η τελευταία εξίσωση βρίσκει εφαρμογή στον πειραματικό προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των προσροφητών. Αυτό γίνεται με τον υπολογισμό του ροφημένου όγκου ενός στρώματος V_m . Ο υπολογισμός

γίνεται γραφικά από το διάγραμμα που έχει για τετμημένη τον λόγο p/p_0 και τεταγμένη το κλάσμα

$\frac{p}{p_0}$
 $V^*[1-(p/p_0)]$ στην περιοχή $0,05 < p/p_0 < 0,35$. Ο όγκος V_m προκύπτει από τον αντίστροφο του αθροίσματος της κλίσης με την αποτέμνουσα. Στη συνέχεια, η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από τη σχέση (1) που έχει αναφερθεί παραπάνω. Πειραματικά, για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, χρησιμοποιείται συνήθως το υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77 K. Επίσης χρησιμοποιούνται το βενζόλιο σε θερμοκρασία 293 K και το CO_2 σε θερμοκρασίες 195 K, 273 K και 293 K.^[7]

2.3.1.7 Εκρόφηση

Συνήθως, απαιτείται η αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση των προσροφητικών υλικών απομακρύνοντας από την επιφάνειά τους τα προσροφημένα συστατικά. Η διεργασία που ακολουθείται ονομάζεται εκρόφηση. Η εκρόφηση γίνεται για οικονομικούς αλλά και περιβαλλοντικούς σκοπούς και πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους όπως η θέρμανση, η εφαρμογή κενού και ο καθαρισμός με διοχέτευση θερμού αερίου ή υπέρθερμου ατμού. Η απομάκρυνση του προσροφημένου υλικού ενισχύεται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Κατά την εκρόφηση με θέρμανση η επιλογή της θερμοκρασίας είναι πολύ σημαντική διότι σε χαμηλές θερμοκρασίες το υλικό δεν αναγεννάται πλήρως, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες το υλικό είναι πιθανό να αποδομηθεί. Η βέλτιστη θερμοκρασία εξαρτάται τόσο από το προσροφητικό υλικό όσο και από το προσροφημένο συστατικό.^[7]

2.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται από έναν μεγάλο αριθμό οργανογενών υλικών βιολογικής προέλευσης όπως είναι το ξύλο, οι γαιάνθρακες, τα

γεωργικά υπόλοιπα κ.ά. με φυσική και χημική ενεργοποίηση της πρώτης ύλης. Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την εξανθράκωση ενός ανθρακούχου δείγματος που ακολουθείται από ενεργοποίηση του προκύπτοντος προσροφητικού άνθρακα παρουσία CO₂ ή ατμού. Αντίθετα, η χημική ενεργοποίηση είναι μία μέθοδος ενός βήματος αφού η εξανθράκωση του δείγματος και η ενεργοποίηση γίνονται ταυτόχρονα. Το βήμα αυτό είναι η εξανθράκωση του δείγματος παρουσία χημικών παραγόντων, όπως είναι ο χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl₂) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH).

Στη φυσική ενεργοποίηση, είναι απαραίτητη η απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσού εσωτερικής ανθρακικής μάζας ώστε να πετύχουμε μία καλά αναπτυγμένη δομή του άνθρακα, ενώ στη χημική ενεργοποίηση οι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται (ZnCl₂, KOH) εμποδίζουν το σχηματισμό πίσσας, ενισχύοντας κατά συνέπεια την ανάπτυξη των πόρων του υλικού.

Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στη χημική ενεργοποίηση είναι χαμηλότερες από ότι στη φυσική ενεργοποίηση, και επομένως η ανάπτυξη μιας πορώδους δομής είναι οικονομικότερη στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης.^[9]

2.4.1 Χημική ενεργοποίηση

Κατά τη χημική ενεργοποίηση, η πρώτη ύλη (λιγνίτης) εμποτίζεται με τον παράγοντα ενεργοποίησης με την ανάμειξή του με διάλυμα από αυτόν ή με ρεύμα αερίου του. Το εμποτισμένο υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία που κυμαίνεται μεταξύ των 400 και των 800 °C, απουσία αέρα και ακολουθεί διαδικασία πυρολυτικής αποσύνθεσης. Ο ρόλος του παράγοντα ενεργοποίησης συνίσταται στην οξείδωση του υλικού, η οποία βοηθά στην καύση της δομής του εξανθρακώματος και επομένως στην ανάπτυξη της μικροπορώδους δομής, που είναι και η επιθυμητή.

Η θερμοκρασία κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης και ο βαθμός εμποτισμού με τον παράγοντα ενεργοποίησης είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τις τελικές προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η βέλτιστη θερμοκρασία της διαδικασίας πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά για να αποκτήσουμε υλικό με ιδιότητες που έχουν αξία χρήσης.

Θεωρείται ότι ο συνολικός όγκος πόρων του προϊόντος αυξάνει με την αύξηση του βαθμού εμποτισμού. Από ένα σημείο και μετά όμως, η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εμποτισμού αυξάνει τόσο τη διάμετρο των πόρων, ώστε μειώνεται το μικροπορώδες. Επομένως είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί το βέλτιστο της θερμοκρασίας της πυρόλυσης και του βαθμού εμποτισμού.^[10]

2.4.2 Βιβλιογραφική επισκόπηση χημικής ενεργοποίησης με KOH

Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει την παραγωγή ενεργού άνθρακα με χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιώντας σαν χημικό παράγοντα το καυστικό κάλιο (KOH). Οι ενεργοί άνθρακες που προκύπτουν από αυτού του είδους τη χημική ενεργοποίηση παρουσιάζουν πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια που ξεπερνά τα 2000 m²/g. Επίσης, έχει αποδειχτεί, ότι η χημική ενεργοποίηση με KOH είναι μία άκρως αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή ενεργών ανθράκων με περιορισμένη κατανομή μεγέθους πόρων και με ανεπτυγμένο πορώδες. Ενδεικτικά παρουσιάζονται παρακάτω μερικές από τις εργασίες στις οποίες παρήχθη ενεργός άνθρακας μέσω χημικής ενεργοποίησης με KOH:

Οι Kawano et al,^[11] δημοσίευσαν τον Ιούλιο του 2007 μία εργασία στην οποία παρουσίαζαν την πειραματική διαδικασία της παραγωγής ενεργού άνθρακα από κοκ πετρελαίου. Το κοκ περιείχε περίπου 95% άνθρακα. Αρχικά, το κοκ λειοτριβήθηκε σε μέγεθος κόκκων 0,85-1 μm. Έπειτα, ποσότητα 0,5 g κοκ αναμίχθηκε με διάφορες ποσότητες διαλύματος KOH ώστε να προκύπτει αναλογία βάρους KOH/κοκ ίση με 2, 3 και 5. Το προκύπτον μίγμα τοποθετήθηκε σε έναν οριζόντιο κυλινδρικό κλίβανο όπου ξηράθηκε στους 110 °C για 1 h, υπό ροή αζώτου 300 ml/min. Στη συνέχεια έλαβε μέρος η διαδικασία της ενεργοποίησης. Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι την προκαθορισμένη θερμοκρασία ενεργοποίησης με ρυθμό θέρμανσης 2 °C/min. Η θερμοκρασία ενεργοποίησης ήταν από 500 έως 800 °C, ενώ ο χρόνος θέρμανσης ήταν 1 h. Μετά την ενεργοποίηση, ο ενεργοποιημένος άνθρακας που προέκυψε ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα παράγωγα της ενεργοποίησης. Οι ενεργοί

άνθρακες που παρήχθησαν από αναλογία βάρους KOH/κοκ ίση με 5 και θερμοκρασία ενεργοποίησης τους 800 °C εμφάνισαν ειδική επιφάνεια της τάξεως των 1800 m²/g.

Ο καθηγητής του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Γ.Γ. Σταυρόπουλος,^[12] χρησιμοποίησε λιγνίτη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Τα δείγματα λιγνίτη λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος μικρότερο από 180 μm και σε κάθε δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν 2 g δείγματος. Αυτή η ποσότητα δείγματος αναμείχθηκε με KOH σε αναλογία βάρους KOH/λιγνίτης ίση με 4, μέσα σε ένα κατάλληλο αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε σε φούρνο όπου θερμάνθηκε στους 800 °C, υπό ροή αζώτου ίση με 500 ml/min. Η ενεργοποίηση διήρκεσε από 1 h έως 3 h. Μετά την ενεργοποίηση, το δείγμα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και HCl για την απομάκρυνση του KOH. Ο ενεργός άνθρακας που προέκυψε από τη δοκιμή με χρόνο ενεργοποίησης 3 h, είχε τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας ($S_{\text{BET}}=2234 \text{ m}^2/\text{g}$).

Σε μία άλλη έρευνα, οι B.C. Moore et al,^[9] παρήγαγαν ενεργό άνθρακα από ίνες ανθρακούχου πίσσας με διάμετρο 13 μm. Ποσότητα δείγματος αναμείχθηκε με KOH σε αναλογία KOH/άνθρακας που ποικίλει από 2 έως 8. Το μίγμα τοποθετήθηκε μέσα σε έναν οριζόντιο φούρνο και θερμάνθηκε με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min, υπό ροή αζώτου, μέχρι τη θερμοκρασία ενεργοποίησης (750 °C) όπου και διατηρήθηκε για 1 h. Μετά την ενεργοποίηση, το μίγμα ξεπλύθηκε τρεις φορές με διάλυμα HCl 5 M ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα καλίου και έπειτα ξεπλύθηκε με ζεστό απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου. Τέλος, το δείγμα ξηράθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 24 h. Η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας επετεύχθη όταν η αναλογία KOH/άνθρακα ήταν ίση με 8 ($S_{\text{BET}}=2420 \text{ m}^2/\text{g}$).

Οι Yang et al,^[13] χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, βιτουμενιούχο άνθρακα με κοκκομετρία μικρότερη από 0,495 mm. Αρχικά η πρώτη ύλη επεξεργάστηκε διαδοχικά με διαλύματα HCl και HF για την απομάκρυνση του ανόργανου υλικού και ξεπλύθηκε μέχρι να γίνει ουδέτερη (pH≈7). Έπειτα, περίπου 3 g βιτουμενιούχου άνθρακα, αναμείχθηκαν με διάφορες ποσότητες KOH και 3 ml απεσταγμένου νερού. Το μίγμα θερμάνθηκε ως τους 400 °C με ρυθμό 12 °C/min υπό ροή αργού και στη θερμοκρασία αυτή διατηρήθηκε για 1 h. Αφού το δείγμα αφέθηκε να

κρυώσει, θερμάνθηκε εκ νέου (υπό ροή αργού) αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία (700 – 900 °C) όπου και αφέθηκε για χρονικό διάστημα από 30 min έως 4 h. Η βέλτιστη τιμή ειδικής επιφάνειας ($S_{\text{BET}}=2918 \text{ m}^2/\text{g}$) παρουσιάστηκε όταν η αναλογία πρώτη ύλη/KOH ήταν ίση 1/6, η θερμοκρασία ενεργοποίησης ήταν 800 °C και ο χρόνος παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία ίσος με 1 h.

Οι Lozano-Castello et al,^[14] παρήγαγαν ενεργό άνθρακα από ισπανικό ανθρακίτη με κοκκομετρία 600-1000 μm . Αρχικά, αναμίχθηκαν 2 g ανθρακίτη με 10 ml απεσταγμένου νερού και 1-5 g KOH για 2 h στους 60 °C. Το μίγμα ξηράθηκε στους 110 °C για μια νύκτα. Έπειτα, το δείγμα που προέκυψε θερμάνθηκε με ρυθμό 5 ή 20 °C/min ως τη θερμοκρασία ενεργοποίησης (700-800 °C) υπό διάφορες ροές αζώτου (80, 200, 400, 800 ml/min) και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για χρόνο από 30 min έως 2 h. Ο ενεργός άνθρακας που προέκυψε από ποσότητα 4 g KOH, με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min, θερμοκρασία ενεργοποίησης 700 °C, ροή αζώτου 800 ml/min και 1 h παραμονής στη θερμοκρασία ενεργοποίησης είχε τη μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας και ήταν της τάξεως των 3200 m^2/g .

2.4.3 Φυσική ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα στους 800-1100 °C, παρουσία ασθενούς οξειδωτικού παράγοντα, ο οποίος εφαρμόζεται στο προϊόν της ανθρακοποίησης. Οι παράγοντες ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι οι υδρατμοί, το CO₂, το οξυγόνο και συνδυασμοί αυτών.

Κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης, καίγεται ο άνθρακας και ανοίγουν οι φραγμένοι πόροι. Τότε η επιφάνεια των κόκκων εκτίθεται στον παράγοντα ενεργοποίησης, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία «θέσεων προσρόφησης» καθώς και την αύξηση της διαμέτρου των πόρων.^[10]

2.4.4 Βιβλιογραφική επισκόπηση φυσικής ενεργοποίησης με CO₂

Η παραγωγή ενεργού άνθρακα από λιγνίτη με τη μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης με CO_2 έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, οι οποίοι έχουν δημοσιεύσει εργασίες στις οποίες μελετάται η διαδικασία αυτή. Ορισμένες από αυτές τις εργασίες είναι οι ακόλουθες:

Οι Fukuyama et al^[15] παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από αυστραλιανό άνθρακα. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε έναν περιστροφικό κλίβανο όπου ξηράθηκε υπό ροή αζώτου στους $200\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h, ενώ η ταχύτητα περιστροφής ήταν 6 rpm. Στη συνέχεια, το δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τη θερμοκρασία ενεργοποίησης, η οποία ήταν από $700\text{ }^\circ\text{C}$ έως $850\text{ }^\circ\text{C}$, με ρυθμό $50\text{ }^\circ\text{C/h}$. Στη θερμοκρασία ενεργοποίησης σταμάτησε η ροή του αζώτου και ξεκίνησε η ροή διοξειδίου του άνθρακα. Ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν από 6 min έως 3 h. Η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας ($S_{\text{BET}}=884\text{ m}^2/\text{g}$) επετεύχθη όταν η θερμοκρασία ενεργοποίησης ήταν στους $850\text{ }^\circ\text{C}$ και ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν 3 h.

Οι Skodras et al^[16] χρησιμοποίησε ελληνικό λιγνίτη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Αρχικά, τα δείγματα ξεπλύθηκαν με μια διαδικασία τριών σταδίων με τρία διαφορετικά διαλύματα οξέων (5N HCl , 22N HF και 12N HCl), έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα ανόργανα υλικά. Ακολούθησε η πυρόλυση, κατά την οποία τα δείγματα θερμάνθηκαν υπό ροή αζώτου (300 ml/min) στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ και $900\text{ }^\circ\text{C}$ για 30 min, και μετά η ενεργοποίηση με ροή CO_2 (400 ml/min) στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ και $900\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Ο χρόνος ενεργοποίησης έφτανε μέχρι τις 6 h. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας ξεπέρασε τα $1200\text{ m}^2/\text{g}$ και επετεύχθη όταν η πυρόλυση και η ενεργοποίηση έγιναν στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ και ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν 6 h.

Οι Samaras et al^[17] παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από λιγνίτη της Πτολεμαΐδας. Αρχικά, τα δείγματα επεξεργάστηκαν με τρία διαφορετικά διαλύματα οξέων (5N HCl , 22N HF , 12N HCl) σε τρία στάδια. Η επεξεργασία αυτή έγινε για την απομάκρυνση της περιεχόμενης ανόργανη ύλης. Ακολούθησε η πυρόλυση σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (600 , 700 , 800 και $900\text{ }^\circ\text{C}$) για 1h. Τα δείγματα από τα οποία δεν είχαν αφαιρεθεί τα ανόργανα συστατικά ενεργοποιήθηκαν υπό ροή ενός μίγματος ($\text{N}_2:\text{CO}_2=3:1$) ενώ τα δείγματα στα οποία αφαιρέθηκε η ανόργανη ύλη ενεργοποιήθηκαν υπό ροή καθαρού CO_2 . Στην τελική θερμοκρασία και αφού πρώτα είχε σταθεροποιηθεί το βάρος του δείγματος, η ροή του αζώτου άλλαζε από τη

ροή του μίγματος ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) με συγκέντρωση CO_2 25%, 50% και 100%. Η ειδική επιφάνεια των παραχθέντων ενεργών ανθράκων δεν ξεπέρασε τα $160\text{m}^2/\text{g}$.

Οι Ahmadrour et al^[18] χρησιμοποίησαν άνθρακα ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ενεργού άνθρακα. Περίπου 15 g άνθρακα μεγέθους 212-250 μm πυρολύθηκαν μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα στους 750°C υπό ροή αζώτου 100 ml/min για 2 h. Ποσότητα περίπου 5 g από το πυρολυμένο δείγμα τοποθετήθηκε σε άλλο γυάλινο αντιδραστήρα και θερμάνθηκε με ρυθμό 15°C/min μέχρι τους $800\text{--}900^\circ\text{C}$ υπό ροή αζώτου 100 ml/min . Όταν έφθασε στην επιθυμητή θερμοκρασία η ροή αζώτου αντικαταστάθηκε από ροή CO_2 150 ml/min . Σε αυτές τις συνθήκες, το δείγμα παρέμεινε για χρόνο από 3 έως 60 h. 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 h.

2.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ SO_2 ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το διοξείδιο του θείου είναι ένα αέριο με οσμή «καιόμενου θείου», η οποία και το χαρακτηρίζει. Αποτελεί το κυριότερο προϊόν της καύσεως ουσιών που περιέχουν θείο, γεγονός με μεγάλη περιβαλλοντική σημασία. Το διοξείδιο του θείου απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κατά τις εκρήξεις ηφαιστειών και σε μικρότερες ποσότητες από διάφορες βιομηχανίες και την καύση ορυκτών καυσίμων. Επειδή οι γαιάνθρακες και το πετρέλαιο περιέχουν ενώσεις του θείου, αναπόφευκτα η καύση τους εκλύει διοξείδιο του θείου. Με την παρουσία υγρασίας ή κάποιου καταλύτη όπως είναι το διοξείδιο του αζώτου, το διοξείδιο του θείου οξειδώνεται παραπέρα σε θειικό οξύ, πράγμα που όταν γίνεται στην ατμόσφαιρα δημιουργεί το φαινόμενο της όξινης βροχής.^[3]

Η χρήση του ενεργού άνθρακα για την συγκράτηση του διοξειδίου του θείου έχει γίνει αντικείμενο έρευνας για πολλούς μελετητές. Ο Davini,^[19] καθηγητής του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου της Πίζας στην Ιταλία, χρησιμοποίησε ενεργό άνθρακα με χαμηλό περιεχόμενο τέφρας (0,08 %) και μεγάλη ειδική επιφάνεια ($S_{\text{BET}} = 960\text{ m}^2/\text{g}$). Ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε σε έναν κατακόρυφο γυάλινο σωλήνα, ο οποίος εισήχθη σε

έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο κυλινδρικό φούρνο. Ο φούρνος ήταν ηλεκτρονικά ελεγχόμενος για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στους 100 °C. Έπειτα, διαβιβάστηκε στον σωλήνα αέριο μίγμα με ροή 3 l/h το οποίο είχε τρεις διαφορετικές συστάσεις. Ο χρόνος διαβίβασης του μίγματος ήταν 2 h. Οι συστάσεις του αερίου ήταν οι εξής: (i) 1000 ppm SO₂ σε καθαρό N₂, (ii) 1000 ppm SO₂ και 2 % O₂ σε καθαρό N₂ και (iii) 1000 ppm SO₂, 2 % O₂ και 10% υδρατμοί σε καθαρό N₂. Η ποσότητα SO₂ που ροφήθηκε από τον άνθρακα προσδιορίστηκε από μια διαδικασία εκρόφησης που έγινε στους 360 °C ως εξής: Ο γυάλινος σωλήνας τοποθετήθηκε σε έναν άλλο κατάλληλο κυλινδρικό κλίβανο που είχε ήδη προθερμανθεί στους 360 °C. Στη συνέχεια, εισήχθη καθαρό N₂ με ροή 3 l/h για 1 h. Τα αέρια της εκρόφησης διοχετεύθηκαν σε μια παγίδα, η οποία περιείχε H₂O₂. Ακολούθησε τιτλοδότηση του H₂SO₄ με διάλυμα NaOH. Η υψηλότερη ροφημένη ποσότητα SO₂ ήταν 127 mg SO₂/g C και εμφανίστηκε με την τρίτη σύσταση του αερίου μίγματος.

Σε μια άλλη έρευνα, ο ίδιος ερευνητής^[20] μελέτησε τη ρόφηση διοξειδίου του θείου σε ενεργό άνθρακα του εμπορίου με ειδική επιφάνεια 815 m²/g και περιεχόμενο τέφρας 3,9 %. Το δείγμα επεξεργάστηκε με διάλυμα HCl για την μείωση του ποσοστού της τέφρας. Το αποτέλεσμα της έρευνας ήταν να παρατηρηθεί μέγιστη ροφημένη ποσότητα 71 mg SO₂/g C.

Ο Davini^[21] μελέτησε επίσης τη σχέση της ροφημένης ποσότητας με τη θερμοκρασία ρόφησης. Σε σχετική έρευνα που διεξήγαγε, χρησιμοποίησε εμπορικό άνθρακα με ειδική επιφάνεια 875 m²/g, τον οποίο επεξεργάστηκε με διάλυμα HCl για την μείωση του ποσοστού της τέφρας. Οι τύποι των αερίων που διοχετεύθηκαν στον γυάλινο σωλήνα που περιείχε το δείγμα ήταν οι εξής: α) 3000 ppm SO₂ σε καθαρό N₂ και β) 3000 ppm SO₂, 3 % O₂, 10 % υδρατμοί, 14 % CO₂ και N₂. Τα πειράματα προσρόφησης έγιναν στις θερμοκρασίες των 130 °C, 150 °C και 170 °C. Το συμπέρασμα αυτής της έρευνας ήταν, όπως είναι αναμενόμενο, ότι η ροφημένη ποσότητα SO₂ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεγαλύτερη ποσότητα SO₂ που ροφήθηκε εμφανίστηκε για τον πρώτο τύπο αερίου και ήταν 9 mg SO₂/g C στους 130 °C, ενώ για τον δεύτερο τύπο αερίου ήταν περίπου 7,5 mg SO₂/g C στην ίδια θερμοκρασία.

Οι J.K. Lee et al^[22], προσδιόρισαν τη ροφημένη ποσότητα SO₂ πάνω σε δείγματα ενεργού άνθρακα ειδικής επιφάνειας 145-1109 m²/g. Τα πειράματα της ρόφησης πραγματοποιήθηκαν στους 150 °C. Η σύσταση του αερίου μίγματος που διοχετεύτηκε στον αντιδραστήρα που περιείχε το δείγμα ήταν 3000 ppm SO₂ και 3,5% O₂ σε καθαρό N₂. Η μέγιστη τιμή ροφημένης ποσότητας SO₂ παρουσιάστηκε στο δείγμα που είχε ειδική επιφάνεια 613 m²/g και ήταν 85 mg SO₂/g C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν 12 δείγματα ελληνικού λιγνίτη που προέρχονταν από 9 διαφορετικά κοιτάσματα. Τα κοιτάσματα που επιλέχθηκαν ήταν κοιτάσματα που δεν χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα δείγματα ονομάστηκαν με βάση την περιοχή προέλευσής τους. Έτσι, τα δείγματα με το όνομα ΤΗ, προέρχονται από τη Θεσσαλία, ενώ τα δείγματα με ονομασία ΜΤ συλλέχθηκαν από κοιτάσματα της ευρύτερης περιοχής της Μακεδονίας και της Θράκης. Η ονομασία ΚΠ υποδηλώνει ότι το κοίτασμα προέρχεται από την Κρήτη, και πιο συγκεκριμένα από την περιοχή Πλακιάς, ενώ το δείγμα Ι2 προέρχεται από τα Ιωάννινα. Τέλος, το δείγμα ΠΠ2 προέκυψε από κοίτασμα της Πελοποννήσου (νομός Λακωνίας).

A/A	Δείγμα	Περιοχή
1	ΚΠ2	Πλακιάς - Κρήτη
2	ΚΠ3	Πλακιάς - Κρήτη
3	ΚΠ4	Πλακιάς - Κρήτη
4	ΚΠ5	Πλακιάς - Κρήτη
5	ΤΗ1	Ξυνιάδα - Θεσσαλία
6	ΤΗ4	Αλμυρός - Θεσσαλία
7	ΤΗ8	Δομένικο - Θεσσαλία
8	ΜΤ1	Δράμα - Μακεδονία
9	ΜΤ4	Σάππες - Θράκη
10	ΜΤ8	Ορεστιάδα - Θράκη
11	Ι2	Ιωάννινα - Ήπειρος
12	ΠΠ2	Πελλάπες - Πελοπόννησος

Πίνακας 1: Κωδικοί δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και περιοχή προέλευσής τους

3.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η προσεγγιστική ανάλυση ενός δείγματος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του ποσοστού υγρασίας, τέφρας, πτητικών συστατικών, μόνιμου άνθρακα και καύσιμης ύλης.

Η υγρασία ενός δείγματος αποτελείται από τη φυσική του υγρασία και την υγρασία που οφείλεται σε εξωτερικούς παράγοντες. Έτσι, μετά την προσεγγιστική ανάλυση, το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε μία από τις εξής καταστάσεις: δείγμα ως έχει, δείγμα επί ξηρού, δείγμα με τη φυσική υγρασία.

Με τον όρο τέφρα, εννοούμε το ανόργανο υπόλειμμα το οποίο παραμένει μετά την καύση του λιγνίτη. Η περιεκτικότητα σε τέφρα σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες σχηματισμού του κοιτάσματος.

Πτητικά ονομάζονται τα συστατικά που απελευθερώνονται κατά τη θέρμανση του δείγματος.

Μόνιμος άνθρακας ενός δείγματος είναι το υλικό που απομένει μετά την απομάκρυνση της υγρασίας, των πτητικών συστατικών και της τέφρας. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε μόνιμο άνθρακα αυξάνει με την πάροδο της ενανθράκωσης.

Ως καύσιμη ύλη ορίζεται το άθροισμα των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα.

3.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D3172-89. Αρχικά, ποσότητα δείγματος 2 g, με ακρίβεια 0,1 mg, θερμαίνεται στους 100 °C για περίπου 75 min. Έπειτα φυλάσσεται για 30 min σε συνθήκες κενού και στη συνέχεια ζυγίζεται. Το εκατοστιαίο ποσοστό της υγρασίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Υγρασία \%} = [(W - B) * 100] / W$$

όπου W το αρχικό βάρος του δείγματος και B το τελικό βάρος του δείγματος.

3.1.2 Προσδιορισμός τέφρας

Σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D1102-84, το δείγμα, αφού ζυγιστεί, τοποθετείται σε κατάλληλο χωνευτήριο και θερμαίνεται στους 780 °C

για 80 min με ρυθμό θέρμανσης 12 °C/min. Στη συνέχεια, το δείγμα μεταφέρεται σε συνθήκες κενού για την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του χωνευτηρίου με αυτή της ατμόσφαιρας. Ακολουθεί η ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα \%} = [(F - G) * 100] / W$$

όπου F το βάρος του χωνευτηρίου και της τέφρας, G το βάρος του χωνευτηρίου και W το αρχικό βάρος του δείγματος.

3.1.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Το δείγμα θερμαίνεται στους 850 °C για 10 min απουσία αέρα, αφού έχει προηγουμένως ζυγιστεί. Από την απώλεια βάρους του δείγματος κατά την καύση του, υπολογίζεται το εκατοστιαίο ποσοστό των πτητικών συστατικών:

$$\text{Πτητικά \%} = [(W - B) * 100] / W$$

όπου W το αρχικό βάρος του δείγματος και B το τελικό βάρος του δείγματος.

3.1.4 Προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα

Το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα δεν υπολογίζεται πειραματικά, αλλά προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας \%} = 100 - (\text{Υγρασία \%} + \text{Πτητικά \%} + \text{τέφρα \%})$$

3.1.5 Προσδιορισμός καύσιμης ύλης

Ο προσδιορισμός της καύσιμης ύλης, που αποτελεί το άθροισμα των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα, γίνεται από τη σχέση:

$$\text{Καύσιμη ύλη \%} = 100 - \text{Τέφρα \%}$$

Για τις ανάγκες της εργασίας αυτής προσδιορίστηκαν τα ποσοστά τέφρας, πτητικών συστατικών και μόνιμου άνθρακα. Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 του παραρτήματος.

3.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του ποσοστού των διάφορων χημικών στοιχείων του, και ειδικά των ποσοστών άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου και θείου. Η ανάλυση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και υδρογόνο θεωρείται η πιο σημαντική για την κατάταξη του δείγματος. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα στους γαιάνθρακες αυξάνεται με την πάροδο της ενανθράκωσης. Έτσι, στην τύρφη το ποσοστό του άνθρακα είναι περίπου 50% ενώ στο γραφίτη μπορεί να φτάσει το 100%. Το όριο μεταξύ λιγνιτών και λιθανθράκων είναι περίπου στο 77% C.

Το ποσοστό του υδρογόνου παραμένει σταθερό για μεγάλο διάστημα και μόνο κατά το τέλος της ενανθράκωσης παρουσιάζει σημαντική πτώση. Έτσι, το όριο μεταξύ λιθάνθρακα και ανθρακίτη είναι περίπου 4% H₂, ενώ το όριο ανθρακίτη-γραφίτη είναι 0,2% H₂.

Το άζωτο των γαιανθράκων συνδέεται κυρίως με τη φύση των οργανικών τους συστατικών και δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον για την κατάταξη των ανθράκων κατά βαθμό (rank).

Το οξυγόνο εμφανίζεται σε πολλά από τα οργανικά συστατικά των γαιανθράκων. Επίσης απαντάται στο νερό των γαιανθράκων και σε πολλά ορυκτά, όπως άργιλοι και ανθρακικά, καθώς και σε οξείδια του σιδήρου, υδροξείδια και διάφορα θειούχα ορυκτά. Το ποσοστό οξυγόνου στον λιγνίτη είναι περίπου 25%, στον ανθρακίτη μικρότερο του 2,5%, ενώ το όριο μεταξύ του λιγνίτη και του λιθάνθρακα είναι περίπου 15%.

Το θείο εμφανίζεται στους γαιάνθρακες είτε σαν οργανικό θείο, είτε υπό μορφή θειούχων ορυκτών (“θείο εκ πυριτών”) ή υπό μορφή θειικών ενώσεων. Το οργανικό θείο πιθανόν προέρχεται από τις πρωτεΐνες, το “θείο εκ πυριτών” προέρχεται κυρίως από σιδηροπυρίτη, ενώ το “εκ θειικών ενώσεων” θείο προέρχεται από γύψο ή ανυδρίτη. Κατά τη στοιχειακή ανάλυση

προσδιορίζεται το ολικό θείο. Οι τιμές του ολικού θείου για τους γαιάνθρακες έχουν μεγάλο εύρος διακύμανσης. Ανεκτές τιμές ολικού θείου είναι αυτές που σε δείγματα “ως έχει” δεν ξεπερνούν το 2,5-3% θείου.^[1]

3.2.1 Προσδιορισμός στοιχείων

Η στοιχειακή ανάλυση έγινε σε αναλυτή LECO του εργαστηρίου. Ποσότητα δείγματος (της τάξεως των μερικών mg) τοποθετείται σε κατάλληλο υποδοχέα του αναλυτή και καίγεται πλήρως σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου. Κατά την καύση παράγονται υδρατμοί, CO₂, NO_x, N₂ και SO_x. Από τα αέρια αυτά υπολογίζονται ο άνθρακας το υδρογόνο και το άζωτο.

Με μία δευτερογενή καύση, παρουσία CaO, δεσμεύονται τα SO_x έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία θειικού οξέος. Η συσκευή διαθέτει δύο στήλες στις οποίες δεσμεύονται οι υδρατμοί και το CO₂ ενώ το οξυγόνο απομακρύνεται με χρήση κατάλληλου καταλύτη. Στο αέριο που διαφεύγει, τα NO_x μετατρέπονται σε N₂. Κατόπιν με τη βοήθεια ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας μετρίεται το άζωτο λόγω διαφορετικής αγωγιμότητας με το φέρον αδρανές αέριο (ήλιο). Ο υπολογισμός του υδρογόνου και του άνθρακα γίνεται φασματοφωτομετρικά από τους υδρατμούς και το CO₂ που έχουν δεσμευτεί.

Ο υπολογισμός του στοιχειακού θείου πραγματοποιήθηκε με χρήση του επαγωγικού φούρνου HF-10 και του αυτόματου αναλυτή θείου της LECO 532-500. Ποσότητα δείγματος (μερικά mg) τοποθετείται σε χωνευτήριο καύσης μαζί με 1g σιδήρου και 1g κασσιτέρου και καίγεται στους 2000 °C παρουσία οξυγόνου. Ο σίδηρος παρέχει αγωγή μάζα και επιταχύνει την καύση και ο κασσίτερος λειτουργεί ως συλλίπασμα. Κατά την καύση του δείγματος το θείο οποιασδήποτε μορφής μετατρέπεται σε SO₂, το οποίο ογκομετρείται με τιτλοδότηση. Στον υποδοχέα τιτλοδότησης περιέχεται HCl, KI και KIO₃, το οποίο παρουσία αμύλου δίνει ένα έντονο μπλε χρώμα. Όταν το SO₂ εισέρχεται στον υποδοχέα τιτλοδότησης αντιδρά και το διάλυμα διαυγάζει. Τότε, απελευθερώνεται KIO₃ από μια προχοΐδα και το διαυγές διάλυμα επανέρχεται στο αρχικό μπλε χρώμα. Το KIO₃ που καταναλώθηκε

προσδιορίζεται από την προχοΐδα η οποία είναι βαθμονομημένη σε αντίστοιχα ποσοστά θείου.

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του οξυγόνου γίνεται από τη διαφορά των ποσοστών των C, H, N και της τέφρας από το 100, σύμφωνα με τη σχέση:

$$O \% = 100 - [C\% + H\% + N\% + \text{Τέφρα } \%]$$

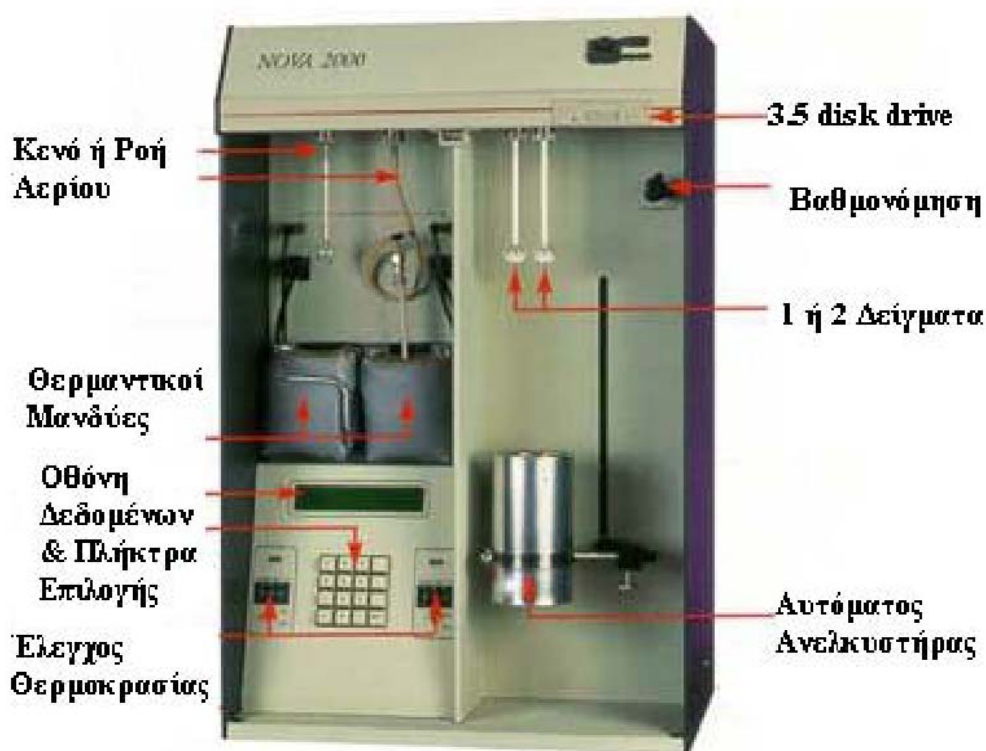
Στον Πίνακα 5 του παραρτήματος φαίνονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που έγινε στα αρχικά δείγματα λιγνίτη.

3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων (BET) με τη βοήθεια της συσκευής NOVA 2200 της Quantachrome. Η συσκευή αυτή δίνει γρήγορες και ακριβείς μετρήσεις, σε δύο δείγματα ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο σαν ψυκτικό μέσο. Η NOVA 2200, εκτός από τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις, όπως είναι ο προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης και εκρόφησης, ο υπολογισμός της μέσης ακτίνας και του συνολικού όγκου των πόρων και ο προσδιορισμός του όγκου και της πυκνότητας του δείγματος.

Η πειραματική διαδικασία της μέτρησης της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων έχει ως εξής:

Αρχικά, ποσότητα δείγματος περίπου 0,1 g τοποθετείται σε κατάλληλο δειγματοφορέα και αυτός με τη σειρά του στο σταθμό απαέρωσης της συσκευής NOVA 2200. Η απαέρωση πραγματοποιείται υπό κενό για 12 ώρες και σε θερμοκρασία 300 °C για την απομάκρυνση από το δείγμα όλων των συστατικών που έχουν ροφηθεί στην επιφάνειά του. Μετά την απαέρωση το δείγμα αφήνεται να κρυώσει. Έπειτα, ο δειγματοφορέας τοποθετείται στο σταθμό ανάλυσης για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας όπου η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή με τη βοήθεια ενός εξωτερικού λουτρού.



Σχήμα 3.1: Η συσκευή NOVA 2200 της Quandachrome

Αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία, εισάγονται μικρές ποσότητες του αερίου στο δειγματοφορέα. Τα μόρια του αερίου προσκολλώνται στην επιφάνεια του στερεού και τείνουν να δημιουργήσουν ένα μονομοριακό στρώμα το οποίο καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια του στερεού. Στη συνέχεια, με βάση την θεωρία BET, μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των μορίων που απαιτείται για την κάλυψη της επιφάνειας του στερεού και στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια του δείγματος.

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των φυσικών αλλά και των ενεργοποιημένων δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 του παραρτήματος.

3.4 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

3.4.1 Γενικά

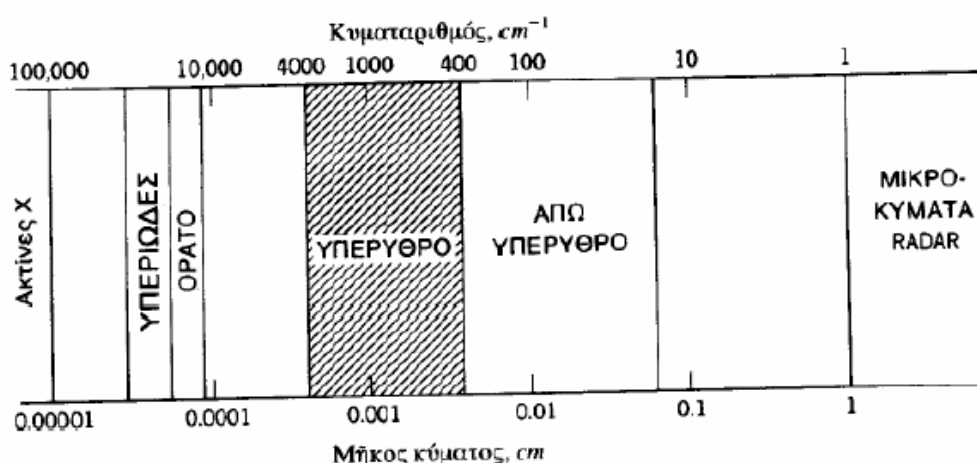
Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (infrared spectroscopy, IR) αποτελεί μία αναλυτική μέθοδο διερεύνησης της μοριακής σύνταξης και ταυτοποίησης των οργανικών, κυρίως, ενώσεων. Στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπέρυθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ενώσεων, που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με συχνότητα.

Όπως είναι γνωστό, όταν τα μόρια μίας ένωσης εκτεθούν σε ακτινοβολία με μήκος κύματος στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος, τότε ένα μέρος της ακτινοβολίας και της ενέργειας που φέρει απορροφάται από τα μόρια. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται διεγέρσεις που περιλαμβάνουν δονήσεις και περιστροφές των δεσμών των ατόμων.

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, είναι η περιοχή του φάσματος που εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, δηλαδή η φασματική περιοχή από 0,75 μm έως 1000 μm , ή σε κυματαριθμούς είναι από 13300 cm^{-1} έως 10 cm^{-1} (Σχήμα 1). Ο κυματαριθμός είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται πολλές φορές αντί του μήκους κύματος. Μετρείται σε cm^{-1} και υπολογίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος.

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε από τον Sir William Herschel το 1800 όταν η φύση της ακτινοβολίας, γενικά, δεν ήταν γνωστή. Ο Herschel ανέλυε το ηλιακό φως με ένα γυάλινο πρίσμα όταν, τοποθετώντας θερμόμετρα σε διάφορες θέσεις του φάσματος, παρατήρησε ότι το θερμόμετρο μετά το κόκκινο άκρο του φάσματος σημείωνε τη μεγαλύτερη θερμοκρασία δείχνοντας την ύπαρξη εντονότερης ροής θερμότητας στο σημείο εκείνο. Έτσι, ανακαλύφθηκε η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος και συγχρόνως κατασκευάστηκε το πρώτο υπέρυθρο φασματόμετρο. Συνεχίζοντας τα πειράματα, ο Herschel μέτρησε την απορρόφηση της νέας ακτινοβολίας από διάφορες ουσίες. Ωστόσο, πέρασε ένας αιώνας για να

αναπτυχθούν η αναγκαία θεωρία, οι τεχνικές και η οργανολογία της υπέρυθρης ανάλυσης. Στις αρχές του 20ού αιώνα ο W.W. Coblentz βελτίωσε τις πειραματικές τεχνικές και άρχισε να μετρά τα φάσματα απορρόφησης σε καθαρές ουσίες. Έτσι, το 1905 δημοσίευσε την πρώτη συλλογή των φασμάτων απορρόφησης 131 ενώσεων. Επίσης, ο Coblentz απέδειξε ότι διαφορετικές ομάδες ατόμων και μορίων απορροφούν σε συγκεκριμένα και χαρακτηριστικά μήκη κύματος στην περιοχή του υπερύθρου.



Σχήμα 3.2: Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος της ακτινοβολίας υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές:

1. την περιοχή του εγγύς υπερύθρου (Near Infrared Spectroscopy, NIR), με μήκη κύματος από 0,75 μm έως 2,5 μm , ή σε κυματαριθμούς από 13300 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1}
2. τη θεμελιώδη περιοχή (Mid-Infrared Spectroscopy, IR), ή απλώς το υπέρυθρο, με μήκη κύματος από 2,5 μm έως 25 μm , ή σε κυματαριθμούς από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} .
3. την περιοχή του άπω υπερύθρου (Far Infrared Spectroscopy, FIR), με μήκη κύματος από 25 μm έως 1000 μm , ή σε κυματαριθμούς από 400 cm^{-1} έως 10 cm^{-1} .

Από τις τρεις περιοχές, η πλέον χρησιμοποιούμενη στη Χημεία είναι η θεμελιώδης περιοχή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, η θεμελιώδης περιοχή

έχει την κατάλληλη ενέργεια για να ενεργοποιήσει τα μόρια και να προκαλέσει δονήσεις των δεσμών των ατόμων τους.

Βασική προϋπόθεση για να απορροφήσουν την υπέρυθρη ακτινοβολία οι δεσμοί των ατόμων μίας ένωσης είναι να μεταβάλλεται η διπολική ροπή των μορίων τους. Αν δεν συμβαίνει αυτό, οι δεσμοί δεν θα απορροφήσουν υπέρυθρη ακτινοβολία και η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Είναι φανερό ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο πιο ισχυρή είναι η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας.^{[3][23] [24]}

Ένα απλό παράδειγμα για να γίνουν καλύτερα κατανοητές οι βασικές έννοιες που διέπουν τα φάσματα δόνησης, είναι να θεωρήσουμε έναν απλό διατομικό ομοιοπολικό δεσμό, σαν ένα ελατήριο με τις ατομικές μάζες στα άκρα του. Αν το σύστημα αυτό τεθεί σε παλμική κίνηση, οι δημιουργούμενες δονήσεις των ατομικών μαζών, μπορούν να περιγραφούν από το νόμο της απλής αρμονικής κίνησης του Hooke:

$$F=kx_T$$

όπου F η δύναμη επαναφοράς του ελατηρίου, k η σταθερά δύναμης του ελατηρίου και x_T η συνολική μετατόπιση του ελατηρίου.

Με τον ίδιο τρόπο γίνεται η ταλάντωση δύο ατόμων που συνδέονται με δεσμό σε ένα μόριο.

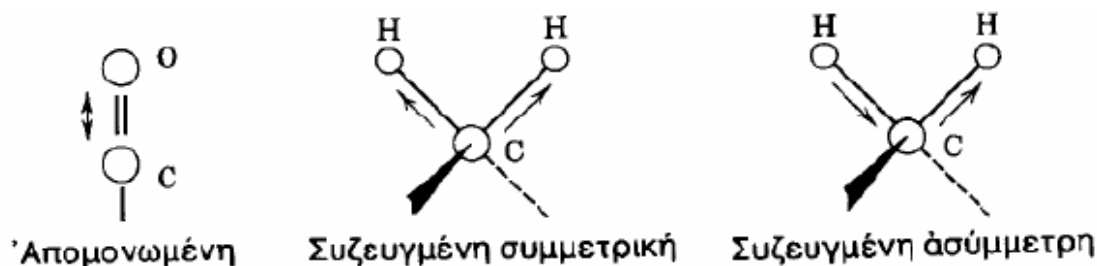
Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας και γι' αυτό η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε μία περιοχή συχνοτήτων. Η ανηγμένη μάζα, μ , είναι ο αρμονικός μέσος όρος των ατομικών μαζών, δηλαδή:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

Έτσι, αν περάσουν από το δείγμα διάφορες συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν διάφορες ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στις συχνότητες των θεμελιωδών δονήσεων. Οι θεμελιώδεις δονήσεις υποδιαιρούνται στις εξής έξι κατηγορίες:

- i. *Δονήσεις τάσης (stretching vibrations)*. Είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση, χωρίς να αλλάζουν τον άξονα και τις γωνίες

δεσμού. Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται σε μεμονωμένες (ο δεσμός O-H) και σε συζευγμένες (η ομάδα του μεθυλενίου). Οι συζευγμένες δονήσεις, με τη σειρά τους, είναι είτε συμμετρικές ή ασύμμετρες (Σχήμα 3.3). Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης και σημειώνονται με το σύμβολο ν ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση.



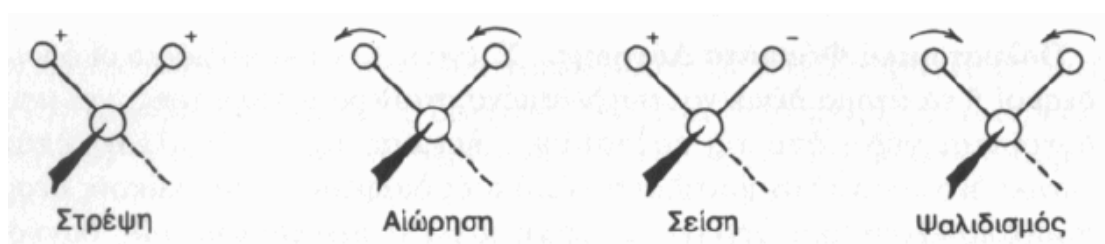
Σχήμα 3.3: Δονήσεις τάσης

- ii. *Δονήσεις κάμψης (bending vibrations)*. Χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Οι κάμψεις αρωματικών ομάδων, λ.χ. C-H, που λαμβάνουν χώρα στο επίπεδο του πυρήνα του φαινυλίου σημειώνονται με το σύμβολο $\delta(\text{C-H})$, ενώ αυτές που συμβαίνουν εκτός του επιπέδου συμβολίζονται με $\gamma(\text{C-H})$. Αυτή η ονοματολογία εφαρμόζεται επίσης στα αλκένια και στα αλκίνια.
- iii. *Δονήσεις σείσης (wagging vibrations)*. Παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Αυτές οι δονήσεις συμβολίζονται με ω , ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση.
- iv. *Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations)*. Συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας. Συμβολίζονται με το ρ , ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση.
- v. *Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations)*. Συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει

με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου. Τέτοιες δονήσεις συμβολίζονται με το τ , ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση.

- vi. *Δονήσεις ψαλιδισμού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations)*. Παράγονται όταν δύο άτομα που δεν συνδέονται μεταξύ τους κινούνται μπρος πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Οι δονήσεις αυτές σημειώνονται με το σύμβολο s , ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση.

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα των δονήσεων συστροφής, αιώρησης, σείσης και ψαλιδισμού. Το θετικό πρόσημο σημαίνει ότι η κίνηση γίνεται πάνω από το επίπεδο της σελίδας, ενώ το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει ότι η κίνηση γίνεται κάτω από το επίπεδο αυτό.



Σχήμα 3.4: Σχεδιάγραμμα διαφόρων ειδών δόνησης^[23]

Εκτός από τους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης, πολλές φορές συμβαίνουν αρμονικές και συνδυασμένες δονήσεις. Οι συχνότητες των αρμονικών δονήσεων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της θεμελιώδους, ενώ οι συχνότητες των συνδυασμένων δονήσεων είναι το άθροισμα ($\nu + \delta$) ή η διαφορά ($\nu - \delta$) μεταξύ δύο ή περισσότερων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων.

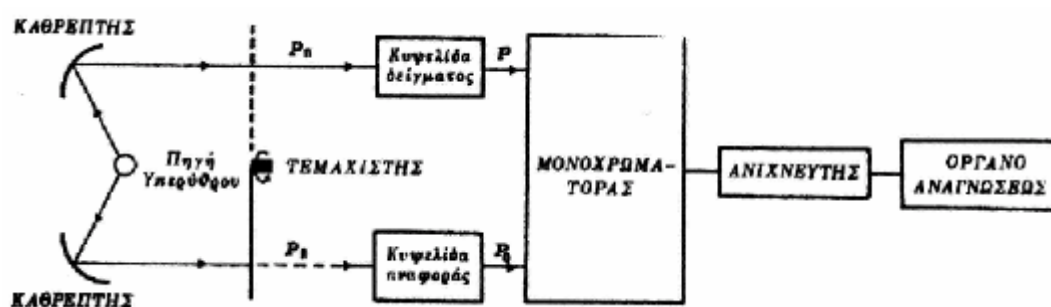
Είναι προφανές ότι το υπέρυθρο φάσμα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά των μορίων και κυρίως για τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τους χημικούς δεσμούς που τα συνδέουν. Επομένως, το φάσμα απορρόφησης μιας ένωσης είναι χαρακτηριστικό της σύστασής της και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίησή της.^[23]

3.4.2 Οργανολογία της φασματομετρίας

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της απορρόφησης ή εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ονομάζονται φασματόμετρα ή φασματοφωτόμετρα. Οι οπτικές και ηλεκτρονικές αρχές που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα όργανα είναι ίδιες για όλες τις περιοχές του φάσματος.

Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός φασματόμετρου (Σχήμα 3.5) είναι:

- α) Μια σταθερή πηγή ακτινοβολίας,
- β) Ένα σύστημα φακών, καθρεφτών και σχισμών που ορίζουν, ευθυγραμμίζουν και εστιάζουν τη δέσμη,
- γ) Ένας μονοχρωμάτορας,
- δ) Μία διαφανής κυψελίδα για το δείγμα και
- ε) Ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας με έναν μετρητή ή καταγραφέα.



Σχήμα 3.5: Σχηματικό διάγραμμα υπέρυθρου φασματόμετρου διπλής δέσμης^[24]

Οι πηγές ακτινοβολίας αποτελούνται από υλικά που διεγείρονται σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις με ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης ή με ηλεκτρική θέρμανση. Καθώς τα υλικά επιστρέφουν σε χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις ή στις θεμελιώδεις καταστάσεις, εκπέμπουν φωτόνια χαρακτηριστικών ενεργειών που αντιστοιχούν στη διαφορά ενέργειας, μεταξύ διεγερμένης και χαμηλής κβαντισμένης κατάστασης, ΔE . Ως πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες βολφραμίου και οι λυχνίες πυρακτώσεως Nernst και Global.

Οι μονοχρωμάτορες είναι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των φαρδιών ζωνών της πολυχρωματικής ακτινοβολίας της

πηγής σε στενές ζώνες, ή αλλιώς σε μονοχρωματική ακτινοβολία. Έτσι λοιπόν, οι μονοχρωμάτορες διαχωρίζουν την πολυχρωματική ακτινοβολία σε επί μέρους μήκη κύματος τα οποία απομονώνουν σε πολύ στενές ζώνες.

Ένας μονοχρωμάτορας αποτελείται από: i) μία σχισμή εισόδου που δέχεται την πολυχρωματική ακτινοβολία από την πηγή, ii) μία διάταξη ευθυγράμμισης (φακός ή καθρέπτης), iii) μία διάταξη διασποράς που διαχωρίζει την ακτινοβολία σε πολλά μήκη κύματος, iv) ένας φακός ή καθρέπτης εστίασης και v) μία σχισμή εξόδου. Όλα τα μέρη του μονοχρωμάτορα πρέπει να επιτρέπουν τη διέλευση των μηκών κύματος της περιοχής που μελετάται, και όλο το σύστημα να βρίσκεται σε σκοτεινό περίβλημα.

Το πραγματικό πλάτος ζώνης της ακτινοβολίας που εκπέμπει ο μονοχρωμάτορας εξαρτάται από το πλάτος των σχισμών εισόδου και εξόδου. Σαν πραγματικό πλάτος ζώνης ορίζεται η περιοχή μήκους κύματος στην οποία η τιμή της διαπερατότητας είναι τουλάχιστον ίση με το μισό της μέγιστης τιμής.

Οι ανιχνευτές αποτελούν διατάξεις που απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων που προσκρούουν πάνω τους, και τη μετατρέπουν σε μία μετρήσιμη ποσότητα, όπως είναι το μαύρισμα μιας φωτογραφικής πλάκας, το ηλεκτρικό ρεύμα ή οι θερμικές μεταβολές. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές παράγουν ένα ηλεκτρικό σήμα, το οποίο μπορεί να μετρηθεί με ένα όργανο ανάγνωσης ή έναν καταγραφέα. Το σήμα που παράγεται πρέπει να σχετίζεται ποσοτικά με την ένταση με την οποία προσκρούει στον ανιχνευτή.

Το καταγραφικό σύστημα αποτελείται, συνήθως, από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, με κατάλληλο λογισμικό, ο οποίος καταγράφει το σήμα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή και το καταχωρεί σε αρχεία για περαιτέρω επεξεργασία.^{[23] [24]}

Στα φασματομέτρα του εμπορίου χρησιμοποιούνται δύο σχέδια βασικών οργάνων. Το ένα χρησιμοποιεί απλή δέσμη, ενώ το άλλο λειτουργεί με διπλή δέσμη:

Λειτουργία απλής δέσμης. Μία δέσμη ακτινοβολίας από την πηγή εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα και διαχωρίζεται από ένα πρίσμα ή φράγμα. Οι ζώνες της ακτινοβολίας εστιάζονται στη σχισμή εξόδου, καθώς το στοιχείο

διαχωρισμού περιστρέφεται. Έπειτα, η ακτινοβολία περνάει από την κυψελίδα και εισέρχεται στον ανιχνευτή.

Τα όργανα απλής δέσμης είναι απλούστερα και πιο οικονομικά από τα όργανα διπλής δέσμης, αλλά δεν είναι κατάλληλα για την καταγραφή του φάσματος, επειδή χρειάζονται ρύθμιση σε κάθε μήκος κύματος.

Λειτουργία διπλής δέσμης. Τα όργανα διπλής δέσμης χρησιμοποιούν ένα είδος διαχωρισμού της δέσμης προ του δείγματος. Η μία δέσμη κατευθύνεται στην κυψελίδα του δείγματος και η άλλη στο “τυφλό” (κυψελίδα αναφοράς). Τα όργανα διπλής δέσμης είναι πιο πολύπλοκα μηχανικά και ηλεκτρονικά και γι’ αυτό είναι πιο ακριβά.^[23]

3.4.3 Ερμηνεία φασμάτων

Το γεγονός ότι τα περισσότερα οργανικά μόρια παρουσιάζουν πολλαπλές περιοχές απορρόφησης, καθιστά την ερμηνεία των υπέρυθρων φασμάτων μία δύσκολη διαδικασία.

Bands (cm ⁻¹)	Assignments
3400–3320	–OH stretching
3050–3030	Aromatic CH stretching
3000–2800	Aliphatic CH stretching
1700	Aromatic carbonyl/carboxyl C=O stretching
1610–1560	Aromatic C=C ring stretching
1510	Aromatic C=C ring stretching
1450	Aliphatic CH deformation
1430–1420	Aromatic C=C ring stretching
1370–1360	Aliphatic CH ₃ deformation
1317–1315	Aliphatic CH ₂ deformation
1270–1250	Aromatic CO– and phenolic –OH stretching
1060–1030	Aliphatic ether C–O– and alcohol C–O stretching
870	1 adjacent H deformation
810	2 adjacent H deformation
780–770	Aliphatic CH ₂ deformation
750	3–4 adjacent H deformation

Σχήμα 3.6: Περιοχές απορρόφησης διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων ^[25]

Ελέγχοντας τις περιοχές στις οποίες εμφανίζονται οι απορροφήσεις των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων, εξάγονται συμπεράσματα που αφορούν στη δομή τους. Επίσης, σημαντικά συμπεράσματα μπορούν να

εξαχθούν από την απουσία απορρόφησης σε μία περιοχή. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται οι περιοχές απορρόφησης διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα δείγματα του φυσικού λιγνίτη, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3 του παραρτήματος, εμφανίζουν πολύ χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας στο εσωτερικό τους (της τάξης των $10 \text{ m}^2/\text{g}$) και γι' αυτό δεν είναι κατάλληλα ως προσροφητικά υλικά. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φυσικής και χημικής ενεργοποίησης σε όλα τα δείγματα λιγνίτη, ώστε να εξασφαλιστούν μεγάλες τιμές της ειδικής επιφάνειάς τους. Για τη φυσική ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ενώ το αντιδραστήριο για τα πειράματα της χημικής ενεργοποίησης ήταν το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Το κοκκομετρικό κλάσμα των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν το $-2+1\text{mm}$. Το κλάσμα αυτό προέκυψε έπειτα από λειοτρίβηση και κοσκίνισμα των δειγμάτων λιγνίτη στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Της φυσικής ενεργοποίησης, προηγήθηκε πυρόλυση των δειγμάτων, ενώ στη χημική ενεργοποίηση η πυρόλυση ακολουθεί τον εμποτισμό του δείγματος από το χημικό αντιδραστήριο (KOH). Για τη διαδικασία της πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε ένας κάθετος, γυάλινος αντιδραστήρας μήκους 20 cm και εξωτερικής διαμέτρου $3,6 \text{ mm}$, στα δύο άκρα του οποίου υπάρχουν ανοίγματα για τη διοχέτευση ενός επιθυμητού αερίου (Σχήμα 4.1). Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία πυρόλυσης με τη βοήθεια θερμομανδύα, ενώ η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμοστοιχείο (TEMPAT-D), με ακρίβεια 1°C .

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ KOH

Για την εργαστηριακή παρασκευή ενεργού άνθρακα με τη μέθοδο της χημικής ενεργοποίησης με KOH στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, επιλέχθηκαν πειραματικές συνθήκες ενεργοποίησης με βάση την

βιβλιογραφική επισκόπηση που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 2.4.2. Έτσι, η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής:

Αρχικά, αναμίχθηκαν μέσα σε κωνική φιάλη των 500 ml, 200 ml νερού με περίπου 20 g δείγματος και 3 g KOH. Έπειτα, η φιάλη τοποθετήθηκε στον μαγνητικό αναδευτήρα. Εκεί το διάλυμα αναδεύτηκε στους 80 °C για περίπου 2 h. Με το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα που προέκυψε διηθήθηκε και το διήθημα ξηράθηκε σε φούρνο στους 100 °C για μία νύκτα. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα της πυρόλυσης όπου παρέμεινε για 30 min υπό ροή αζώτου 150 ml/min ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας και έπειτα θερμάνθηκε ως στους 700 °C, όπου και διατηρήθηκε για 2 h υπό σταθερή ροή αζώτου. Αφού ολοκληρώθηκε η πυρόλυση, το δείγμα αφέθηκε να κρυώσει υπό ροή αζώτου και ακολούθως αναμίχθηκε μέσα σε κωνική φιάλη με συμπυκνωτή με 500 ml διαλύματος HCl 0,1M στους 80 °C για 1 h. Η ανάμιξη έγινε για να απομακρυνθεί το KOH ώστε το δείγμα να γίνει ουδέτερο. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθήθηκε και ξηράθηκε στους 100 °C για μία νύκτα.



Σχήμα 4.1: Αντιδραστήρας πυρόλυσης λιγνιτών

4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ CO₂

Για την εργαστηριακή παρασκευή ενεργού άνθρακα με τη μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης με CO₂, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών ώστε ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας να έχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Οι εξεταζόμενες συνθήκες ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος πυρόλυσης, καθώς και η θερμοκρασία και ο χρόνος ενεργοποίησης. Μετά τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ακόλουθη:

Αρχικά, το δείγμα ξηράθηκε στους 110 °C για 12 h. Στη συνέχεια, μια ποσότητα από το ξηραμένο δείγμα (10g περίπου) τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα όπου και αφέθηκε για 30 min υπό ροή αζώτου 150ml/min έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας. Έπειτα, το δείγμα θερμάνθηκε στους 500 °C, διατηρώντας τη ροή του αζώτου σταθερή, για 2 h. Με την ολοκλήρωση της πυρόλυσης το δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 700 °C όπου η ροή του αζώτου αντικαταστάθηκε από ροή διοξειδίου του άνθρακα 150ml/min έτσι ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της ενεργοποίησης. Ο χρόνος ενεργοποίησης ήταν 2 h. Τέλος, το δείγμα αφέθηκε να κρυώσει, υπό ροή, αζώτου έως τη θερμοκρασία δωματίου όπου και ζυγίστηκε.^[26]

4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Όπως στα αρχικά δείγματα λιγνίτη, έτσι και στα ενεργοποιημένα, η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων BET, με τη χρήση της συσκευής NOVA 2200 της Quantachrome. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των φυσικών και των ενεργοποιημένων δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 του παραρτήματος.

4.4 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η προσεγγιστική ανάλυση των ενεργοποιημένων δειγμάτων λιγνίτη πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης, χρησιμοποιώντας τον θερμοζυγό TGA-6 της Perkin-Elmer, στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Ο θερμοζυγός υποστηρίζεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος ελέγχει τη λειτουργία του και τη διαχειρίζεται τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο θερμοζυγός αποτελείται από ένα φούρνο και ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου είναι από 0 °C ως 1000 °C, με ακρίβεια 2 °C, και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 °C/min ως 100 °C/min. Το δείγμα θερμαίνεται από ένα συνδυασμό ακτινοβολίας και εξαναγκασμένης κυκλοφορίας, μέσω του φέροντος αερίου. Ο υποδοχέας του δείγματος συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα αντίβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρονικό πηνίο που βρίσκεται εντός μαγνητικού πεδίου. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται με τη βοήθεια ενός οπτικού αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο. Η μάζα του δείγματος προσδιορίζεται από την αλλαγή θέσης του βραχίονα σε σχέση με τη θέση αναφοράς.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν η εξής: Μετά τον προσδιορισμό της περιεχόμενης τέφρας των δειγμάτων (ASTM D3174-93), 25mg του δείγματος τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα του φούρνου όπου και διοχετεύτηκε άζωτο, ως φέρον αέριο, με ροή 45 ml/min. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110 °C, όπου και διατηρήθηκε έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνθηκε η υγρασία του δείγματος. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850 °C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min όπου και διατηρήθηκε για 10 min.

Ο υπολογισμός του ποσοστού των πτητικών πραγματοποιείται μέσω της σχέσης :

$$\text{Πτητικά \%} = [(W_{110} - W_{850})/W_{110}] * 100$$

όπου W_{110} και W_{850} το βάρος του δείγματος σε g στους 110 °C και 850 °C αντίστοιχα.

Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίζεται, όπως έχει προαναφερθεί, από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Μόνιμος C \%} = 100 - (\text{Υγρασία \%} + \text{Πτητικά \%} + \text{τέφρα \%})^{[26]}$$

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης που έγινε στα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 του παραρτήματος.

4.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για τη λήψη φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι η τεχνική των δισκίων (πελλετών) KBr από τα δείγματα. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την ανάμιξη λειοτριβημένου δείγματος με λεπτόκοκκη σκόνη βρωμιούχου καλίου και συμπίεση του μίγματος σε πρέσα για τη παρασκευή των δισκίων. Το φάσμα του δείγματος λαμβάνεται δεδομένης της μεγάλης διαπερατότητας του KBr στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Έτσι, στο εργαστήριο, όπου αναλύθηκαν, εκτός από τα αρχικά δείγματα, και τα χημικώς ενεργοποιημένα δείγματα, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Αρχικά, λειοτριβήθηκαν περίπου 15 mg δείγματος σε μέγεθος κόκκων 1-2 μm . Επιλέχθηκε αυτό το μέγεθος, διότι έτσι οι κόκκοι θα ήταν μικρότεροι από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί. Η λειοτρίβηση έγινε μέσα σε αχάτη, ο οποίος είχε ήδη καθαριστεί με αιθανόλη. Έπειτα, ποσότητα δείγματος ίση με 1,5 mg μεταφέρθηκε σε άλλο αχάτη (καθαρισμένο με αιθανόλη). Εκεί έγινε σταδιακή ανάμιξη του δείγματος με 150 mg KBr, ώστε να προκύψει ένα ομογενές μίγμα. Στη συνέχεια, ποσότητα 150 mg μίγματος, συμπίεστηκε στους 9 tn για 3 min μέσα σε κατάλληλη πρέσα. Το παραγόμενο δισκίο χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000. Οι αναλύσεις έγιναν σε μήκη κύματος από 2,5 μm έως 25 μm , ή σε

κυματαριθμούς από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} . Τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα Spectrum 1000.



Σχήμα 4.2: Το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000

Τα φάσματα που προέκυψαν από την υπέρυθρη φασματοσκοπία των αρχικών δειγμάτων παρουσιάζονται στο παράρτημα σε σύγκριση με τα χημικώς ενεργοποιημένα δείγματα.

4.6 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ SO₂ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΙΓΝΙΤΗ

Για τον προσδιορισμό της ροφημένης ποσότητας SO₂, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα λιγνίτη από το Δομένικο Θεσσαλίας (δείγμα TH8), από τον Πλακιά Κρήτης (δείγμα ΚΠ4) και από την Ορεστιάδα (δείγμα

MT8), τα οποία ενεργοποιήθηκαν φυσικώς (με CO₂) και χημικώς (με KOH). Τα αρχικά δείγματα δεν χρησιμοποιήθηκαν δεδομένων των πολύ μικρών τιμών ειδικής επιφάνειας που εμφανίζουν. Η ικανότητα ρόφησης των ενεργοποιημένων δειγμάτων προσδιορίστηκε με τη συσκευή CHEMBET 3000 της Quantachrome με τη μέθοδο της επιφανειακής τιτλοδότησης. Η διαδικασία συνίσταται στη διαβίβαση γνωστής ποσότητας SO₂ πάνω από συγκεκριμένη ποσότητα ενεργοποιημένου δείγματος, υπό ροή He και στην επιθυμητή θερμοκρασία.

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής: Περίπου 0,1g δείγματος τοποθετούνται σε ένα δειγματοφορέα στο σταθμό απαέρωσης της συσκευής CHEMBET 3000 για 12 ώρες και σε θερμοκρασία περίπου 300°C, υπό συνεχή ροή He. Η θερμοκρασία ελέγχεται με τη βοήθεια ενός ειδικού θερμομανδύα. Με την απαέρωση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των συστατικών που πιθανόν να είχαν ροφηθεί στην επιφάνεια του δείγματος. Μετά την απαέρωση, και αφού κρυώσει το δείγμα, το κελί τοποθετείται στο σταθμό ανάλυσης για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας του δείγματος. Με τη βοήθεια του θερμομανδύα ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι 60°C, 100°C ή 140°C.^{[27] [28] [29]} Το δείγμα αφήνεται για περίπου 30 λεπτά στην εκάστοτε θερμοκρασία, πάντα υπό ροή He. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, εισάγεται γνωστή ποσότητα SO₂ (περίπου 0,1 ml) μέσω του διαφράγματος (septum) με τη βοήθεια μίας βαθμονομημένης σύριγγας. Όταν το αέριο περνάει από το κελί, ένα μέρος του προσροφάται από το δείγμα, ενώ το υπόλοιπο προχωρά και φτάνει σε ένα ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου και μετράται. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία προσθέτοντας γνωστές ποσότητες SO₂ η επιφάνεια του δείγματος φτάνει τελικά στον κορεσμό της μονής στοιβάδας.



Σχήμα 4.3: Η συσκευή CHEMBET 3000 της Quantachrome με την οποία έγιναν τα πειράματα προσρόφησης SO₂

Τα πειραματικά αποτελέσματα, δηλαδή η ροφημένη ποσότητα κάθε δείγματος σε κάθε μία από τις προαναφερθείσες τρεις θερμοκρασίες, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 του παραρτήματος. Επίσης, στο παράρτημα γίνεται παρουσίαση των ισόθερμων ρόφησης, στις τρεις θερμοκρασίες, των δειγμάτων (Διαγράμματα 1-6).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

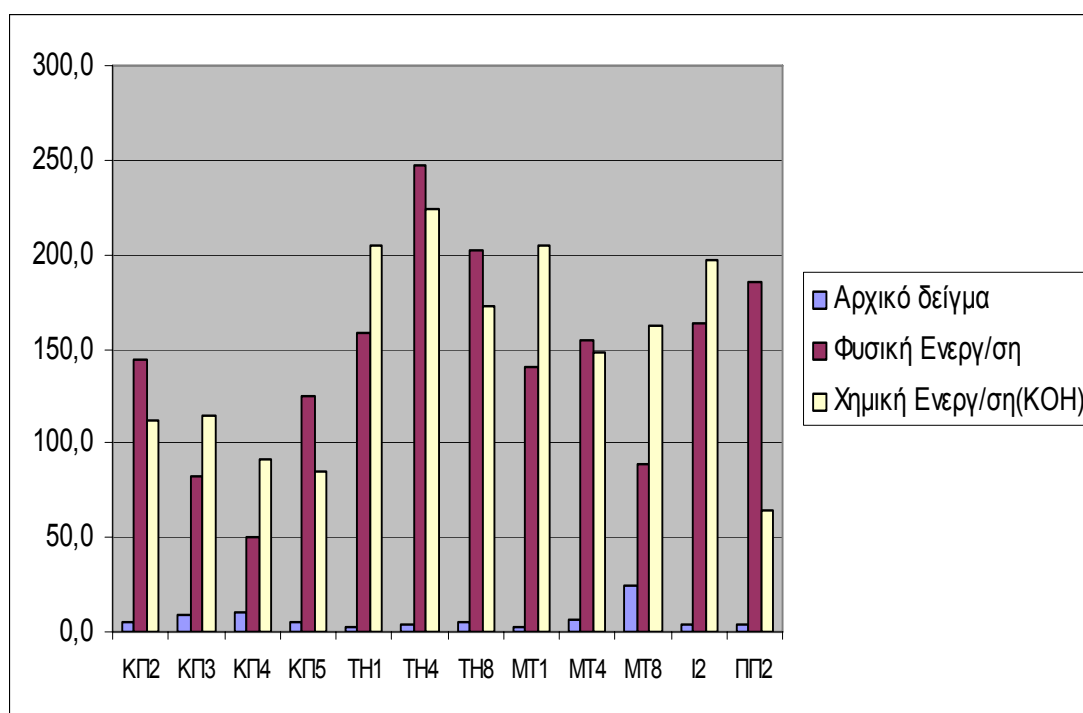
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας κατά BET των δειγμάτων πριν την ενεργοποίησή τους καθώς και οι τιμές μετά την χημική και φυσική ενεργοποίηση.

Α/Α	Δείγμα	Περιοχή	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)		
			ΑΡΧΙΚΑ	Φυσική ενεργ/ση με CO ₂	Χημική ενεργ/ση με KOH
1	ΚΠ2	Πλακιάς	5,2	144,3	112,4
2	ΚΠ3	Πλακιάς	8,6	82,5	114,8
3	ΚΠ4	Πλακιάς	10,8	50,1	90,9
4	ΚΠ5	Πλακιάς	5,7	125,1	85,6
5	ΤΗ1	Ξυνιάδα	3,1	158,5	205,1
6	ΤΗ4	Αλμυρός	4,3	247,4	224,6
7	ΤΗ8	Δομένικο	5,0	202,2	173,0
8	ΜΤ1	Δράμα	3,0	140,9	204,2
9	ΜΤ4	Σάππες	6,8	155,1	148,7
10	ΜΤ8	Ορεσιάδα	23,8	88,6	161,7
11	Ι2	Ιωάννινα	4,3	164,1	197,0
12	ΠΠ2	Πελλάνα	3,4	184,8	64,3

Πίνακας 2: Τιμές ειδικής επιφάνειας BET των δειγμάτων πριν και μετά την ενεργοποίηση

Οι τιμές αυτές της ειδικής επιφάνειας των ενεργοποιημένων δειγμάτων είναι μικρότερες από αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από άλλες εργασίες, οι οποίες έχουν ήδη παρατεθεί στην παρούσα εργασία. Έτσι, ενώ άλλοι ερευνητές παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα με ειδική επιφάνεια της τάξης των 2000 m²/g με τη μέθοδο της χημικής ενεργοποίησης και των 800-1000 m²/g με τη μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης, οι συγκεκριμένοι ενεργοί άνθρακες εμφάνισαν ειδική επιφάνεια της τάξης των 150-200 m²/g. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι τα δείγματα των λιγνιτών δεν υποβλήθηκαν σε διαδικασία απομάκρυνσης των ανόργανων υλικών πριν την ενεργοποίηση.

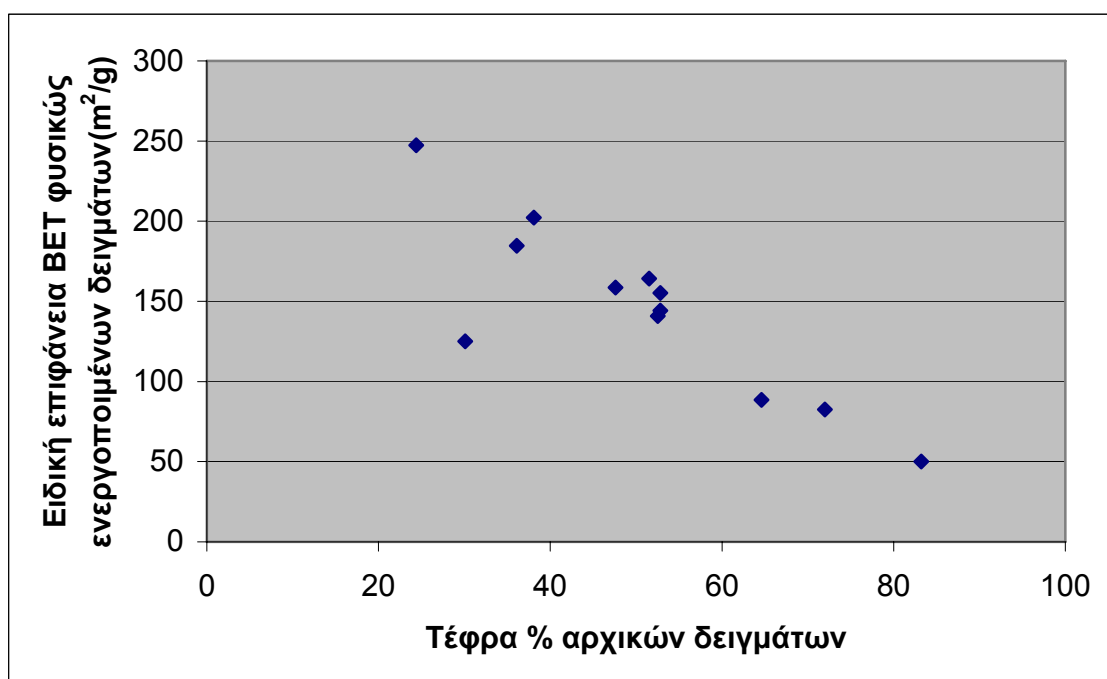
Μία τέτοια επεξεργασία με διάφορα διαλύματα οξέων θα μπορούσε να πολλαπλασιάσει τις τιμές της ειδικής επιφάνειας, αφού θα γινόταν αναγωγή των τιμών της ειδικής επιφάνειας στο οργανικό κλάσμα. Επομένως, μπορούμε να πούμε ότι τα ενεργοποιημένα δείγματα εμφανίζουν ικανοποιητικές τιμές ειδικής επιφάνειας που μπορούν να συγκριθούν με τους ενεργούς άνθρακες του εμπορίου. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται σχηματικά οι ειδικές επιφάνειες κάθε δείγματος πριν και μετά την ενεργοποίηση:



Σχήμα 5.1: Ιστόγραμμα των τιμών ειδικής επιφάνειας BET των δειγμάτων πριν και μετά την ενεργοποίηση

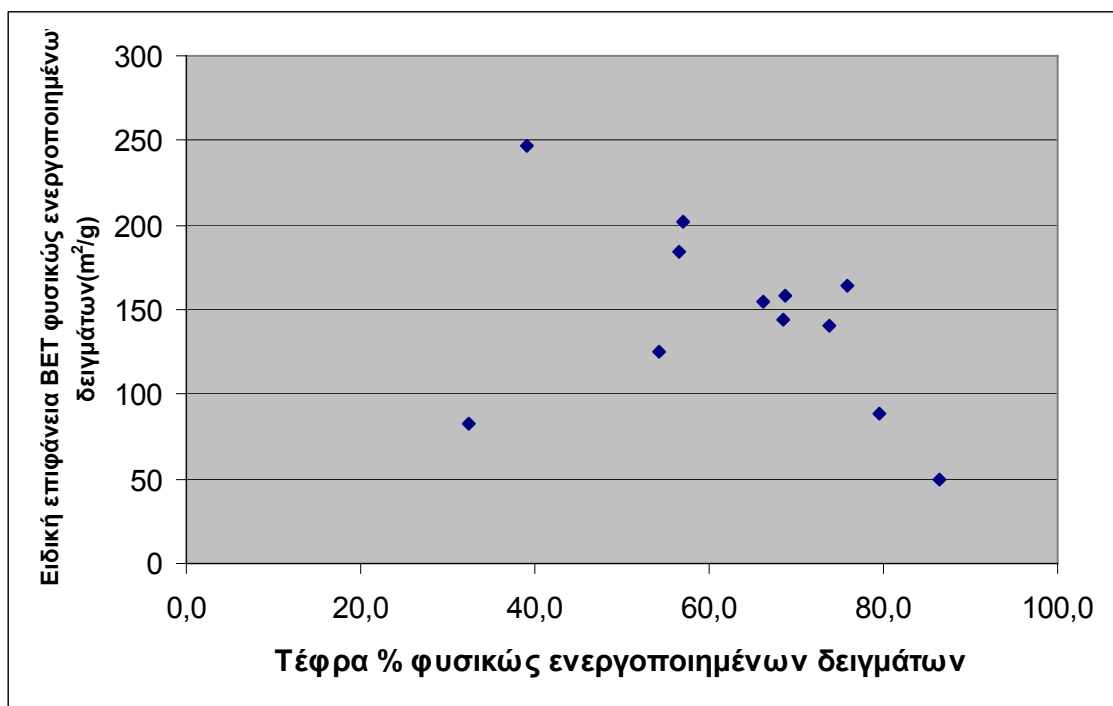
Από το παραπάνω ιστόγραμμα φαίνεται ότι κάποια δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια όταν έχουν ενεργοποιηθεί φυσικώς με διοξείδιο του άνθρακα, ενώ κάποια άλλα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια μετά από χημική ενεργοποίηση με KOH. Πάντως, τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας μετά από χημική ενεργοποίηση εμφανίζει το δείγμα TH4 με 247,4 m²/g, ενώ το ίδιο δείγμα παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας μετά από φυσική ενεργοποίηση που αγγίζει τα 250 m²/g.

Οι τιμές ειδικής επιφάνειας των ενεργοποιημένων δειγμάτων σχετίζονται άμεσα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2, η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων που ενεργοποιήθηκαν φυσικώς, όπως είναι αναμενόμενο, αυξάνει όσο μειώνεται το ποσοστό τέφρας των αρχικών δειγμάτων. Έτσι, το δείγμα TH4 που είχε το μικρότερο ποσοστό τέφρας (24,4 %) εμφάνισε τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια μετά τη φυσική ενεργοποίηση.



Σχήμα 5.2: Ειδική επιφάνεια φυσικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων συναρτήσει του ποσοστού τέφρας των αρχικών δειγμάτων

Επίσης, στο Σχήμα 5.3 φαίνεται ότι η ειδική επιφάνεια των φυσικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού τέφρας των ίδιων δειγμάτων:



Σχήμα 5.3: Ειδική επιφάνεια φυσικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων συναρτήσει του περιεχόμενου ποσοστού τέφρας

5.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

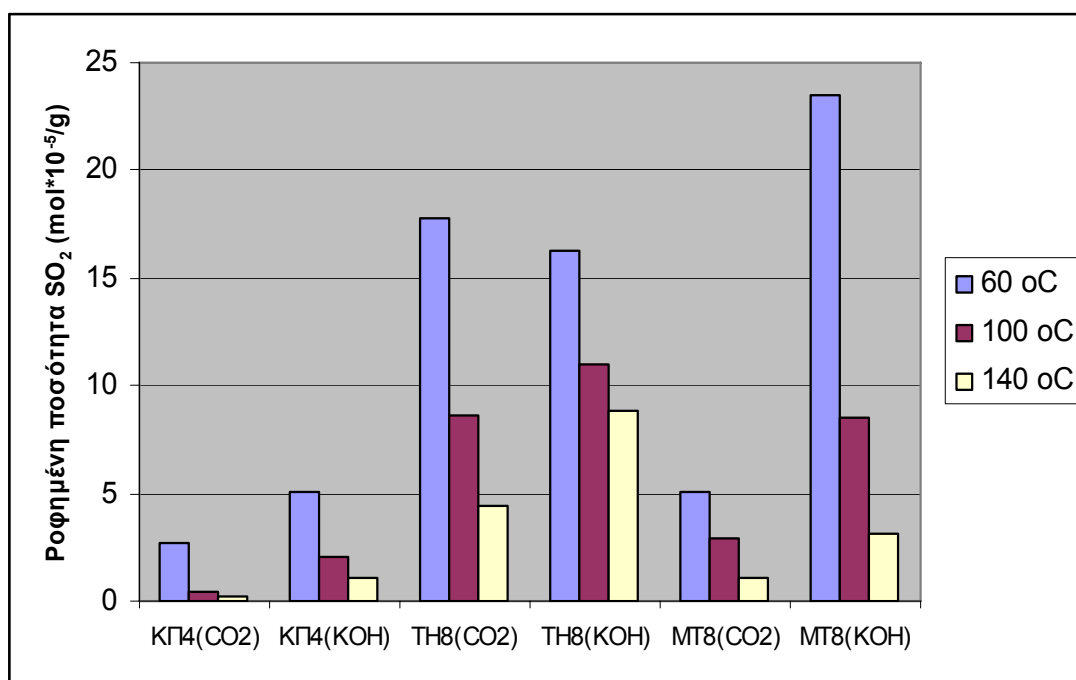
ΔΕΙΓΜΑ	Ρόφηση SO ₂ (ml/gr)			Ρόφηση SO ₂ (mol*10 ⁻⁵ /gr)		
	60 °C	100 °C	140 °C	60 °C	100 °C	140 °C
ΤΗ8(ΚΟΗ)	3,7	2,5	2	16,3	11	8,8
ΤΗ8(СО2)	4	1,9	0,98	17,8	8,6	4,4
ΜΤ8(ΚΟΗ)	5,3	1,9	0,7	23,5	8,5	3,1
ΜΤ8(СО2)	1,1	0,7	0,3	5,1	2,9	1,1
ΚΠ4(ΚΟΗ)	1,1	0,4	0,2	5,1	2	1,1
ΚΠ4(СО2)	0,6	0,1	0,044	2,7	0,4	0,19

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός της μονοστρωματικής προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων. Υπολογίστηκε, δηλαδή, η ποσότητα διοξειδίου του θείου που απαιτείται για την κάλυψη της επιφάνειας του δείγματος σε ένα μόνο στρώμα μορίων.

Όπως φαίνεται, οι τιμές της ροφημένης ποσότητας των ενεργοποιημένων δειγμάτων είναι της ίδιας τάξεως με τιμές που προκύπτουν από άλλες μελέτες που έχουν γίνει. Για παράδειγμα, στην έρευνα του Paolo Davini^[21] η ροφημένη ποσότητα ήταν 9 mg SO₂/g C ή περίπου 14*10⁻⁵ mol SO₂/g C (M.B. SO₂=64).

Ρόφηση SO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στο παρακάτω ιστόγραμμα παρουσιάζεται η ροφημένη ποσότητα κάθε δείγματος στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα:



Σχήμα 5.4: Ιστόγραμμα της ροφημένης ποσότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

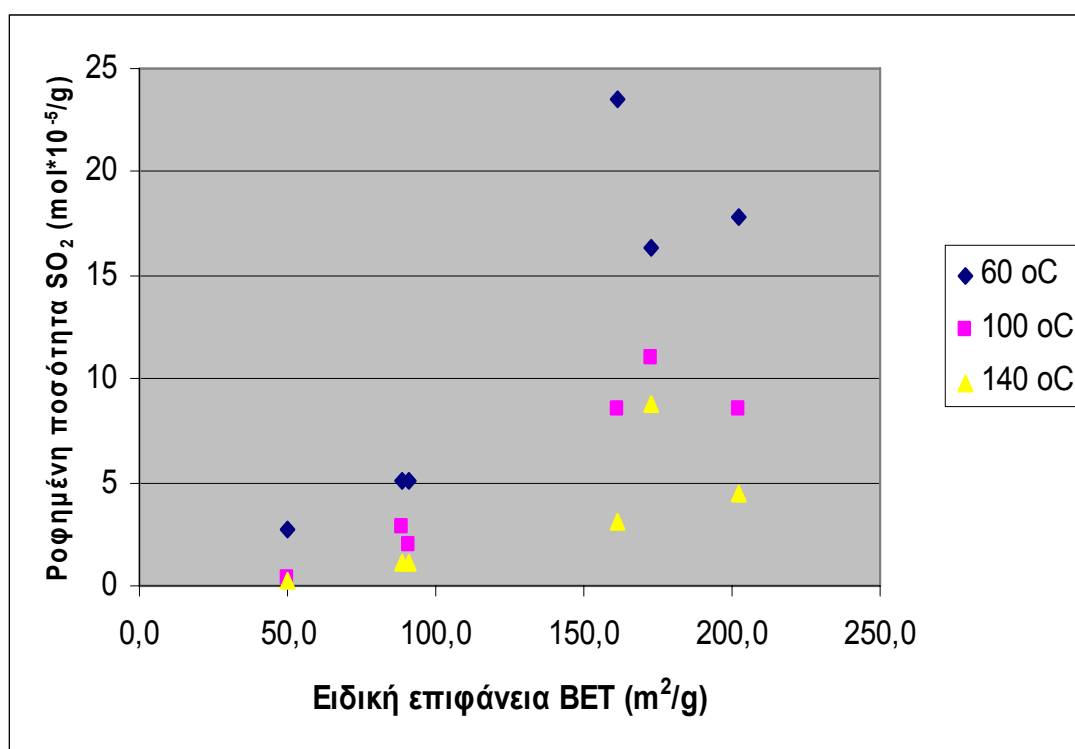
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η ροφημένη ποσότητα SO₂ είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας ρόφησης. Επομένως, η ροφημένη ποσότητα ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, οι μεγαλύτερες

τιμές ροφημένης ποσότητας παρατηρούνται στους 60 °C. Το γεγονός αυτό είναι μία ένδειξη ότι η ρόφηση που επιτελείται είναι φυσική.

Το δείγμα MT8 που έχει ενεργοποιηθεί χημικώς με KOH εμφανίζει την υψηλότερη τιμή ροφημένης ποσότητας ($23,5 \cdot 10^{-5}$ mol/g) σε θερμοκρασία ρόφησης 60 °C.

Ρόφηση SO₂ συναρτήσει ειδικής επιφάνειας

Παρατηρώντας τα πειραματικά αποτελέσματα της προσρόφησης του SO₂, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι, γενικώς, όταν αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του δείγματος αυξάνεται και η ροφημένη ποσότητα. Ωστόσο, η ειδική επιφάνεια δεν αποτελεί αποκλειστικό κριτήριο για την αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων. Το δείγμα με την υψηλότερη ειδική επιφάνεια δεν εμφανίζει και τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Όλα αυτά αποτυπώνονται καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα, στο οποίο φαίνεται η ειδική επιφάνεια σε συνάρτηση με τη ροφημένη ποσότητα SO₂ στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ρόφησης:



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα της ροφημένης ποσότητας συναρτήσει της ειδικής επιφάνειας

5.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ (FT-IR)

Όλα τα φάσματα εμφανίζουν πέντε κύριες περιοχές απορρόφησης: η περιοχή $3618\text{-}3628\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στον καολινίτη, η περιοχή $3696\text{-}3699\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στον ιλλίτη, η περιοχή $466\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε αργιλικά ορυκτά, ενώ η περιοχή $528\text{-}535\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε πυριτικά ορυκτά. Οι περιοχές αυτές αντιστοιχούν στο ανόργανο κλάσμα. Επίσης, όλα τα δείγματα εμφανίζουν απορρόφηση στην περιοχή $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ η οποία αντιστοιχεί στις οργανικές αλειφατικές ομάδες. Τα δείγματα ΚΠ4, ΜΤ8 και ΠΠ2 παρουσιάζουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε αλειφατικές ομάδες, ενώ τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αυτές τις ομάδες φαίνεται ότι έχουν τα δείγματα ΜΤ1, ΤΗ1 και Ι2.

Επίσης, όλα τα δείγματα εμφανίζουν απορρόφηση στην περιοχή των αρωματικών ενώσεων ($1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$), με εντονότερη στα δείγματα ΤΗ1, ΤΗ8, ΜΤ1 και Ι2, ενώ τα δείγματα ΚΠ4, ΜΤ8 και ΠΠ2 παρουσιάζουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων.

Τέλος, έντονη απορρόφηση εμφανίζουν όλα τα δείγματα στην περιοχή $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή αυτή, ευδιάκριτη είναι η κορυφή στα 1032 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί είτε στο δεσμό C-O είτε στο δεσμό Si-O λόγω της παρουσίας πυριτικών ορυκτών στα δείγματα.

Από την εξέταση των φασμάτων των αρχικών δειγμάτων συμπεραίνεται ότι δείγματα της ίδιας περιοχής παρουσιάζουν περίπου όμοια μορφή φάσματος κάτι που γενικά ήταν αναμενόμενο. Όλα τα φάσματα των αρχικών δειγμάτων εμφανίζουν πολύ έντονη απορρόφηση στα 3400 cm^{-1} , περιοχή μήκους κύματος στην οποία τα φάσματα των ενεργοποιημένων δειγμάτων δεν παρουσίαζαν καμία σχεδόν απορρόφηση. Η απορρόφηση αυτή αποδεικνύει την ύπαρξη ομάδων υδροξυλίου (-OH), η οποία οφείλεται στο νερό που περιέχεται στο δείγμα.

Επίσης, τα φάσματα των αρχικών δειγμάτων παρουσιάζουν απορρόφηση στην περιοχή $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, η οποία αποδίδεται στο δεσμό C=C κυκλικών αρωματικών ενώσεων. Η ένταση αυτής της απορρόφησης είναι πολύ μικρότερη στα ενεργοποιημένα δείγματα.

Τέλος, τα φάσματα των αρχικών δειγμάτων εμφανίζουν δύο κορυφές στην περιοχή $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, κάτι που είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία αργιλικών και πυριτικών ορυκτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσα από τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα σχετικά με το θέμα της παρούσας εργασίας, αν, δηλαδή, οι ελληνικοί λιγνίτες δύνανται να χρησιμοποιηθούν σαν προσροφητικά μέσα επικίνδυνων αερίων ρύπων. Τα συμπεράσματα, λοιπόν, που εξάγονται είναι τα εξής:

- Η ειδική επιφάνεια (BET) των ενεργοποιημένων δειγμάτων λιγνίτη εμφανίζει τιμές οι οποίες είναι της ίδιας τάξεως με τις αντίστοιχες τιμές από άλλες πειραματικές μελέτες^{[14][15]}. Αυτό γίνεται καλύτερα αντιληπτό αν αναλογιστεί κανείς ότι τα δείγματα των λιγνιτών δεν υποβλήθηκαν σε διαδικασία απομάκρυνσης των ανόργανων υλικών πριν την ενεργοποίηση. Μία τέτοια επεξεργασία με διάφορα διαλύματα οξέων θα μπορούσε να διπλασιάσει τις τιμές της ειδικής επιφάνειας. Έτσι, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας μπορούν να χαρακτηριστούν ικανοποιητικές. Επομένως, οι ελληνικοί λιγνίτες μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα υλικά για την παραγωγή ενεργού άνθρακα.
- Η μέθοδος της φυσικής ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα έδωσε υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας στα περισσότερα από τα δείγματα. Η μέθοδος της χημικής ενεργοποίησης με υδροξείδιο του καλίου έδωσε και αυτή με τη σειρά της υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, ωστόσο ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές της φυσικής ενεργοποίησης. Επομένως, θα μπορούσε κανείς να πει, ότι η μέθοδος της ενεργοποίησης με CO₂ είναι αποτελεσματικότερη.
- Με τη μέθοδο της φυσικής ενεργοποίησης με CO₂ τα δείγματα που εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας ήταν τα εξής: TH4 (247,4 m²/g), TH8 (202,2 m²/g) και ΠΠ2 (184,8 m²/g).
- Τα δείγματα που παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο της χημικής ενεργοποίησης με KOH ήταν τα εξής: TH4 (224,6 m²/g), TH1 (205,1 m²/g) και MT1 (204,2 m²/g).

- Η περιοχή δειγματοληψίας που «έδωσε» τα δείγματα με τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας ήταν η Θεσσαλία (δείγματα TH1, TH4, TH8).
- Η ροφημένη ποσότητα διοξειδίου του θείου πάνω στα ενεργοποιημένα δείγματα λιγνίτη είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Με την αύξηση, δηλαδή, της θερμοκρασίας μειώνεται η ροφημένη ποσότητα SO₂. Έτσι, συμπεραίνεται ότι το SO₂ ροφάται φυσικώς από τον ενεργό άνθρακα.
- Τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν χημικώς με KOH εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα ρόφησης SO₂, συγκρινόμενα με τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν φυσικώς.
- Από τα χημικώς ενεργοποιημένα δείγματα, τη μεγαλύτερη τιμή ροφημένης ποσότητας είχε το δείγμα MT8 ($23.5 \text{ mol} \cdot 10^{-5} / \text{g}$ ή 5,3 ml/g), ενώ από τα φυσικώς ενεργοποιημένα δείγματα ξεχώρισε το δείγμα TH8 ($17,8 \text{ mol} \cdot 10^{-5} / \text{g}$ ή 4 ml/g).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Κωδικοί δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και περιοχή προέλευσής τους

A/A	Δείγμα	Περιοχή
1	ΚΠ2	Πλακιάς - Κρήτη
2	ΚΠ3	Πλακιάς - Κρήτη
3	ΚΠ4	Πλακιάς - Κρήτη
4	ΚΠ5	Πλακιάς - Κρήτη
5	ΤΗ1	Ξυνιάδα - Θεσσαλία
6	ΤΗ4	Αλμυρός - Θεσσαλία
7	ΤΗ8	Δομένικο - Θεσσαλία
8	ΜΤ1	Δράμα - Μακεδονία
9	ΜΤ4	Σάππες - Θράκη
10	ΜΤ8	Ορεστιάδα - Θράκη
11	Ι2	Ιωάννινα - Ήπειρος
12	ΠΠ2	Πελλάρες - Πελοπόννησος

Πίνακας 2: Τιμές ειδικής επιφάνειας BET των δειγμάτων πριν και μετά την ενεργοποίηση

A/A	Δείγμα	Περιοχή	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)		
			ΑΡΧΙΚΑ	Φυσική ενεργ/ση με CO ₂	Χημική ενεργ/ση με KOH
1	ΚΠ2	Πλακιάς	5,2	144,3	112,4
2	ΚΠ3	Πλακιάς	8,6	82,5	114,8
3	ΚΠ4	Πλακιάς	10,8	50,1	90,9
4	ΚΠ5	Πλακιάς	5,7	125,1	85,6
5	ΤΗ1	Ξυνιάδα	3,1	158,5	205,1
6	ΤΗ4	Αλμυρός	4,3	247,4	224,6
7	ΤΗ8	Δομένικο	5,0	202,2	173,0
8	ΜΤ1	Δράμα	3,0	140,9	204,2
9	ΜΤ4	Σάππες	6,8	155,1	148,7
10	ΜΤ8	Ορεστιάδα	23,8	88,6	161,7
11	Ι2	Ιωάννινα	4,3	164,1	197,0
12	ΠΠ2	Πελλάνα	3,4	184,8	64,3

Πίνακας 3: Τιμές ειδικής επιφάνειας αρχικών και ενεργοποιημένων δειγμάτων

		Ειδική επιφάνεια (m ² /g)		
A/A	Δείγμα	Αρχικό δείγμα	Φυσική Ενεργοποίηση με CO ₂	Χημική Ενεργοποίηση με KOH
1	ΚΠ2	5,2	144,3	112,4
2	ΚΠ3	8,6	82,5	114,8
3	ΚΠ4	10,8	50,1	90,9
4	ΚΠ5	5,7	125,1	85,6
5	ΤΗ1	3,1	158,5	205,1
6	ΤΗ4	4,3	247,4	224,6
7	ΤΗ8	5,0	202,2	173,0
8	ΜΤ1	3,0	140,9	204,2
9	ΜΤ4	6,8	155,1	148,7
10	ΜΤ8	23,8	88,6	161,7
11	Ι2	4,3	164,1	197,0
12	ΠΠ2	3,4	184,8	64,3

Πίνακας 4: Προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη

A/A	ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΦΡΑ %	ΠΤΗΤΙΚΑ %	ΜΟΝΙΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ C%
1	ΚΠ2	52,8	54,22	45,78
2	ΚΠ3	72,0	61,72	38,28
3	ΚΠ4	83,2	81,11	18,89
4	ΚΠ5	30,1	52,25	47,72
5	ΤΗ1	47,6	66,03	33,97
6	ΤΗ4	24,4	55,42	44,58
7	ΤΗ8	38,1	57,32	42,68
8	ΜΤ1	52,5	64,42	35,58
9	ΜΤ4	52,8	53,18	46,52
10	ΜΤ8	64,6	61,91	38,90
11	Ι2	51,5	76,79	23,21
12	ΠΠ2	36,1	62,01	37,99

Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων λιγνίτη

A/A	ΔΕΙΓΜΑ	C %	H %	O %	N %	S %
1	ΚΠ2	60,29	4,76	22,08	0,94	11,89
2	ΚΠ3	52,10	4,63	26,33	1,18	15,76
3	ΚΠ4	41,64	5,35	32,76	1,24	19,01
4	ΚΠ5	66,63	5,01	20,93	0,94	6,94
5	ΤΗ1	55,74	5,64	33,76	2,66	2,20
6	ΤΗ4	65,44	4,73	24,02	1,36	4,45
7	ΤΗ8	64,44	5,68	25,04	1,39	2,98
8	ΜΤ1	58,29	5,45	29,03	2,13	5,10
9	ΜΤ4	52,60	5,19	26,44	0,86	14,90
10	ΜΤ8	56,52	6,41	29,31	0,69	7,07
11	Ι2	57,47	3,71	30,10	3,71	6,48
12	ΠΠ2	59,64	4,18	28,57	1,51	6,08

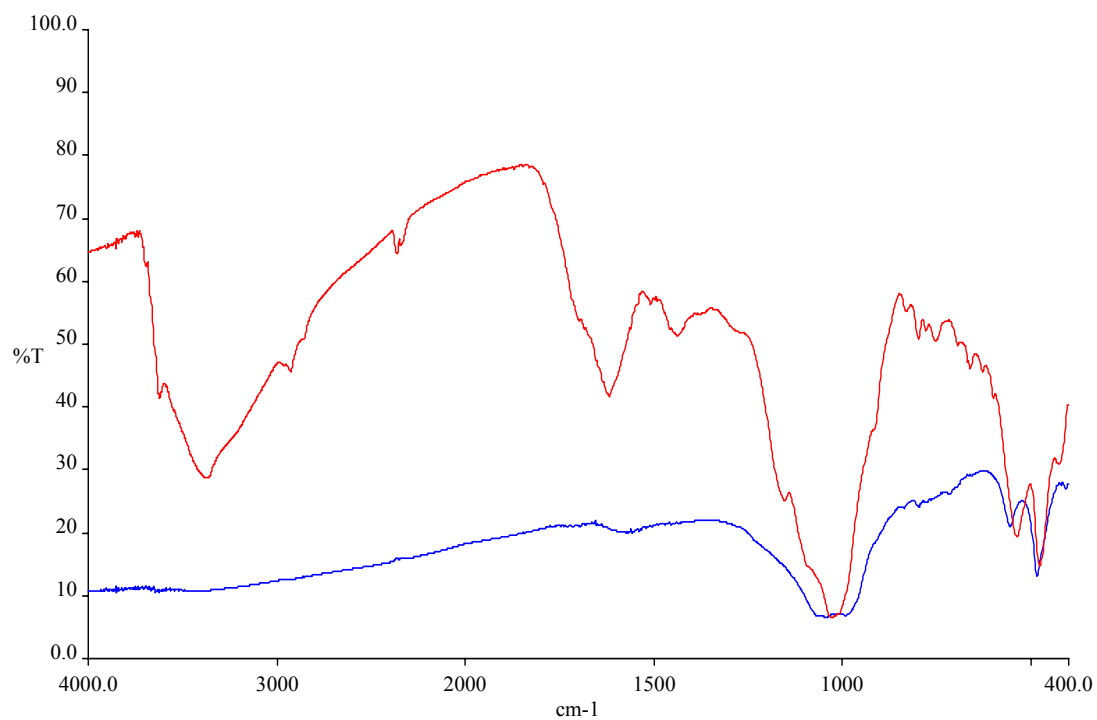
Πίνακας 6: Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων που ενεργοποιήθηκαν με CO₂ (Φυσική ενεργοποίηση)

A/A	ΔΕΙΓΜΑ	ΤΕΦΡΑ %	ΠΗΤΤΙΚΑ %	ΜΟΝΙΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ C %
1	ΚΠ2	68,5	18,41	81,59
2	ΚΠ3	32,5	10,22	89,78
3	ΚΠ4	86,4	51,40	48,60
4	ΚΠ5	54,2	20,09	79,91
5	ΤΗ1	68,8	38,14	61,86
6	ΤΗ4	39,1	30,38	69,62
7	ΤΗ8	57,0	21,40	78,60
8	ΜΤ1	73,9	58,24	41,76
9	ΜΤ4	66,2	31,95	68,05
10	ΜΤ8	79,5	34,63	65,37
11	Ι2	76,0	58,33	41,67
12	ΠΠ2	56,6	31,34	68,66

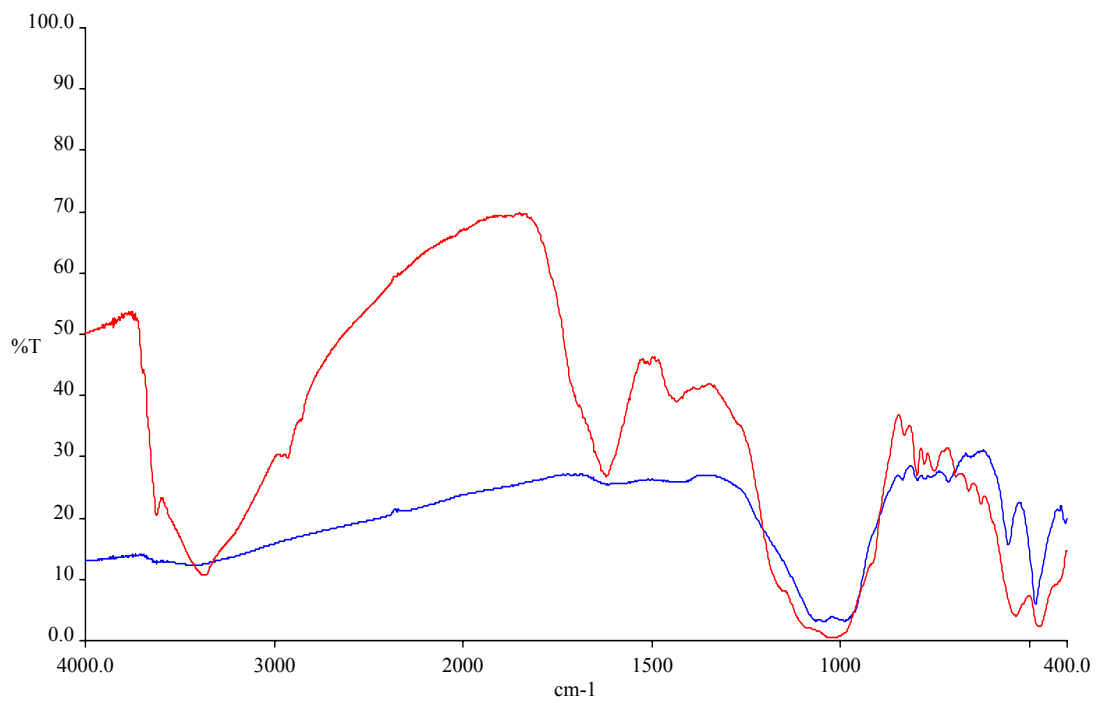
Πίνακας 7: Τιμές ροφημένης ποσότητας των δειγμάτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Στη στήλη των δειγμάτων, εντός παρενθέσεως φαίνεται ο χημικός παράγοντας που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση.

ΔΕΙΓΜΑ	Ρόφηση SO ₂ (ml/gr)			Ρόφηση SO ₂ (mol*10 ⁻⁵ /gr)		
	60 °C	100 °C	140 °C	60 °C	100 °C	140 °C
ΤΗ8(ΚΟΗ)	3,7	2,5	2,0	16,3	11,0	8,8
ΤΗ8(СО2)	4,0	1,9	0,98	17,8	8,6	4,4
ΜΤ8(ΚΟΗ)	5,3	1,9	0,7	23,5	8,5	3,1
ΜΤ8(СО2)	1,1	0,7	0,3	5,1	2,9	1,1
ΚΠ4(ΚΟΗ)	1,1	0,4	0,2	5,1	2,0	1,1
ΚΠ4(СО2)	0,6	0,1	0,044	2,7	0,4	0,19

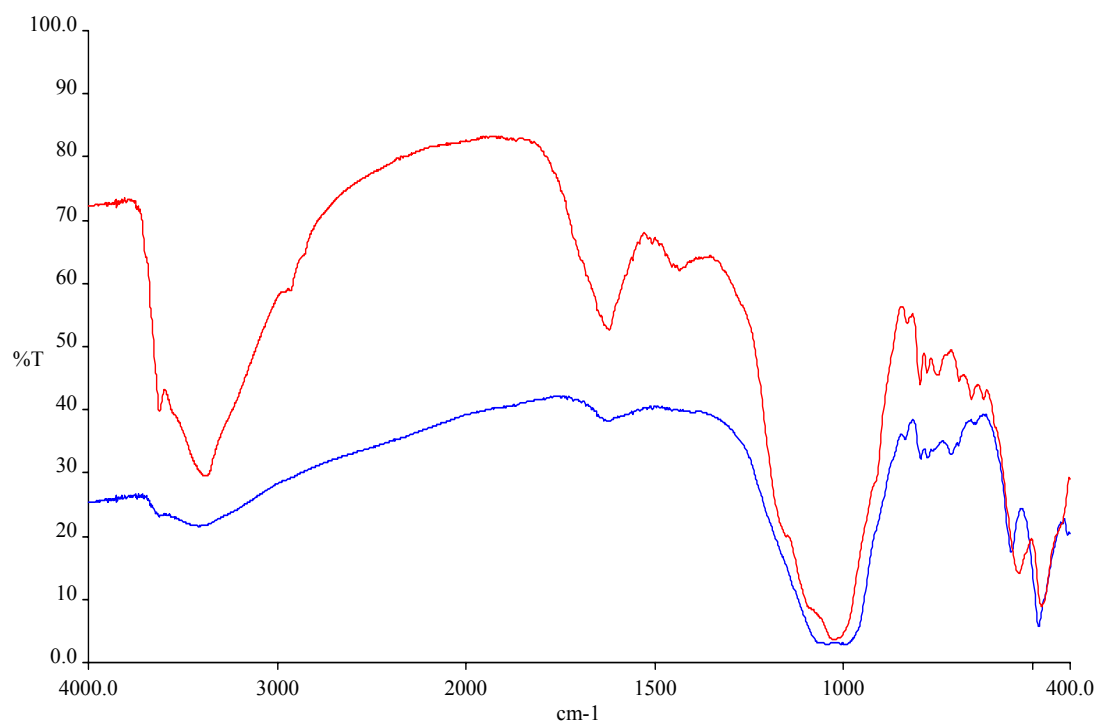
Φάσματα υπερύθρου αρχικών και ενεργοποιημένων με ΚΟΗ δειγμάτων



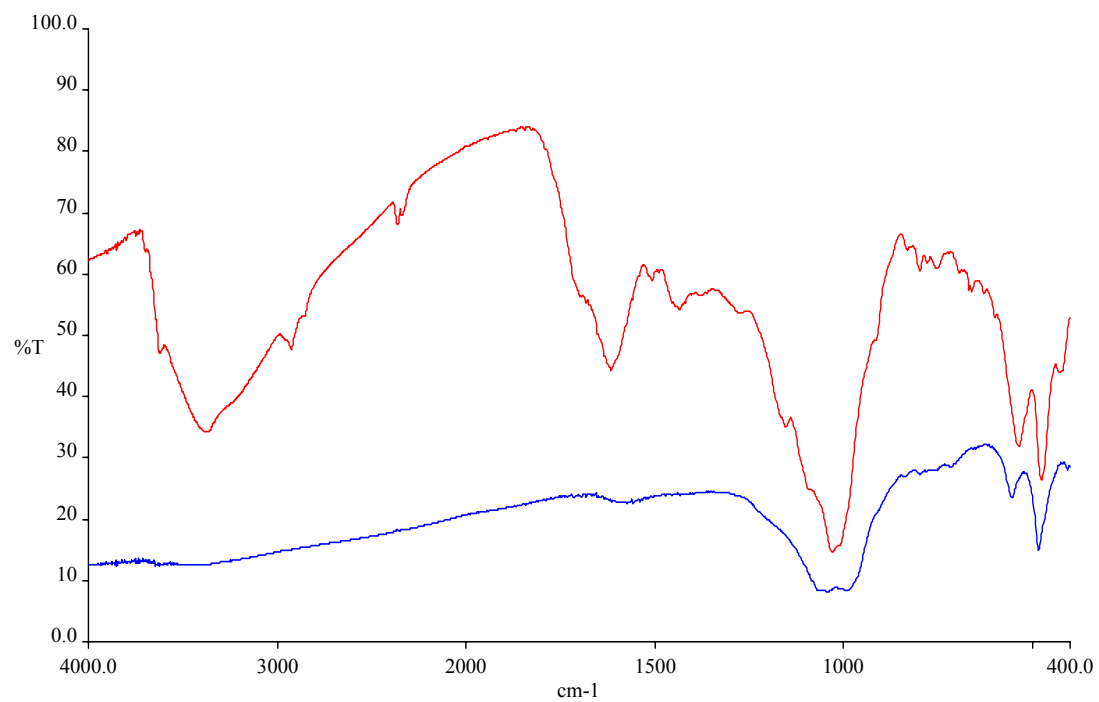
Φάσμα 1: Δείγμα ΚΠ2 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με ΚΟΗ)



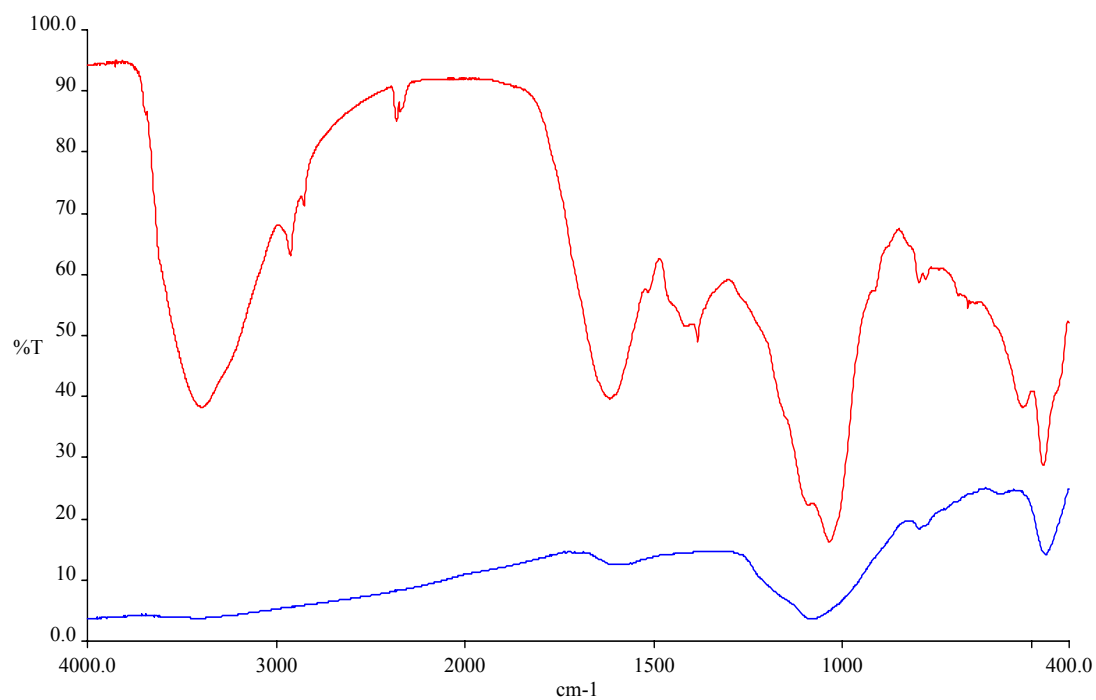
Φάσμα 2: Δείγμα ΚΠ3 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με ΚΟΗ)



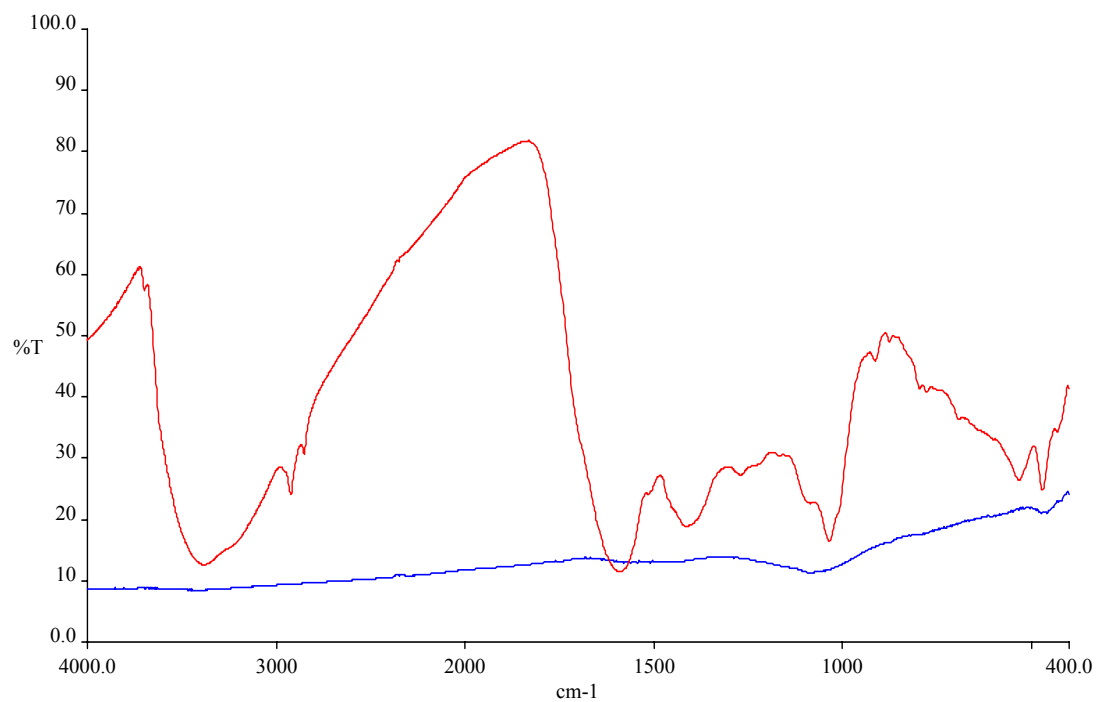
Φάσμα 3: Δείγμα ΚΠ4 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με ΚΟΗ)



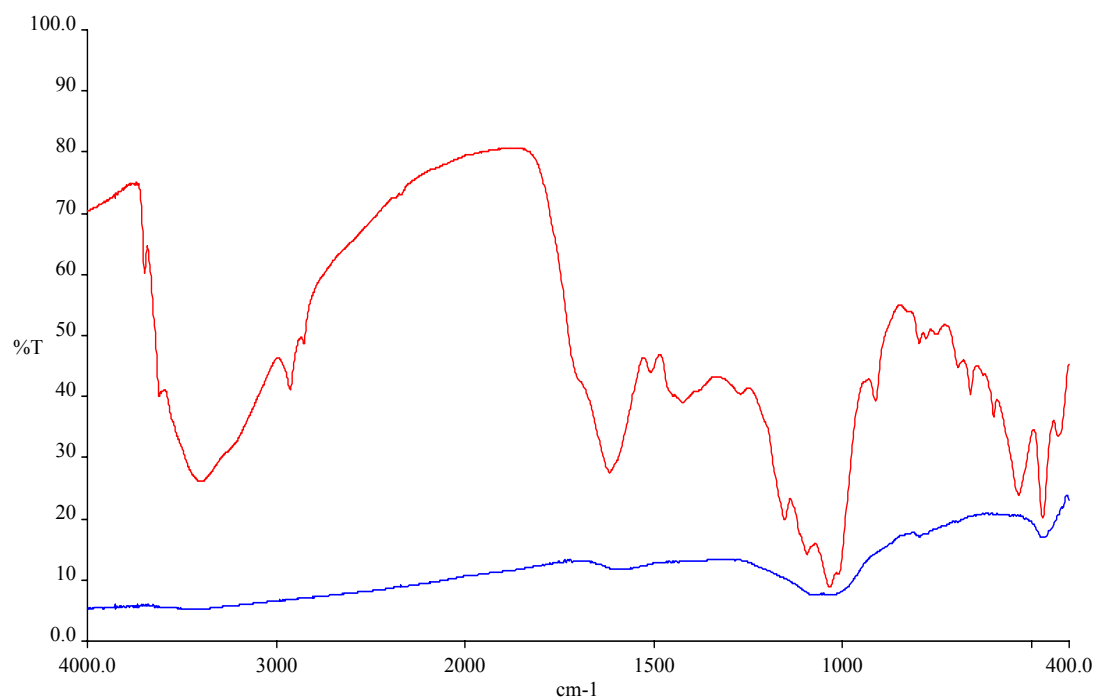
Φάσμα 4: Δείγμα ΚΠ5 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με ΚΟΗ)



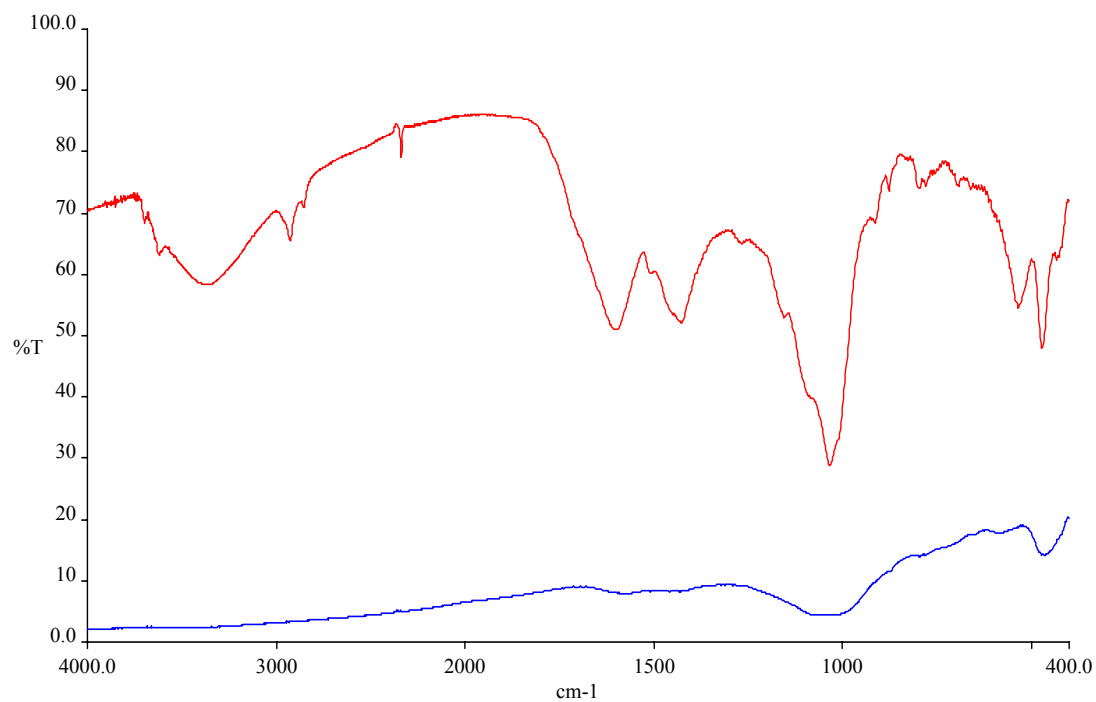
Φάσμα 5: Δείγμα TH1 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)



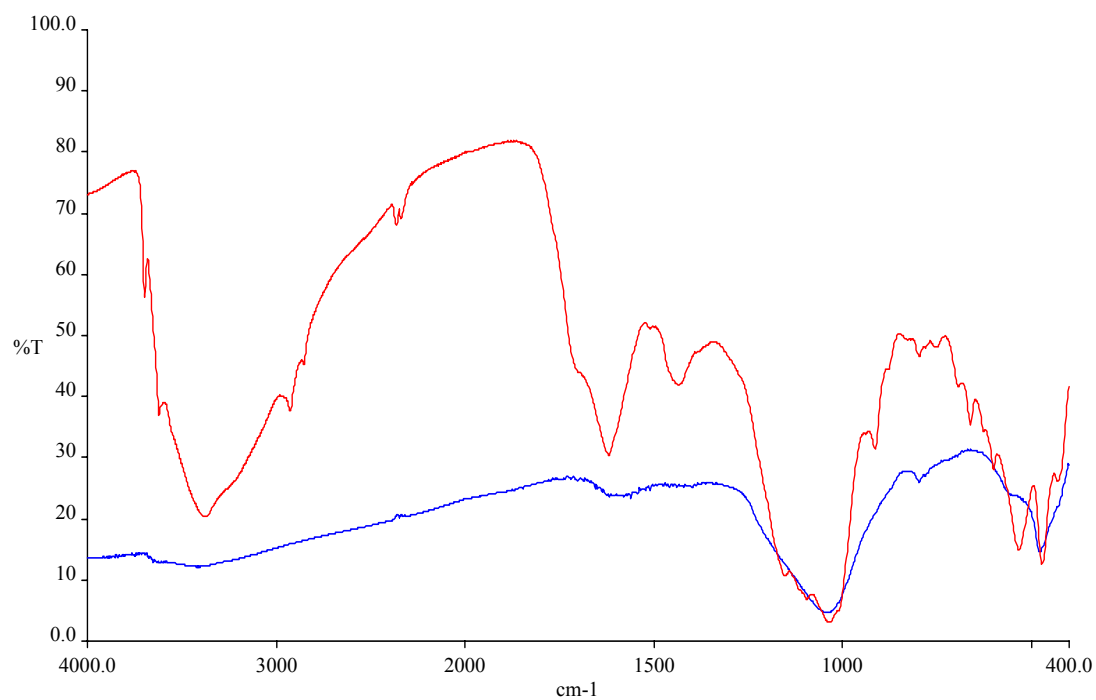
Φάσμα 6: Δείγμα TH4 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)



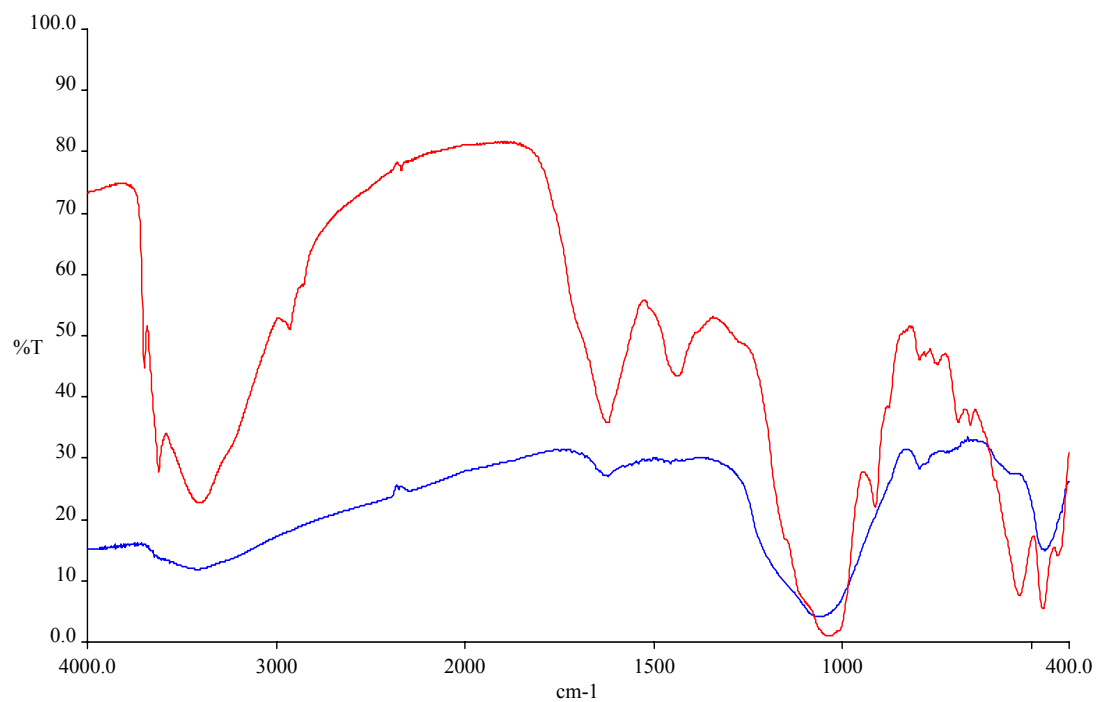
Φάσμα 7: Δείγμα TH8 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)



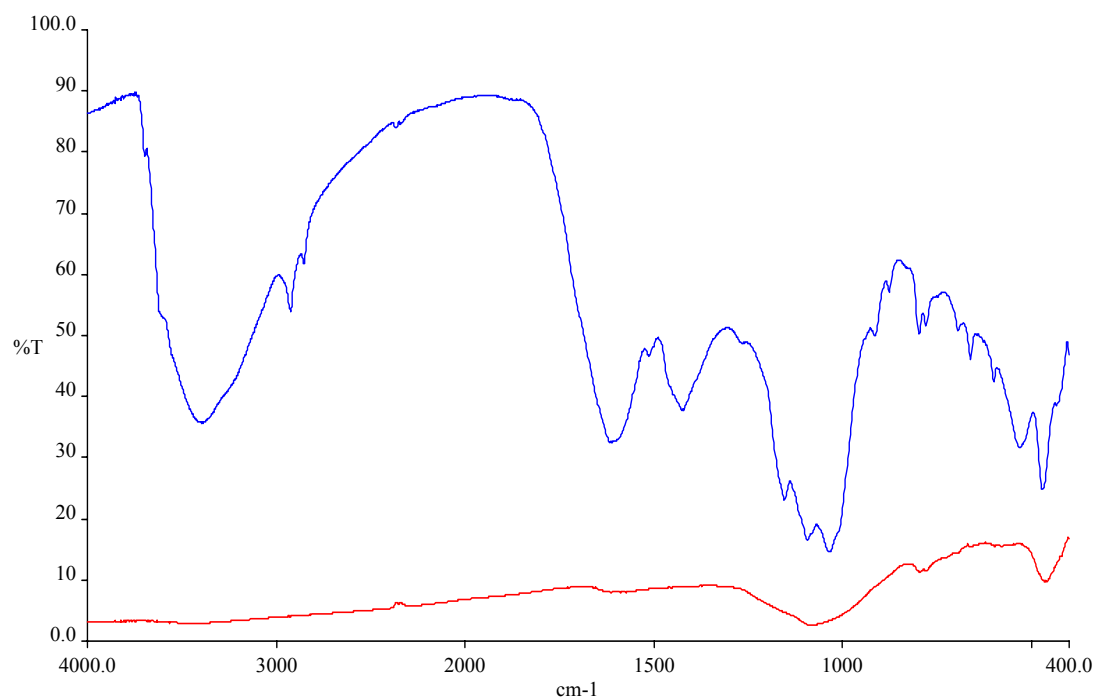
Φάσμα 8: Δείγμα MT1 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)



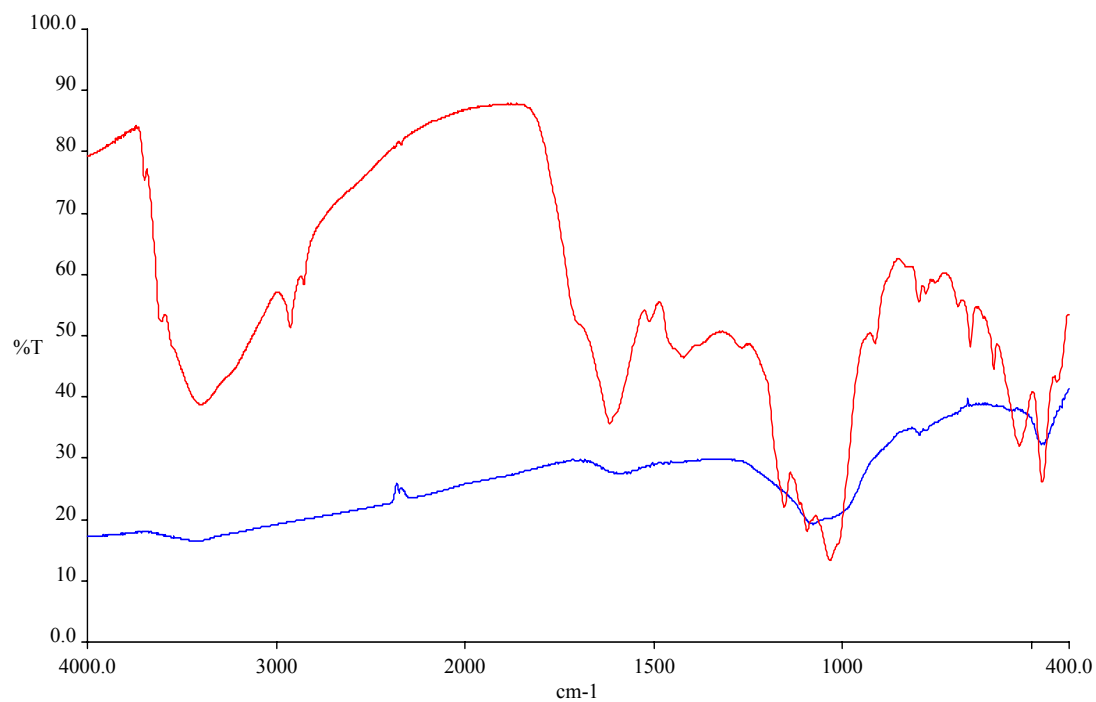
Φάσμα 9: Δείγμα MT4 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)



Φάσμα 10: Δείγμα MT8 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)

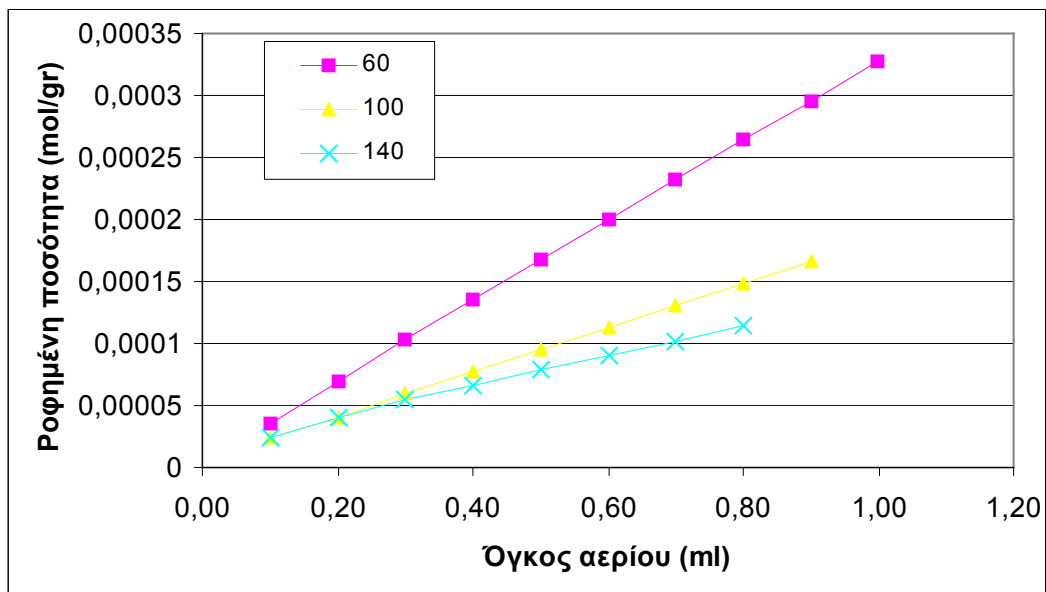


Φάσμα 11: Δείγμα Ι2 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)

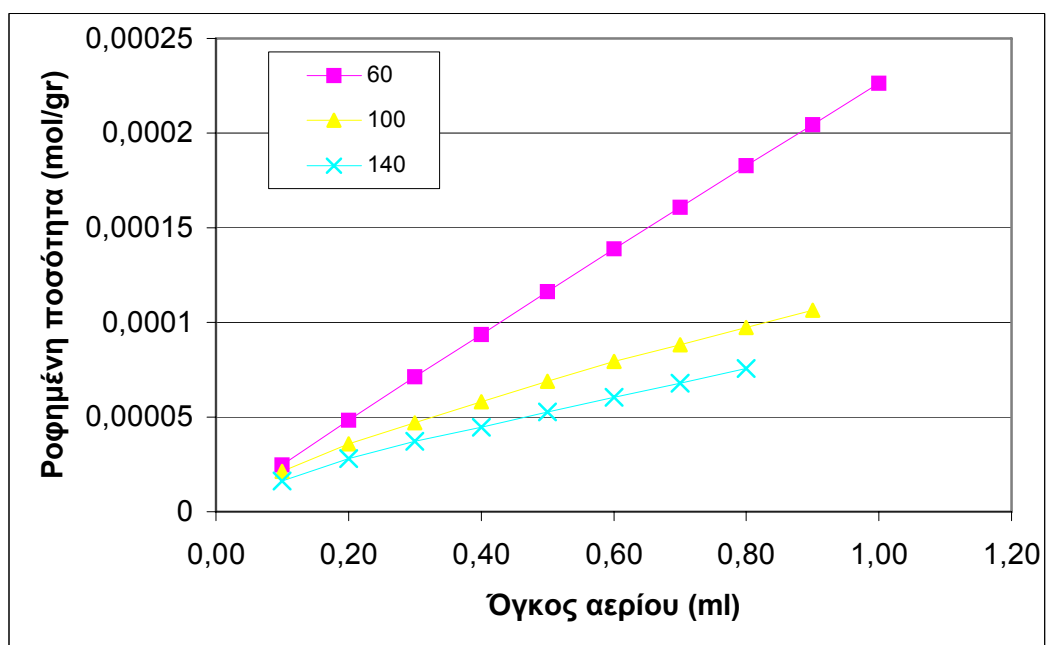


Φάσμα 12: Δείγμα ΠΠ2 (αρχικό δείγμα, δείγμα ενεργοποιημένο με KOH)

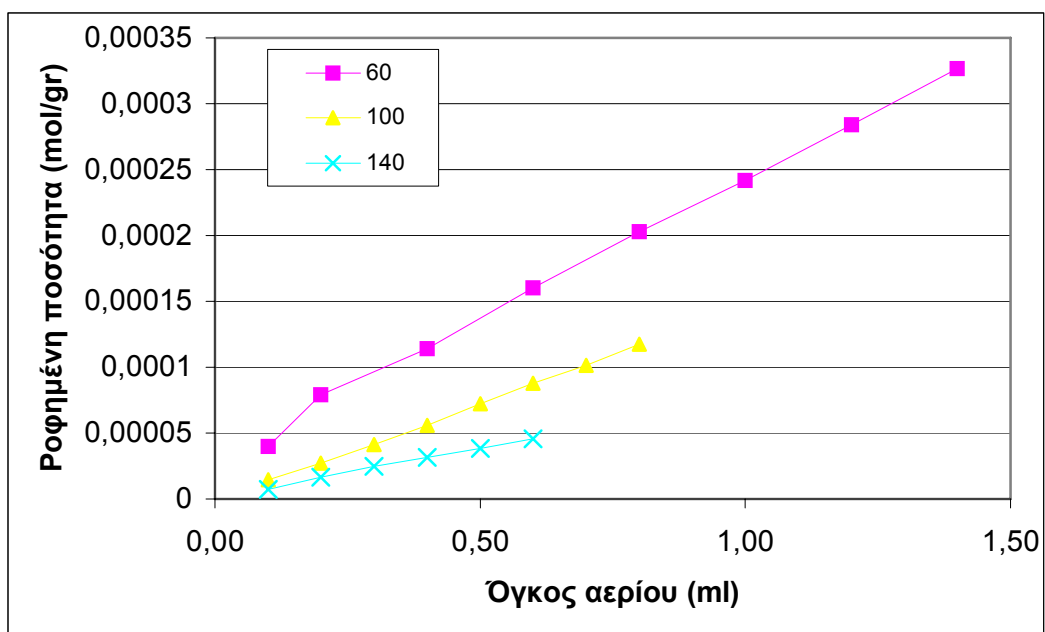
Ισοθερμες ρόφησης



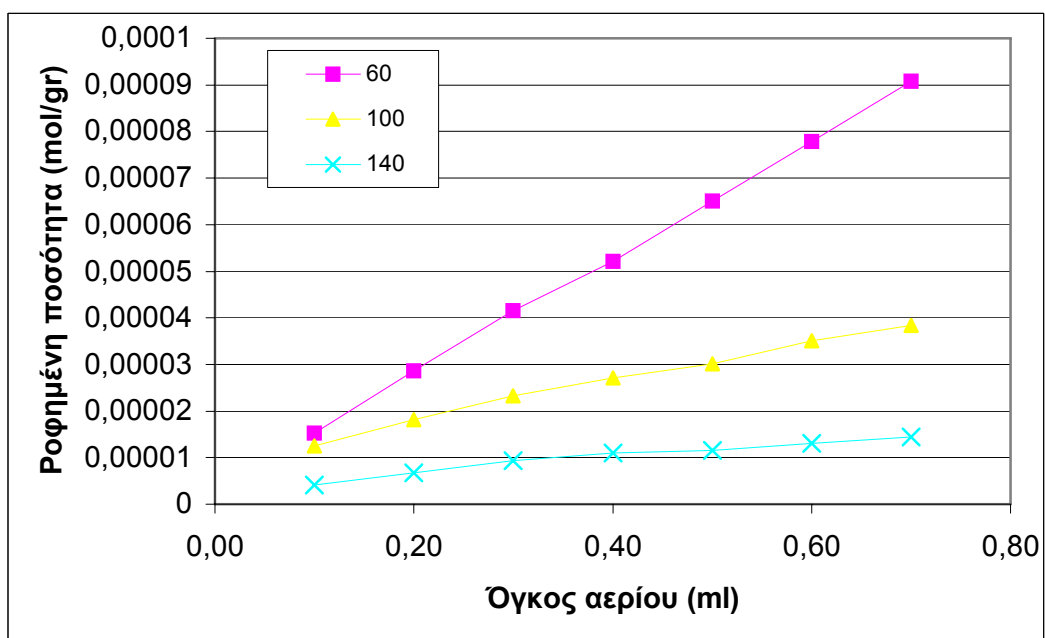
Διάγραμμα 1: Ισόθερμη ρόφησης SO_2 του δείγματος TH8 ενεργοποιημένο με KOH



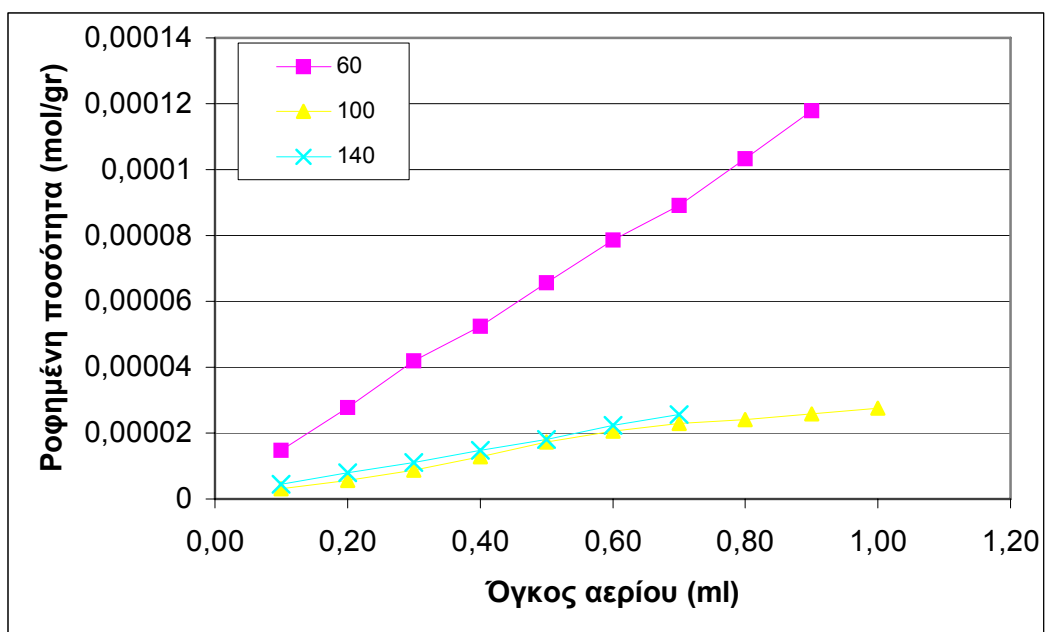
Διάγραμμα 2: Ισόθερμη ρόφησης SO_2 του δείγματος TH8 ενεργοποιημένο με CO_2



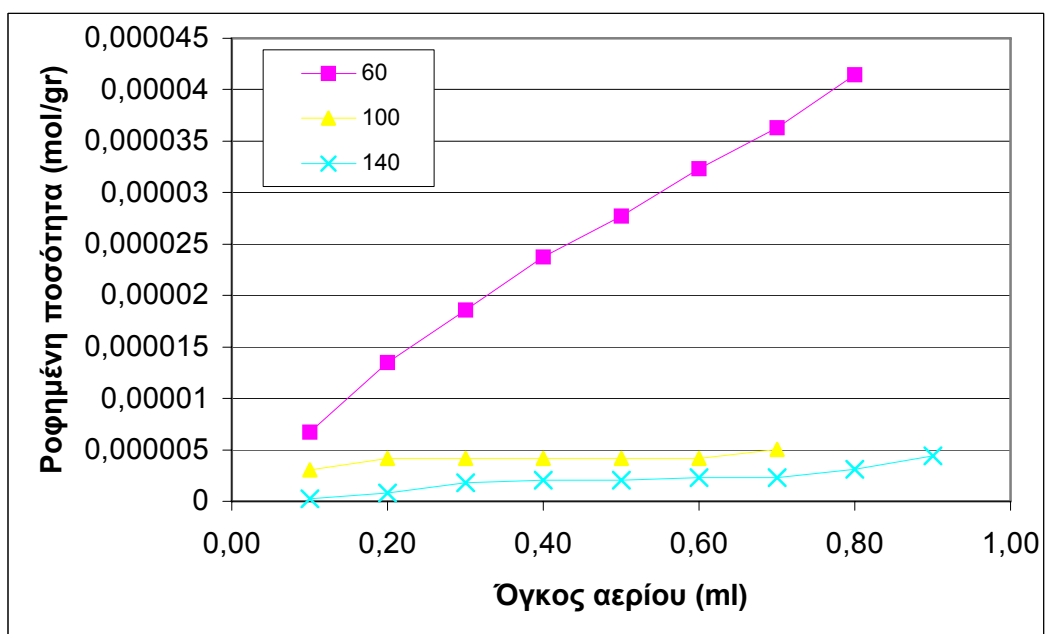
Διάγραμμα 3: Ισόθερμη ρόφησης SO_2 του δείγματος MT8 ενεργοποιημένο με KOH



Διάγραμμα 4: Ισόθερμη ρόφησης SO_2 του δείγματος MT8 ενεργοποιημένο με CO_2



Διάγραμμα 5: Ισόθερμη ρόφησης SO_2 του δείγματος ΚΠ4 ενεργοποιημένο με ΚΟΗ



Διάγραμμα 6: Ισόθερμη ρόφησης SO_2 του δείγματος ΚΠ4 ενεργοποιημένο με CO_2

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΠΗΓΕΣ

- ¹ Κ. Παπανικολάου, “Κοιτασματολογία ενεργειακών πόρων”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2004
- ² Δ. Βάμβουκα, “Εξευγενισμός Γαιανθράκων”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2002
- ³ en.wikipedia.org
- ⁴ Μπότος Δ., “Χρήση ελληνικών λιγνιτών για την επεξεργασία αποβλήτων”, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2004
- ⁵ G. Finqueneiel, T. Zimny, D. Vogt, J.V. Weber, 1998, “Feasibility of the preparation of effective cheap adsorbents from lignites in rotary kiln”,
- ⁶ Γεντεκάκης Ι., “Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά 2002
- ⁷ Πασαδάκης Ν., “Τεχνική φυσικών διεργασιών”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2007
- ⁸ Βαμβασάκης Ι., “Μελέτη ρόφησης ΒΤΕΧ και ΜtΒΕ σε διατομική γη”, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2007
- ⁹ J.A. Macia-Agullo, B.C. Moore, D.Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano, 2003, “Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs chemical activation”, pg 1367-1369
- ¹⁰ Φουντούλης Γ., “Ποιοτική μελέτη για τη δυνατότητα χρήσης ελληνικών λιγνιτών ως προσροφητικών μέσων σε προσομειωμένο αστικό λύμα”, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2006
- ¹¹ T. Kawano, M. Kubota, M.S. Onyango, F. Watanabe, H. Matsuda, 2007, “Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump”, pg 865-866
- ¹² G.G. Stavropoulos, 2004, “Precursor materials suitability for super activated carbons production”, pg 1166-1169
- ¹³ S. Yang, H. Hu, G. Chen, 2001, “Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area”, pg 278-279

-
- ¹⁴ D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, 2000, "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite-Activation by KOH", pg 742-744
- ¹⁵ H. Fukuyama, S. Terai, 2007, "Preparing and characterizing the active carbon produced by steam and carbon dioxide as a heavy oil hydrocracking catalyst support", pg 382-383
- ¹⁶ G. Skodras, Th. Orfanoudaki, E. Kakaras, G.P. Sakellariopoulos, 2002, "Production of special activated carbon from lignite for environmental purposes", pg 76-77,80,83
- ¹⁷ P. Samaras, E. Diamadopoulos, G.P. Sakellariopoulos, 2001, "The effect of demineralization on lignite activation", pg 1182-1183
- ¹⁸ A. Ahmadpour, D. Do, 1995, "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation", pg 471-472, 478
- ¹⁹ P. Davini, 2000, "The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon".
- ²⁰ P. Davini, 1989, "Adsorption and desorption of SO₂ on active carbon: the effect of surface basic groups".
- ²¹ P. Davini, 1990, "Investigation on the adsorption and desorption of sulphur dioxide on active carbon in the temperature rate between 130 °C and 170 °C".
- ²² J.K. Lee, D.J. Juh, D. Park, S. Park, 1994, "Sulfur dioxide adsorption over activated lignite char prepared from fluidized bed pyrolysis", pg 4483-4486
- ²³ R. Pecsock, D. Shields, T. Cairns, I. McWilliam, "Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση", Απόδοση στα Ελληνικά: Σ. Βολιώτης, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980
- ²⁴ Σουρλίγκας Σ., "Πρόβλεψη ιδιοτήτων του ντήζελ με χημειομετρική επεξεργασία υπέρυθρων φασματοσκοπικών δεδομένων", Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2004
- ²⁵ Y. Guo, R.M. Bustin, 1998, "FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals", pg 31

²⁶ Δήμου Δ., “Εργαστηριακή παρασκευή ενεργοποιημένου λιγνίτη και αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητάς του σε αέριους ρύπους”, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2006

²⁷ A.L. Cheng, W.L. Huang, 2004, “Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter”, pg 413-423

²⁸ P. Davini, 2002, “Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash”, pg 1973-1976

²⁹ B. Rubio, M.T. Izquierdo, A.M. Mastral, 1998, “Influence of low-rank coal char properties on their SO₂ removal capacity from flue gases. 2. Activated chars”, pg 263-266